



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Dotierung von nanoskaligen Zinn-Clustern: Molekularstrahlexperimente und Dichtefunktionaltheorie

Gleditzsch, Martin

(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012141>

Lizenz:



CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 07 Department of Chemistry

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12141>

Dotierung von nanoskaligen Zinn-Clustern: Molekularstrahlexperimente und Dichtefunktionaltheorie



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt**

Zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation
von
Martin Gleditzsch

Erstgutachter: Prof. Dr. Rolf Schäfer
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Vera Krewald

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung: 29.04.2020
Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2020

Martin Gleditsch: Dotierung von nanoskaligen Zinn-Clustern: Molekularstrahlexperimente und Dichtefunktionaltheorie

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-121416

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2020

Veröffentlicht unter CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/>

Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wird experimentell und theoretisch untersucht, welchen Einfluss die Dotierung auf das physikalisch-chemische Verhalten von kleinsten Zinn-Clustern hat. Von experimenteller Seite erfolgt dies über elektrische Ablenkmessungen an neutralen, isolierten Teilchen in der Gasphase eines Molekularstrahls. Während die Messdaten unmittelbar qualitativ ausgewertet werden können, ermöglicht ein kombinierter Ansatz aus Theorie und Experiment auch eine quantitative Analyse. Hierfür werden die Strukturen der Cluster mit Hilfe eines statistischen Algorithmus global optimiert und anschließend durch detaillierte quantenchemische Rechnungen nachoptimiert. Für die gefundenen Strukturkandidaten kann die Rotationsdynamik im elektrischen Feld simuliert werden. Durch Vergleich mit den experimentellen Daten kann dann eine Strukturdiskriminierung vorgenommen werden. Durch diesen kombinierten Ansatz wird neben der Strukturaufklärung auch ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur über Ladungsverteilung, Spindichte und Molekülorbital-Analyse erreicht. Für die Berechnung der Partiaalladungen und Spindichten wurden verschiedene Methoden auf ihre Eignung getestet. Es wurde weiterhin ein einfaches Modell adaptiert, um die thermische Anregung der Cluster quantitativ zu erfassen.

Für eine n-Dotierung von Zinn wird Phosphor in das Gerüst des Clusters eingebaut. Dabei ist die Auswirkung des Fremdatoms auf die geometrische Struktur vergleichbar mit einer negativen Überschussladung. Allerdings unterscheidet sich die elektronische Struktur drastisch von den entsprechenden Zinncluster-Anionen, da die Ladungsverteilung aufgrund der Elektronenaffinität von Phosphor verzerrt wird und somit ausgeprägte Partiaalladungen sowie elektrische Dipolmomente entstehen. Die Dotierung mit dem stark elektronegativen Gold führt dagegen zu endohedralen Komplexen, deren geometrische Strukturen der Dotierung von Zinn mit mittleren Übergangsmetallen ähnelt. Allerdings unterscheidet sich auch hier die elektronische Struktur deutlich. So bewirkt die Dotierung mit Gold eine Umkehr der Ladungsverhältnisse in den endohedralen Komplexen, da ein partiell negativ geladenes Gold-Zentralatom ausgebildet wird. Außerdem dürfen bei Gold-dotierten Zinn-Clustern Spin-Bahn-Effekte nicht außer Acht gelassen werden. Der Vergleich mit Kupfer- und Mangan-dotierten Zinn-Clustern zeigt ein ähnliches Verhalten für das Münzmetall zu Gold. So belegt eine qualitative Analyse der Molekülorbitale (MOs), dass die Dotierung mit Münzmetallen die MOs mit deutlichem p-Charakter des Zinn-Gerüsts destabilisieren, während Grenzorbitale mit ausgeprägtem s- und d-Charakter des Münzmetalls stark stabilisiert werden, wodurch ein Elektronentransfer zum Zentralatom erleichtert wird. Die Dotierung von Zinn mit Münzmetallen führt daher zu einer negativen Partiaalladung auf dem zentralen Kupfer- oder Gold-Atom. Die quantitativen Ladungsverhältnisse lassen sich dabei nicht auf die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Dotieratome zurückführen, sondern erfordern quantenmechanisch berechnete Werte für die Spindichten und Partiaalladungen. Damit können auch die Unterschiede in den elektrischen Dipolmomenten bei den verschiedenen dotierten Clustern erklärt werden. Die Dotierung mit Gadolinium führt ab 14 Zinn-Atomen zu stabilen endohedralen Käfigstrukturen, wobei das im Zentrum sitzende Seltene-Erden-Atom seine f-Elektronen vollständig zu behalten scheint. Die Wechselwirkung mit dem Zinn-Käfig erfolgt über d-Orbitale, was ähnlich zur Dotierung mit Übergangsmetallen ist. Auch Vorhersagen zur p-Dotierung unterstützten dies, da das Aussehen der MOs bei Gallium-Dotierung stark an die Münzmetall-Dotierung erinnert. Während sich Käfigstrukturen mit vergleichbarer Geometrie durch eine Vielzahl verschiedener Dotierungsatome erzeugen lassen, hängen ihre elektronischen Eigenschaften und ihre Stabilität empfindlich von der Elektronenkonfiguration des Dotierungsatom und dessen Wechselwirkung mit dem Zinn-Käfig ab.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Experimenteller Aufbau	8
2.1	Bedingungen in der Clusterquelle	10
2.2	Shutter	11
2.3	Ablenkeinheit	12
2.4	Detektorsystem	15
3	Theoretische Grundlagen der elektrischen Ablenkmesung	16
3.1	Das Strahlprofil	19
3.2	Modell des starren Rotators im elektrischem Feld	20
3.2.1	Quasi-sphärischer Rotator bei schwacher Feld-Wechselwirkung	21
3.2.2	Stark-symmetrischer Rotator bei schwacher Feld-Wechselwirkung	24
3.2.3	Modell des starren sphärischen und symmetrischen Rotators bei stärkerer Feld-Wechselwirkung	24
3.3	Allgemeine Beschreibung der Rotationsbewegung von Kreiseln im elektrischem Feld .	25
3.4	Thermische Anregung in Clustern	28
4	Quantenchemische Beschreibung dotierter Zinn-Cluster	30
4.1	Die quantenchemische Beschreibung des Systems	30
4.2	Dichtefunktionaltheorie	32
4.3	Globale Optimierung	35
4.4	Elektronische Struktur von dotierten Zinn-Clustern	37
4.4.1	Basisfunktionen	37
4.4.2	Partialladungen	40
4.4.3	Spindichte	45
4.5	Relativistische Effekte	47
5	Ergebnisse und Diskussion	49
6	Ausblick	84

1 Einleitung

Die Erforschung von Clustern hat sich in den letzten Jahrzehnten durch neue Entdeckungen, Verbesserung existierender experimenteller Methoden und genauer werdenden theoretischen Vorhersagen rasant entwickelt.¹ Bei Clustern handelt es sich um Ansammlungen einiger weniger bis zu wenigen tausend Atomen oder Molekülen.² Sie decken damit den nanoskaligen Größenbereich ab, der das Bindeglied zwischen isolierten Atomen und Festkörpern darstellt.¹ Ihre Eigenschaften können sich drastisch von größeren Nanopartikeln und Festkörpern unterscheiden. Dies ist auf den großen Anteil ungesättigter Oberflächenatome und diskrete Energiezustände zurückzuführen, wodurch ihre Eigenschaften empfindlich sowohl von ihrer Zusammensetzung als auch der Anordnung der enthaltenen Atome abhängen.^{3,4} Isolierte Cluster in der Gasphase stellen daher ausgezeichnete Modellsysteme dar, an denen sich die Entwicklung einer Vielzahl von physikalisch-chemischen Eigenschaften ungestört von äußeren Einflüssen, wie Lösungsmittel bzw. Liganden, untersuchen lassen. Allerdings können sie aufgrund ihrer geringen Größe und Reaktivität experimentell schwer zugänglich sein. So können sie empfindlich auf ihre chemische Umgebung reagieren, zur Koaleszenz neigen oder ihre Struktur beim Auftragen auf einen Träger verändern.⁵ Entsprechend ist es auch meist schwierig, sie in größeren Mengen herzustellen. Aus diesem Grund bietet es sich an, Cluster isoliert im Hochvakuum zu untersuchen. Während größere Nanopartikel meist mit empirischen Modellpotentialen^{6,7} beschrieben werden können, ist für die kleineren Cluster^{8,9} eine explizite quantenchemische Beschreibung notwendig. Abhängig von der elementaren Zusammensetzung und Größe muss der Einfluss von Elektronenkorrelation und relativistischen Effekten unterschiedlich detailliert berücksichtigt werden, wodurch eine ausreichend genaue theoretische Vorhersage für die Strukturaufklärung nicht immer möglich ist.

In den Anfängen der Cluster-Forschung waren vereinfachte Modellannahmen für die Vorhersage der Struktur, Stabilität und den damit verbundenen Eigenschaften von zentraler Bedeutung,¹⁰ da quantenchemische Rechnungen auf Grund des hohen Rechenaufwandes nicht mit ausreichender Genauigkeit realisierbar waren. Während bereits frühe Arbeiten von Knight *et al.*¹¹ die Bedeutung der elektronischen Struktur über den elektronischen Schalenabschluss für die Stabilität von Clustern belegten, zeigten auch Studien an Aluminium-Clustern¹² den Einfluss der elektronischen Struktur auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Clustern. So können bestimmte Cluster die Eigenschaften anderer elementarer Atome nachahmen, wenn diese Parallelen in der elektronischen Struktur aufweisen. Dies wurde als eine Erweiterung des Periodensystems der Elemente auf drei Dimensionen¹³ interpretiert und führte zum Konzept des „Superatoms“, bei dem sich ein Cluster physikalisch-chemisch wie ein einzelnes Atom verhält.^{1,14,15} Daraufhin wurde versucht, die Eigenschaft verschiedener atomarer Elemente nachzubilden. Ein Beispiel hierfür ist die Elektronenaffinität der Halogene, die in Form der „Super-“ und „Hyperhalogenen“ nachgeahmt wurde.¹⁶⁻¹⁹ Die Clusterforschung wurde ebenfalls durch die Entdeckung der Fullerene,²⁰ stabile dreidimensionale Kohlenstoff-Cluster und die anschließenden Versuche, ihre neuartigen Eigenschaften durch Dotierung zu modifizieren, weiter vorangetrieben.^{21,22} In einigen wenigen Fällen ist es sogar möglich, die resultierenden Cluster in größeren Mengen zu produzieren und makroskopisch zusammenzusetzen,²³ wodurch sich eine neue Klasse an Cluster-zusammengesetzten Materialien (*Cluster Assembled Materials*, CAM) ergab.^{14,24-27} Diese können beim Zusammenbau ihre Eigenschaften beibehalten und sich dabei im Verhalten deutlich von ihren atomaren Bestandteilen unterscheiden.^{14,26-28}

Andere Tetrel-Cluster sind ebenfalls vielversprechende Kandidaten für mögliche stabile Materialbausteine.²⁹ Während Silizium und Germanium aufgrund ihrer Verbindung zur Halbleiterforschung

bereits länger detailliert untersucht werden,^{30–40} gelangten die schwereren Homologe Zinn und Blei erst vor wenigen Jahrzehnten in das Interesse der Forschung. Ihr Wachstumsverhalten wurde zunächst ähnlich zu Silizium- und Germanium-Clustern angenommen.^{41,42} Allerdings zeigten Schmelzpunkte von Zinn-Clustern deutliche Anomalien.^{43–47} Darauf folgte die Beobachtung, dass auch sie leere, dotierbare Käfigstrukturen analog zu Fullerenen bilden können.⁴⁸ Insbesondere die Cluster Sn_{12}^{2-} („Stannasphäre“) ⁴⁹ und Pb_{12}^{2-} („Plumbasphäre“) ⁵⁰ werden als anorganische Analoga zu den Fullerenen gesehen, da sie ebenfalls eine erhöhte Stabilität durch die Ausbildung von sphärischen π -Bindungen^{26,49} und vergleichbare Käfiggrößen zu C_{60} besitzen. Die ähnlichen Bindungsverhältnisse zu C_{60} ermöglichen die Delokalisierung von Bindungselektronen und eine gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte über die gesamte Käfigoberfläche. Dies wird gelegentlich auch als sphärische Aromatizität bezeichnet.^{51–53} Eine nahezu sphärische Geometrie und möglichst delokalisierte Elektronen werden als Voraussetzung für die Ausbildung von superatomarem Verhalten angesehen.¹⁵ Bisher war es allerdings noch nicht möglich, diese Käfige in der Gasphase ohne Zentralatom zu isolieren. Die Fähigkeit, stabile Hohlräume auszubilden, macht Zinn-Cluster in der Gasphase zu interessanten Modellsystemen. Da solche Cluster sich in einem Größenbereich befinden, in dem jedes zusätzliche Atom einen enormen Einfluss auf die geometrische und elektronische Struktur haben kann, ist die Strukturaufklärung eine notwendige Voraussetzung für die weitere Erforschung von Clustern.

Bei der Strukturaufklärung von Clustern hat sich eine Kombination aus Experiment und Theorie als besonders effektiv erwiesen. Hierfür sollte die theoretisch zugängliche Eigenschaft des Clusters möglichst struktursensitiv und experimentell beobachtbar sein. Da Cluster experimentell i.d.R. nicht massenselektiv erzeugt werden können, erfolgt die experimentelle Untersuchung von Clustern in der Gasphase fast ausschließlich gekoppelt mit der Massenspektrometrie. Entsprechend ist die Untersuchung von neutralen Clustern aufwendiger. Bei der Ionen-Mobilitäts-Massenspektrometrie (IMS) werden die strukturelle Informationen von ionischen Clustern über ihre Stoßquerschnitte bestimmt.^{54,55} Experimentell wird die Geschwindigkeit der Cluster durch Zusammenstoß mit einem Trägergas reduziert und anschließend in einem elektrischem Feld gemessen.¹⁰ Ebenfalls lassen sich in kollisions-induzierten Dissoziationsexperimenten (CID) Fragment-Massenspektren abhängig von der Kollisionsenergie bestimmen, die eine struktursensitive Größe ist.^{54,56–58} Die Struktur von ionischen Clustern lässt sich ebenfalls über Beugungsexperimente am kollimierten Elektronenstrahl im TIED- (*Trapped Ion Electron Diffraction*)-Experiment erhalten.^{56,57,59} Auch Photoelektronenspektroskopie (PES)^{60,61} erlaubt i.d.R. nur die Untersuchung von ionischen Clustern, da für die gezielte Massenselektion eines Clusters vor der eigentlichen Messung erneut eine Nettoladung benötigt wird. Durch Bestrahlen eines Clusters mit einer Lichtquelle treten Photo-Elektronen mit einer definierten kinetischen Energie aus, wodurch die Bindungsenergie der Elektronen zugänglich werden. Durch einen Vergleich mit berechneten Absorptionsspektren ist eine Strukturbestimmung möglich. Photodissoziations-Spektroskopie (PD) hingegen erlaubt die Untersuchung von neutralen und ionischen Strukturen. Die Strukturinformation ist im Photodissoziationspektrum enthalten. Während ionische Cluster direkt gemessen werden können, müssen die neutralen von den ionischen Clustern vor der Detektion separiert werden. Anschließend müssen die neutralen Cluster für die Detektion ionisiert werden. Hier stellt ihre Ionisierungsenergie eine zusätzliche Beschränkung für das Studium der neutralen Teilchen dar. Der Vergleich der experimentellen Daten mit quantenchemisch simulierten Absorptionsspektren kann eine Strukturdiskriminierung ermöglichen. Zu den Varianten der PD gehören Infrarot-multiple- (IR-MPD)^{62–64}, Infrarot-Ultraviolett-Zweifarb-Ionisation- (IR-UV2CI)^{38,65–67} und UV/Vis-Photodissoziations-Spektroskopie.^{68,69}

Auch elektrische Ablenkexperimente haben sich in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen als zuverlässiges Werkzeug für die Strukturaufklärung neutraler Teilchen erwiesen.^{8,70–75} Da das elektrische Dipolmoment struktursensitiv ist und ein direktes Maß für die Ladungsverteilung und

die geometrischer Struktur darstellt,⁷⁶ lässt es sich quantenchemisch als Erwartungswert berechnen. Der prinzipielle Anwendungsbereich der Methode zur Strukturbestimmung erstreckt sich von schwach-gebundenen molekularen Komplexen bis hin zu größeren, dotierten Nanotröpfchen.^{76–78} Allerdings ist die Strukturdiskriminierung nur möglich, wenn die verschiedenen Strukturkandidaten unterschiedliche elektrische Dipolmomente besitzen. Dabei ist das Experiment in der Praxis durch das Ionisierungspotential und die Rigidität der Spezies im Experiment limitiert. Unter den genannten Bedingungen erlaubt die Simulation der Rotationsdynamik eine quantitative Strukturdiskriminierung.⁷⁹ Hierfür müssen allerdings zuvor Strukturkandidaten über eine globale Optimierung identifiziert werden. Der kombinierte Ansatz ermöglicht nicht nur den Zugang zu den dielektrischen Eigenschaften, sondern auch zur Schwingungsdynamik, wenn die Temperaturabhängigkeit betrachtet wird. Das dielektrische Verhalten ist dabei eng mit der elektronischen Struktur verknüpft, welche die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Cluster grundlegend bestimmt.

Frühere Ablenkexperimente an Zinn-Clustern umfassen die Dotierung mit Bismut, Mangan und Eisen.^{80–82} Die magnetischen Untersuchungen an Mangan-dotierten Zinnclustern ergaben, dass der Sn_{12}Mn -Cluster in Stern-Gerlach-Experimenten⁸³ superatomares Verhalten zeigt. Dabei liegt ein Mangan-Atom im Zentrum eines hoch-symmetrischen Sn_{12} -Ikosaeders vor, wodurch sich der Cluster im Schwingungsgrundzustand während des magnetischen Ablenkexperimentes wie ein Atom verhält. Der direkte Vergleich von Mangan und Eisen verdeutlicht, wie empfindlich die dotierten Zinn-Cluster auf unterschiedliche Dotierungsatome reagieren, da das zusätzliche d-Elektron des Eisens zu einer Jahn-Teller-Verzerrung des Zinn-Käfigs in Sn_{12}Fe führt und damit das superatomare Verhalten unterbindet. Da es in diesem Größenbereich allerdings nur wenige systematische experimentelle Studien an dotierten Zinn-Clustern gibt, ist der Effekt der Dotierung auf die Eigenschaften von Zinn-Clustern bisher nicht gut verstanden. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein wichtiger Grundstein für ein besseres Verständnis der Dotierung nanoskaliger Zinn-Clustern gelegt werden. Elektrische Ablenkexperimente werden angewandt, um den Einfluss verschiedener Dotierelemente auf die geometrische und elektronische Struktur kleinster Zinn-Cluster systematisch zu erfassen. Die experimentellen Daten werden dabei durch Dichtefunktionaltheorie und klassisch-numerische Trajektorie-Simulationen komplementiert. Dabei soll ausgearbeitet werden, wie sich eine negativ- und positiv-Dotierung auf Zinn-Cluster auswirkt. Dies ist für die Halbleiter-Technik interessant, da reine Zinn-Cluster ähnliche Struktur motive wie Silizium-Cluster ausbilden und auch entsprechende Größenquantisierungseffekte zeigen.^{35,38,84,85} Durch die geringere Größe der Cluster ist die räumliche Ausdehnung des Systems allerdings deutlich kleiner, als die Ausdehnung eines Überschuss- oder Defektelektrons im makroskopischen Halbleiter.⁸⁶ Auch muss berücksichtigt werden, dass die Dotierung eines kleinen Clusters mit einem einzelnen Fremdatom einer sehr hohen Dotierstoffkonzentration entspricht. Entsprechend stellt sich die Frage, inwiefern Konzepte aus der Dotierung von makroskopischen Halbleitern auf solche nanoskaligen Zinn-Cluster übertragen werden können. Weiterhin soll untersucht werden, inwiefern sich der Effekt der Dotierung mit den Münzmetallen Gold und Kupfer von mittleren Übergangsmetallen unterscheidet. Da diese Metalle für ihre hohe Elektronenaffinität bekannt sind, ist nicht klar, inwiefern sie überhaupt endohedrale Komplexe ausbilden oder ob sie den Zinn-Käfig destabilisieren. Auch die Dotierung mit den Seltenen Erden Gadolinium und Europium soll erforscht werden, da diese eine besonders hohe Anzahl von Valenzelektronen besitzen, deren Wechselwirkung mit dem Zinn-Käfig bisher nicht betrachtet wurde.

2 Experimenteller Aufbau

In diesem Abschnitt wird die Molekularstrahl-Apparatur vorgestellt, die für die elektrischen Ablenkexperimente verwendet wird. Ihr Aufbau⁸⁷⁻⁹⁰ ist schematisch in Abbildung 2.1 zusammen mit dem als Konvention verwendeten Labor-Koordinatensystem (x, y, z) dargestellt. Innerhalb der Apparatur herrscht Hochvakuum, weswegen sie mit einem zweistufigen System aus Vorpumpen (Drehschieberpumpen) und Hochvakuumpumpen (Öldiffusions- und Turbomolekular-Pumpen) verbunden ist. Die Apparatur wird über einen Pulsgenerator mit einer Frequenz von 10 Hz getaktet. Die entsprechenden Zeitpunkte und Breiten der Steuersignale sind Parameter, die während einer Messung optimiert werden müssen, um ein stabiles experimentelles Messfenster zu finden. Abschnitt 2.1 beschreibt, wie und unter welchen Bedingungen die Cluster durch eine gepulste Laserverdampfungsquelle erzeugt werden, während Abschnitt 2.2 die mechanische Verschlusseinheit zur experimentellen Bestimmung der Geschwindigkeit der Teilchen im Molekularstrahl vorstellt. Die Ablenkung des Molekularstrahls erfolgt mit einem Elektrodenpaar, dessen Funktionsweise in Abschnitt 2.3 näher erläutert wird. Anschließend treffen die abgelenkten Cluster auf das auf einem Photoionisations-Flugzeitmassenspektrometer basierende Detektorsystem, welches in Abschnitt 2.4 gezeigt wird. Die Auswertung der experimentellen Daten wird in Abschnitt 3 vorgestellt.

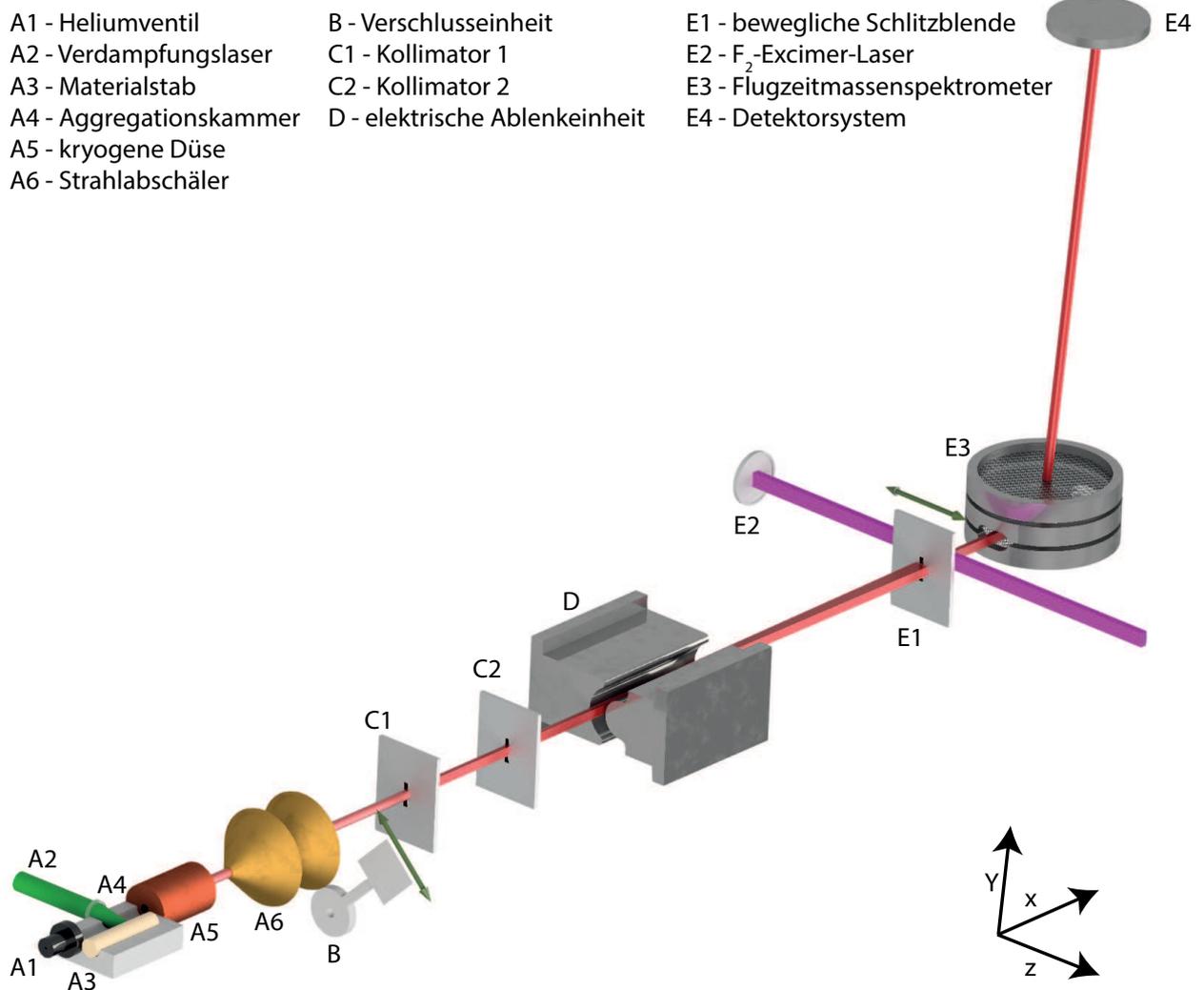


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Molekularstrahl-Apparatur für die elektrischen Ablenkmessungen. Die Laserverdampfungsquelle (A1-A6) wird in Abschnitt 2.1 vorgestellt, während die Verwendung der mechanischen Verschlussseinheit (Shutter) B in Abschnitt 2.2 gezeigt wird. Abschnitt 2.3 beschäftigt sich mit der Geometrie der elektrischen Ablenkeinheit. Das Detektorsystem (E1-E4) wird in Abschnitt 2.4 behandelt. Das hier ebenfalls dargestellte Labor-Koordinatensystem (x, y, z) wird als Konvention durchgehend in der Arbeit verwendet. Dabei entspricht x der Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls, y der Richtung zum Detektorsystem und z der Ablenkrichtung durch das elektrische Feld.

2.1 Bedingungen in der Clusterquelle

Zu Beginn des Experimentes werden die Cluster in einer gepulsten Laserverdampfungsquelle⁹¹ erzeugt. Dabei wird ein Laserstrahl (Nd:YAG, Frequenzverdopplung zu 532 nm) in einem Takt von 10 Hz durch eine Linse auf einen zylinderförmigen Probenstab fokussiert. Durch Rotation und Translation des Stabes wird eine gleichmäßige Materialabtragung gewährleistet. Bei Verdampfung der Materialien entsteht heißes Plasma, welches durch Stöße mit dem als gepulstes Trägergas verwendeten Helium abgekühlt wird.⁹² Das Helium fördert dabei auch das Clusterwachstum, in dem es die Kondensationswärme der zur Clusterbildung benötigten Stoßreaktionen abführt.² Die gebildeten Cluster können in der Quelle als kanonisches Ensemble mit einer definierten Temperatur T gesehen werden.⁸ Die Energie der Cluster wird dabei auf die unterschiedlichen Freiheitsgraden Translation, Rotation, Vibration und elektronischem Zustand aufgeteilt. Der Zusammenhang mit der zugehörigen Temperatur kann über die Boltzmann-Verteilung ausgedrückt werden ($T = T_{\text{trans}} = T_{\text{rot}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{el}}$).

Anschließend wird die Cluster-Helium-Mischung beim Durchqueren einer 61 mm langen kryogenen Düse mit einem 2 mm Durchmesser gekühlt. Dabei bestehen die ersten 36 mm aus Teflon, um die Düse vom Quellenblock zu isolieren.⁸⁷ Die Düse steht im thermischen Kontakt mit einem geschlossenem Helium-Kryostat sowie einem Heizelement, womit eine beliebige Düsensentemperatur von bis 16 K (ohne Heliumfluss 12 K) eingestellt werden kann. Die Temperatur T_{nozzle} der Düse wird über einen Silizium-Dioden-Sensor gemessen, während über einen PID-Regler (*Proportional Integral Derivative*) vom Type LakeShore 325 die Leistung des Heizelements eingestellt wird. Die Düse ist weiterhin durch einen Strahlungsschild vor zusätzlichen Wärmeeinträgen abgeschirmt. Die über das Kryostat eingestellte Düsensentemperatur wird durch Stöße auf die Cluster übertragen. Dabei stoßen vor allem die leichteren, schnelleren Helium-Teilchen des Trägergases an die Düsenwand und anschließend auf die Cluster. Abhängig von Verweilzeit und Trägergasbedingungen wie Temperatur und Druck werden die Freiheitsgrade unterschiedlich durch Stoßreaktionen relaxiert bzw. abgekühlt.^{92,93} Dabei gilt für die Relaxationszeit τ : $\tau_{\text{trans}} < \tau_{\text{rot}} < \tau_{\text{vib}}$.^{93,94} Die Relaxation des elektronischen Zustandes ist schwieriger zu beschreiben und hängt stark von den experimentellen Parametern ab.⁹² Elektronische Anregung spielt allerdings auf der Zeitskala des Experimentes keine Rolle, da elektronisch angeregte Zustände nur eine sehr geringe Lebensdauer^{86,95} besitzen und so keinen Einfluss auf die Ablenkexperimente haben.

Nach Thermalisierung mit der Düsenwand wird der Molekularstrahl durch zwei aufeinanderfolgende Strahlabschäler (Skimmer) in das Hochvakuum expandiert. Da die mittlere freie Weglänge der Cluster kleiner ist als der Düsendurchmesser, kommt es zu einer geringen Anzahl an Kollisionen in der Cluster-Helium-Mischung. Dadurch wird die ungerichtete Bewegung der Mischung in eine gerichtete umgewandelt.^{93,96} Es kommt zur adiabatischen Expansion und je nach Expansionsbedingungen zu einer zusätzlichen Abkühlung der Mischung. Durch die unterschiedlichen Relaxationszeiten besitzen die Freiheitsgrade nun unterschiedliche Temperaturen $T_{\text{trans}} \leq T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$.^{93,94} Dabei gilt für den experimentell vorliegendem Aufbau die Näherung⁸¹ $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ für einen Bereich von näherungsweise 30 K bis 70 K, sodass bis zu 30 K der Wert von T_{nozzle} ungefähr den Werten der Schwingungstemperatur T_{vib} der individuellen Cluster entspricht. Für tiefere Düsensentemperaturen ist die Thermalisierung nicht vollständig abgeschlossen, was einer zu geringen Verweilzeit der Cluster in der Düse zugeschrieben wird. Weiterhin konnte eine Korrelation zwischen Geschwindigkeit und Thermalisierung der Cluster im Molekularstrahl gezeigt werden,⁸¹ wodurch diese ein hilfreicher Indikator ist. Die Geschwindigkeit v_x der Cluster lässt sich mit Hilfe der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Verschlusseinheit messen und wird auch, wie in Abschnitt 3 gezeigt, für die Auswertung der experimentellen Daten benötigt.

Sowohl Düsen- als auch Skimmerform bewirken, dass die Teilchenzahldichte im sich ausbildenden Molekularstrahl näherungsweise rotationssymmetrisch ist. In dem gebildeten Molekularstrahl können die Teilchen als isoliert betrachtet werden. Wird davon ausgegangen, dass die Freiheitsgrade nur über Stoßprozesse relaxieren können, gelten die Freiheitsgrade als eingefroren. Durch die Isolation der Cluster müssen diese nun als mikrokanonisches Ensemble betrachtet werden.⁹⁷ Hier wird von einer vollständig adiabatischen Expansion ausgegangen. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass das Clusterensemble adiabatisch in das elektrische Feld eintritt, sodass der Rotationszustand des Clusterensembles nicht durch den Feldeintritt verändert wird.⁸ Wie in Abschnitt 3 gezeigt, ist diese Annahme grundlegend für die Auswertung der experimentellen Daten im Rahmen der Trajektorie-Simulationen. Der Wert der Translationstemperatur kann unter der Annahme einer vollständigen Thermalisierung mit der Düse ($T_{\text{nozzle}} \approx T_0$) sowie mit dem Trägergas ($T_{\text{trans}}^{\text{He}} \approx T_{\text{trans}}^{\text{Clus}}$) über die Poisson-Gleichung Gleichung 2.1 für eine adiabatische Expansion abgeschätzt werden.^{2,94} Dabei muss ein Wert für die Machzahl M abgeschätzt werden. Der Zusammenhang ist in Gleichung 2.1 mit dem Isotropenkoeffizient $\kappa = 1,67$ für Helium dargestellt. Für typische Machzahlen von $M = (1-8)$ ergeben sich Werte im Bereich von $T_{\text{trans}} = (1-15)$ K. Die Rotationstemperatur T_{rot} kann anhand der Trajektorie-Simulationen aus Abschnitt 3.3 abgeschätzt werden und beträgt näherungsweise 10 K.

$$T_{\text{trans}} = T_0 \left(1 + \frac{1}{2}(\kappa - 1)M^2 \right)^{-1} \quad (2.1)$$

Wie oben erwähnt, wird die Schwingungstemperatur T_{vib} tendenziell weniger effizient abgekühlt. Dies gilt auch bei Verwendung des Kryostats und stellt damit ein Problem für die elektrische Ablenkung dar. Es zeigt sich,^{98,99} dass eine thermische induzierte Schwingungs-Anregung der Cluster zu einer Abschwächung des experimentell bestimmbar elektrischen Dipolmomentes führt und so eine eindeutige Strukturaufklärung verhindert werden kann. Eine optimale Thermalisierung der Cluster mit der Düsenwand ist deswegen entscheidend für die elektrischen Ablenkungen. Ohne Verwendung der kryogenen Düse würde die Abkühlung durch die Überschall-expansion nicht ausreichen.

2.2 Shutter

Für die Auswertung der experimentellen Daten muss die genaue Geschwindigkeit v_x der Cluster in Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls bekannt sein. Hierzu wird eine mechanische Verschluss-einheit (Shutter) eingesetzt, die den Molekularstrahl definiert unterbricht. Sie basiert auf einem Festplattenlaufwerk,^{87,100} auf dessen Lesekopf eine kleine Abdeckplatte montiert ist.⁸⁷ Durch einen elektrischen Spannungspuls auf die Positionierungsspulen des Aktorarms wird dieser bewegt. Der exakte Verschlusszeitpunkt verzögert sich allerdings durch die Trägheit des Aktorarms und kann durch eine Lichtschranke erfasst werden. Es muss weiterhin berücksichtigt werden, dass die Cluster aufgrund ihrer Geschwindigkeit relativ zur Trägheit des Shutters schnell sind. Hierdurch ist die Dauer ihrer Flugzeit kurz gegenüber dem Schließvorgang des Shutters, wodurch der Shutter erst die Cluster des darauffolgenden Pulses misst. Deswegen muss die Flugzeit noch um die Gesamtdauer der Flugzeit des vorhergehenden Pulses korrigiert werden. Um die Geschwindigkeit eines Clusters zu bestimmen, wird, unter Berücksichtigung der Flugstrecke (3,355 m) bis zum Laserstrahl des Excimers, die Massenintensität des Clusters gegen verschiedene, korrigierte Verschlusszeiten des Shutters aufgetragen. Dabei ergibt sich kein scharf-definierter Einbruch des Signals, sondern ein stetig abnehmender Intensitätsverlauf, der sich durch eine Fehlerfunktion modellieren lässt. Der Verlauf kommt sowohl durch die Geschwindigkeitsverteilung der Cluster im Molekularstrahl¹⁰¹ als auch durch die Trägheit des Aktorarms sowie die endliche Breite des Molekularstrahls zustande. Die mittlere Geschwindigkeit der Cluster lässt sich damit aus dem Wendepunkt der Fehlerfunktion mit einem Fehler von (2-3) % bestimmen.⁸ Die Geschwindigkeitsmessung erfolgt für alle Massensignale gleichzeitig.

2.3 Ablenkeinheit

Passiert ein neutrales Teilchen des Molekularstrahls im Energiezustand i ein räumlich-inhomogenes elektrisches Feld mit der Feldstärke \vec{E} in z -Richtung, so erfährt es nach Gleichung 2.2, abhängig von seiner Feldenergie V_i eine ablenkende Kraft:

$$F_{z,i} = -\frac{\partial V_i}{\partial z} = -\frac{\partial V_i}{\partial E_z} \frac{\partial E_z}{\partial z}. \quad (2.2)$$

Diese Kraft $F_{z,i}$ resultiert in einer Ablenkung d_i , die von der Geschwindigkeit $v_{x,i}$ des Teilchens im Molekularstrahl und der Elektrodenlänge ($l_1 = 150$ mm) sowie der Feld-freien Flugstrecke ($l_2 = 1590$ mm) abhängt. Dabei lassen sich die geometrischen Konstanten in der Apparatekonstante $A = 0,5l_1^2 + l_1l_2$ zusammenfassen, wodurch sich Gleichung 2.3 ergibt. Die Ablenkung d_i hängt damit für ein Teilchen i von seiner Masse m_i , der Geschwindigkeit $v_{x,i}$, dem Feldgradienten $\frac{\partial E_z}{\partial z}$ und der Änderung seiner Energie V_i des Teilchens durch die Feldstärke E_z ab. Der letzte Beitrag wird als Stark-Effekt bezeichnet. Seine genaue Form wird vom gewählten physikalischen Modell beschrieben und wird damit von der Form der Teilchen sowie der Feldstärke beeinflusst. So ist beispielsweise auch die Richtung der Ablenkung von der Orientierung des Teilchens abhängig. Die physikalischen Modelle werden in Abschnitt 3 vorgestellt.

$$d_i = (0,5l_1^2 + l_1l_2) \frac{F_{z,i}}{m_i v_{x,i}^2} = -\frac{A}{m_i v_{x,i}^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \frac{\partial V_i}{\partial E_z} \quad (2.3)$$

Damit alle Cluster unabhängig von ihrer tatsächlichen Position (z, y) im Molekularstrahl eine konstante Kraft erfahren, muss der Feldgradient über den Molekularstrahl möglichst konstant sein. Andernfalls ist der Zusammenhang zwischen Ablenkung und der Strukturinformation aus dem Stark-Effekt $\frac{\partial E_z}{\partial z}$ nicht mehr gegeben. Hierzu wird ein Elektrodenpaar verwendet, dessen Aufbau der „Rabi-Two-Wire“-Geometrie¹⁰² zur magnetischen Ablenkmessung entspricht. Aus ihr resultieren sowohl ein annähernd konstanter Feldgradient $\frac{\partial E_z}{\partial z}$ als auch ein konstantes Produkt aus Feldstärke und Feldstärkegradient.⁸ Somit ist die Ablenkung genau definiert und erlaubt Rückschlüsse auf die elektrische Wechselwirkung der Teilchen mit dem elektrischen Feld. Der Aufbau der elektrischen Ablenkeinheit ist in Abbildung 2.2 schematisch als (z, y) -Querschnitt entlang der Ausbreitungsrichtung x des Molekularstrahls dargestellt. Das Koordinatensystem entspricht dem Laborkoordinatensystem aus Abbildung 2.1. Die konvexe Elektrode besitzt einen Krümmungsradius $a = 3,8$ mm. Die konkave Elektrode befindet sich dazu im Abstand $d = 1,5$ mm und weist einen von Krümmungsradius $b = 4,0$ mm auf. Der Ursprung des verwendeten Koordinatensystems (z, y) liegt im Mittelpunkt zwischen den Schnittpunkten der beiden Kreise und ist deswegen gegenüber dem Mittelpunkt der konvexen Elektrode a um $c = \frac{-a^2+b^2-(a-b+d)^2}{2a-2b+2d} = 0,05$ mm verschoben. Wird eine Ablenkspannung U an der Elektrode (von $z = (a + c)$ bis $z = (a + c + d)$) angelegt, bildet sich ein inhomogenes, elektrisches Feld. Die Feldstärke ergibt sich dabei nach Gleichung 2.4, während der Gradient nach Gleichung 2.5 berechnet wird.^{8,102}

$$E_z = \frac{K}{\sqrt{(y+a)^2 + z^2} \sqrt{(y-a)^2 + z^2}} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial z} = -\frac{2K \cdot z (a^2 + y^2 + z^2)}{[(y+a)^2 + z^2]^{3/2} [(y-a)^2 + z^2]^{3/2}} \quad (2.5)$$

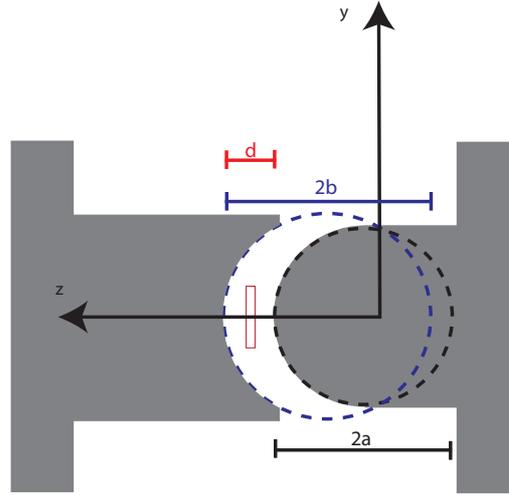


Abbildung 2.2: Frontansicht der elektrische Ablenkeinheit entlang der Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls.¹⁰² Der schwarz-gestrichelte Kreis entspricht dem Krümmungsradius a der konvexen Elektrode, während sich beim Elektrodenabstand d die konkave Elektrode mit dem Krümmungsradius b befindet. Das hier verwendete Koordinatensystem hat nach Gleichung 2.4 seinen Ursprung im Mittelpunkt der Schnittpunkte von Kreis a und b . Der Ursprung des Koordinatensystems ist damit gegenüber dem Mittelpunkt des Kreises mit Radius a um $0,05 \text{ mm}$ verschoben. Der Molekularstrahl tritt in diesem Koordinatensystem im z -Bereich $(1,2-1,3) a$ und im y -Bereich $\pm 0,35 a$ (rotes Rechteck) in das elektrische Feld ein.

Der Parameter K hängt dabei von den Radien der Elektroden und der angelegten Ablenkspannung U ab.^{89,102} Er lässt sich aus U für $y = 0$ nach Gleichung 2.6 bestimmen.

$$U = - \int_{a+c}^{a+c+d} E_z dz = - \int_a^{a+d} E_z dz = \frac{K}{a} \left[\arctan \left(\frac{a+d}{a} \right) - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (2.6)$$

Der Molekularstrahl besitzt eine Breite von ungefähr $0,4 \text{ mm}$, eine Höhe von 3 mm und passiert die Ablenkeinheit bei näherungsweise $(1,2-1,3) a$ in z -Richtung und $\pm 0,35 a$ in y -Richtung. Der Einfluss der Feldgeometrie und die geometrischen Konstanten können in der Kalibrationskonstante γ nach Gleichung 2.7 zusammengefasst werden. Der exakte Wert von γ lässt sich anhand einer der Literatur bekannten Polarisierbarkeit eines Atoms bestimmen.¹⁰³

$$\gamma = \frac{1}{U^2} (0,5l_1^2 + l_1l_2) \frac{\partial E_z}{\partial z} E_z = \frac{A}{U^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} E_z \quad (2.7)$$

Die Kalibrationskonstante γ setzt sich aus der Apparatekonstante A , dem Feldgradienten $\partial E_z (\partial z)^{-1}$ und der elektrischen Feldstärke E_z zusammen. Für die Auswertung des Dipolmomentes müsste ebenfalls ein Kalibrierungsfaktor $\gamma_2 = \gamma \cdot U/E_z$ eingeführt werden. Allerdings ist Vergleich eines genau gemessenen Dipolmomentes bei dem vorliegendem Aufbau deutlich schwieriger, weswegen der Term der analytischen Feldstärke mit einem Plattenkondensator bei gleichem Elektrodenabstand über $E_z = U/d$ angenähert wird. Wie in Abbildung 2.3 gezeigt, ist diese Näherung an der Position des Molekularstrahls mit einem relativen Fehler von $(2-4) \%$ behaftet. Es ergeben sich bei einer Spannung von $U = 11 \text{ kV}$ typische Werte von $6,3 \cdot 10^6 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ für die Feldstärke und $1,6 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}^2}$ für den Feldgradienten. Der verwendete Wert von γ beträgt in dieser Arbeit $2,545 \cdot 10^7 \frac{1}{\text{m}}$, wobei aktuelle,

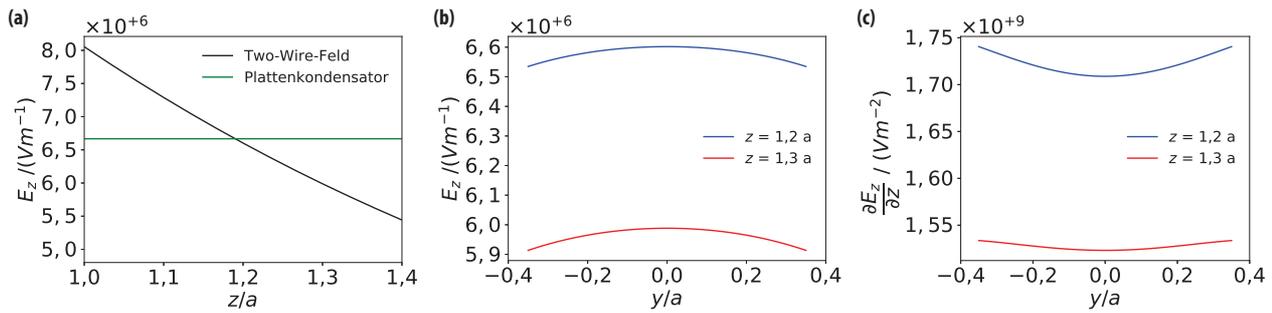


Abbildung 2.3: (a) Vergleich der analytischen Feldstärke E_z nach Gleichung 2.6 (schwarz) mit der Feldstärke des Plattenkondensators bei gleichem Elektrodenabstand d (grün). Es zeigt sich, dass die Feldstärken im experimentell relevanten Bereich $z = (1,2 - 1,3) a$ vergleichbar sind. Der resultierende Fehler (2-4) % ist damit vernachlässigbar gering, die Plattenkondensator-Näherung kann für die experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes verwendet werden. (b) Der Verlauf der analytischen Feldstärke E_z über die y -Achse für beispielhafte z -Werte ($z = 1,2 a$ blau, $z = 1,3 a$ rot) zeigt nur eine geringe Abweichung (1,0-1,2) % für verschiedene y -Eintrittspunkte der Cluster. (c) Der Verlauf des analytischen Feldgradienten für die gleichen z -Positionen zeigt ebenfalls nur geringe Abweichungen (0,7-1,8) %. Sämtliche Auftragungen wurden bei einer Spannung von $U = 11 \text{ kV}$ erstellt.

genauere Messungen andeuten, dass der Wert um bis zu 10 % abweichen könnte. Damit die Ablenkung im Experiment möglichst genau bestimmbar ist, müssen die Cluster bzw. der Molekularstrahl die Ablenkeinheit und die feldfreie Flugstrecke l_2 mit einer möglichst geringen Geschwindigkeit v_x durchqueren. Da die Teilchendichte eines Molekularstrahls mit dem Abstandsquadrat zum Expansionsursprung sinkt,⁹³ geht die Intensität bei einer langen Flugstrecke im Experiment deutlich verloren. Auch ist es durch eine stärkere Kollimation vor der Ablenkeinheit möglich, eine besser definierte Ablenkung zu gewährleisten. Allerdings würde auch dies die Intensität im Experiment verringern und es muss in der Praxis ein Kompromiss gefunden werden.

2.4 Detektorsystem

Um die Ablenkung der Cluster im Molekularstrahl bestimmen zu können, müssen diese ortsauflöst in der Ablenkrichtung z detektiert werden. Die Ortsauflösung wird durch eine in z -Richtung bewegliche Schlitzblende (Schlitzbreite $400\ \mu\text{m}$) realisiert, die den Querschnitt des Molekularstrahls abfährt. Abhängig von der Position der Schlitzblende sind die Cluster in der Lage, den Schlitz zu passieren. Zur massenaufgelösten Detektion der Cluster im Molekularstrahl wird ein Flugzeit-Massenspektrometer (*Time of Flight Mass Spectrometer*, ToF-MS) verwendet.¹⁰⁴ Hierzu müssen die Cluster zunächst photoionisiert werden. Im vorliegenden Aufbau geschieht dies durch einen F_2 -Excimer-Laser (0,125 Vol.% Fluor in Helium, 157 nm Wellenlänge, 7,9 eV). Dies schränkt die im Experiment untersuchbaren Cluster ein, da nur solche mit Ionisierungspotentialen unter 7,9 eV betrachtet werden können. Anschließend werden die ionisierten Cluster durch eine Spannung, die an orthogonal zur Flugrichtung angeordnete Nickelnetzen angelegt wird,¹⁰⁴ in y -Richtung auf den Detektor beschleunigt. Der Detektor besteht aus zwei Multikanalplatten (*Multi Channel Plate*, MCP), einem Phosphorleuchtschirm sowie einem Photomultiplier. Es werden jeweils abwechselnd mit und ohne Feld 100 bis 150 Massenspektren gemittelt. Dieser Vorgang wird für verschiedene Blendenpositionen durchgeführt, die dabei mehrfach und zufällig angefahren werden. Die resultierende Messgröße, das Strahlprofil $\psi(z)$, wird in Abschnitt 3.1 weiter erläutert.

3 Theoretische Grundlagen der elektrischen Ablenkmesung

Elektrische Ablenkmesungen haben sich als zuverlässiges Instrument zur Untersuchung dielektrischer Eigenschaften und zur Strukturaufklärung neutraler Cluster in der Gasphase etabliert.^{81,105} Die Ablenkung der Cluster beruht sowohl auf den permanenten, als auch auf den induzierten elektrischen Dipolmomenten. Letztere hängen von der Polarisierbarkeit der Cluster ab. Durch das gezielte Abtasten des Intensitätsprofils des Molekularstrahls, beispielsweise durch Bewegen einer Schlitzblende entlang des Querschnittes der Ablenkrichtung, ist es möglich, die Clusterintensitäten ortsabhängig zu detektieren. Hierbei werden alle Cluster für die jeweilige Blendenposition simultan aufgenommen. Das Strahlprofil $\psi(z)$ eines Clusters gibt damit an, wie der jeweilige Cluster entlang der z -Richtung im Molekularstrahl verteilt ist.

Es ist jedoch grundsätzlich ohne Vorkenntnisse nicht möglich, die dielektrischen Eigenschaften der Cluster durch den Vergleich der Strahlprofile vor und nach Einschalten des elektrischen Feldes zu erhalten. Die dielektrische Wechselwirkung eines Clusters, die sich in der Differenz der Strahlprofile abbildet, hängt stark von seiner Form ab, d.h. von der Ausrichtung des Dipolmoments μ_i ($i = x, y, z$) sowie von den Hauptträgheitsmomenten I_i ($i = x, y, z$). Weiterhin hat das Verhältnis aus Wechselwirkungsenergie mit dem elektrischem Feld $|\vec{\mu}_{\text{ges}} \cdot \vec{E}|$ und der durchschnittlichen Rotationsenergie des Clusters $k_b T_{\text{rot}}$ einen deutlichen Einfluss. Es ist damit ohne Vorkenntnisse über die Struktur der Cluster nur näherungsweise möglich, die dielektrischen Eigenschaften des Clusters über einen störungstheoretischen Ansatz zu extrahieren. Dieses Vorgehen ist in Abschnitt 3.2.1 für die Störungstheorie erster Ordnung dargestellt und nur korrekt für sphärische, starre Rotatoren und hinreichend kleine elektrische Feldstärken. In diesem Fall erlaubt die feldinduzierte Verbreiterung des Strahlprofils die Bestimmung des permanenten elektrischen Dipolmoments $\vec{\mu}$, während die mittlere Verschiebung Rückschlüsse auf die elektronische Polarisierbarkeit α erlaubt.^{105,106} Wenn die Cluster keine sphärische Rotatoren sind, was auf die allermeisten Clusterspezies zutrifft, ist die Extraktion der dielektrischen Eigenschaften fehlerbehaftet. So zeigt bereits das in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte störungstheoretische Modell erster Ordnung bei einer Anwendung auf symmetrische Rotatoren, dass das permanente Dipolmoment einen deutlichen Einfluss auf die experimentell messbare Polarisierbarkeit haben kann. Die Verwendung von Störungstheorien höherer Ordnung^{8,106} für die Extraktion des permanenten Dipolmomentes aus der Strahlprofil-Verbreiterung ist nicht möglich, da hier noch kein geschlossen analytischer Ausdruck existiert.⁸ Allerdings zeigt die Analyse mit Störungstheorie erster Ordnung oft qualitativ-sinnvolle Ergebnisse für die Bestimmung des permanenten Dipolmomentes.^{107,108}

Wenn die Cluster keine sphärischen Rotatoren sind, ist folglich eine analytische Auswertung der gemessenen Strahlprofile ohne Kenntnis über die geometrische Struktur nicht mehr möglich. Daher wurde von Dugourd *et al.*⁷⁹ ein Ansatz entwickelt, der die Rotationsdynamik bei adiabatischem Eintritt in ein elektrisches Feld für beliebige Rotatoren klassisch simuliert. Die Simulationen sind in Abschnitt 3.3 genauer vorgestellt. Hierzu werden die Hauptträgheitsmomente des untersuchten Clusters sowie die Rotationstemperatur T_{rot} eines kanonischen Cluster-Ensembles benötigt. Der genaue Wert von T_{rot} ist nicht bekannt und hängt von experimentellen Parametern ab (siehe Abschnitt 2.1). Es ist jedoch möglich, den Wertebereich von T_{rot} abzuschätzen. Die Trajektorien-Simulationen im elektrischen Feld erlauben es daher, den Einfluss der quantenchemisch berechneten Struktur und des molekülfesten Dipolmoments auf das Strahlprofil numerisch exakt zu berücksich-

tigen. Durch die Kombination von Experiment und Simulation ist es damit möglich, sowohl die dielektrischen Eigenschaften der Cluster als auch ihre Struktur zu diskriminieren. Es ist weiterhin möglich, die Rotationsdynamik der Cluster quantenmechanisch zu beschreiben,^{8,106} dazu muss der Stark-Rotations-Hamilton-Operator numerisch diagonalisiert werden kann. Im Gegensatz zur Trajektorie-Simulation gilt dies auch, wenn die klassische Näherung wegen zu niedrigen Rotationstemperaturen und -besetzungen nicht erfüllt ist. Allerdings ist diese Beschreibung bei zunehmender Besetzung der Rotationszustände sehr aufwendig. Für die in dieser Arbeit untersuchten dotierten Zinn-Cluster ist die klassische Beschreibung der Rotation jedoch gültig und die Verwendung der Trajektorie-Simulation in sehr guter Näherung erfüllt.

Für alle hier vorgestellten Methoden ist es jedoch weiterhin erforderlich, dass die Cluster sich im Experiment wie starre Rotatoren verhalten. Dies wäre beispielsweise nicht der Fall, wenn die Cluster (thermisch) schwingungsangeregt sind. Im Experiment kann sich thermische Anregung als reduzierte Strahlprofil-Verbreiterung äußern, was zu geringeren Werten für das beobachtete Dipolmoment führt. Daher muss die Schwingungstemperatur T_{vib} im Experiment niedrig genug sein, um keine Schwingungsmoden des jeweiligen Clusters anzuregen. Die hier verwendete Trajektorie-Simulation berücksichtigt thermische Schwingungs-Anregungen nicht, da sie von einem zeitlich konstantem Dipol- und Trägheitsmoment ausgeht. Zwar kann dies prinzipiell berücksichtigt werden, allerdings wäre die genaue funktionelle Form des zeitlichen Verlauf des Dipolmomentes $\vec{\mu}(t)$ und des Trägheitsmomentes $I(t)$ von der Art und Anzahl der Schwingungen abhängig. Thermisch angeregte Cluster werden in Abschnitt 3.4 diskutiert. Abbildung 3.1 zeigt eine schematische Übersicht der verschiedenen Methoden in Bezug auf das elektrische Ablenkexperiment.

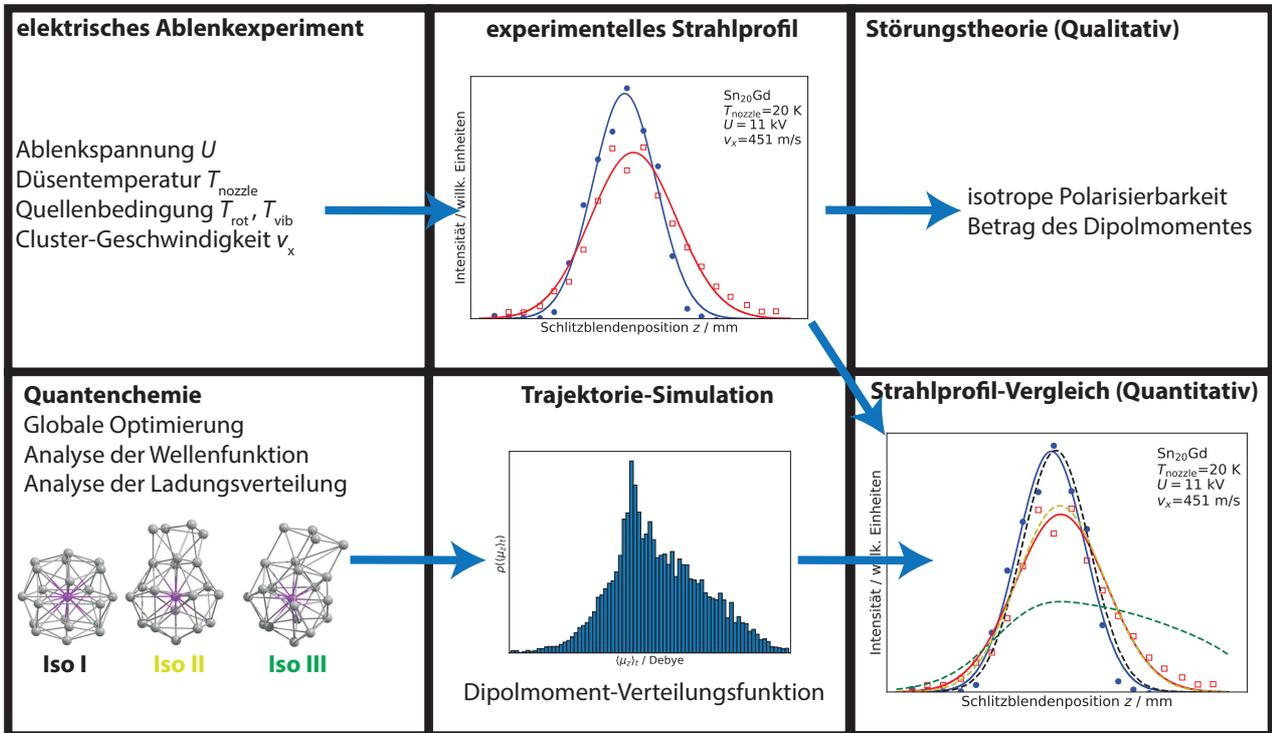


Abbildung 3.1: Vorgehen zur Auswertung der elektrischen Ablenkexperimente. Im Experiment können Ablenkspannung, Düsentemperatur und Quellenbedingungen eingestellt werden, um das experimentelle Strahlprofil zu erhalten. Aus ihnen lässt sich über einen störungstheoretischen Ansatz eine effektive Polarisierbarkeit und der Betrag des permanenten Dipolmomentes erhalten. Ohne Vorkenntnis über die Struktur lassen sich allerdings so nur qualitative Informationen gewinnen. Mit Hilfe der Quantenchemie lassen sich über eine globale Optimierung Strukturkandidaten erzeugen, welche sich anschließend auf ihre Eigenschaften untersuchen lassen. Für jeden Strukturkandidaten können die Komponenten des Trägheitsmomentes und Dipolmoments in einer Trajektorie-Simulation verwendet werden, um die zugehörige Dipolmoment-Verteilungsfunktion zu erzeugen. Hier wird die Strukturinformation aus der Quantenchemie numerisch exakt berücksichtigt. Aus der Trajektorie-Simulation lässt sich mithilfe des nicht-abgelenkten experimentellen Strahlprofils und der elektronischen Polarisierbarkeit ein simuliertes Strahlprofil erzeugen, welches mit dem experimentellen Strahlprofil verglichen und zur Strukturdiskriminierung verwendet werden kann. Hierbei ist allerdings grundlegend, dass es nicht zur Schwingungs-Anregung der Cluster kommt, da sonst die Strukturinformation verloren geht. Die quantenmechanische Beschreibung der Rotation wird in dieser Arbeit nicht behandelt, da sie nur für wesentlich leichtere Cluster und niedrige Rotationstemperaturen notwendig ist.

3.1 Das Strahlprofil

Während die dielektrischen Eigenschaften der Cluster in ihrer individuellen Ablenkung d_i enthalten sind, kann die Ablenkung eines einzelnen Clusters nicht direkt gemessen werden. Die zentrale Messgröße der elektrischen Ablenkmessungen ist das Strahlprofil $\psi(z)$ einer Clustergröße, welche die Teilchenzahldichte einer Clustergröße im Molekularstrahl entlang der z -Achse angibt. Diese ist proportional zur Intensität des dazugehörigen Signals im Massenspektrum und kann damit durch die Integration der Fläche des Massensignals erhalten werden. Die Messung erfolgt alternierend mit und ohne elektrischem Feld bei diskreten Blendenpositionen z . Bedingt durch Düsen- und Skimmer-Form ist der Molekularstrahl zunächst näherungsweise rotationssymmetrisch um die Achse der Ausbreitungsrichtung x . Zwar wird dieser durch die Kollimatoren in eine Rechteckform gebracht, allerdings führen die Geschwindigkeitskomponenten orthogonal zur Ausbreitungsrichtung trotz guter Kollimation zu einem Auseinanderlaufen, sodass der Intensitätsverlauf entlang der z -Achse mit einer Gaußfunktion modelliert und kontinuierlich dargestellt werden kann. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft das Strahlprofil eines Clusters und die zugehörigen Massenspektren für eine gegebene Schlitzblendenposition.

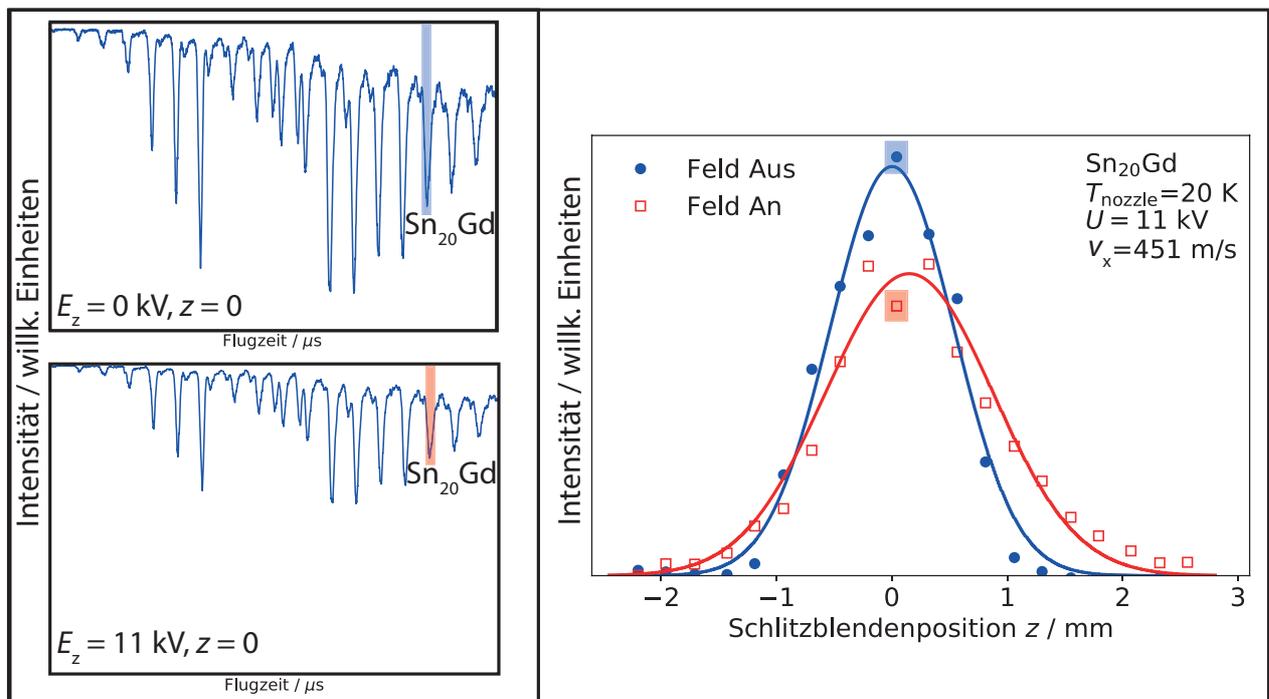


Abbildung 3.2: Auswertung der experimentellen Messdaten. Pro Schlitzblendenposition z werden 100-150 Massenspektren jeweils mit und ohne Feld gemittelt (links). Die Fläche unter dem Massenpeak eines Clusters wird integriert und ergibt den zugehörigen diskreten Messpunkt des Strahlprofils $\psi(z)$ (rechts). Diese werden durch eine Gaußfunktion modelliert, um eine kontinuierliche Darstellung für $\psi(z)$ zu erhalten.

Das im Experiment gemessene Strahlprofil berücksichtigt dabei alle Cluster einer Größe in ihren unterschiedlichen Energiezuständen i , die eine Ablenkung d_i erfahren und entsprechend über die Energiezustandsverteilung ρ_i gewichtet werden. Dabei gibt ρ_i die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen der zu betrachtenden Spezies im Zustand $|i\rangle$ mit einer Energie V_i vorliegt. Das vollständige Strahlprofil $\psi_1(z)$ bei eingeschaltetem Ablenkfeld ergibt sich folglich aus der Summe der Einzelstrahlprofile ψ_0 ohne Feld, korrigiert um die Ablenkungen d_i nach:

$$\psi_1(z) = \sum_i \rho_i \psi_0(z - d_i). \quad (3.1)$$

Der genaue funktionelle Zusammenhang zwischen der Ablenkung d_i eines Clusters im Zustand i und seiner Energie V_i hängt nach Gleichung 2.3 von der Feldgeometrie sowie von der Form des Stark-Effektes $\frac{\partial V_i}{\partial E}$ ab. Die in dieser Arbeit verwendete Feldgeometrie wurde in Abschnitt 2.3 vorgestellt, während die Modellierung des Stark-Effektes in den Abschnitten 3.2 bis 3.4 erfolgt. Die Verteilung ρ_i der Zustände i ist experimentell nur schwer zugänglich, da sie von einer Vielzahl an Parametern wie die Trägheitsmomente oder die Energien der verschiedenen Freiheitsgrade abhängen kann.⁸ Abhängig vom verwendeten Modell des Stark-Effektes, müssen unterschiedliche Annahmen gemacht werden. Beispiele hierfür sind die Form und Rigidität des Rotators oder ob ρ_i durch eine thermische Verteilung nach Boltzmann beschrieben werden kann und sich nicht im Verlauf des Experimentes ändert. Wie für das vereinfachte Modell eines starren Rotators in Abschnitt 3.2.1 gezeigt, wird das Teilchen abhängig von seinem Rotationszustand unterschiedlich abgelenkt. Das Strahlprofil lässt sich auch alternativ über die Dipolmoment-Projektion auf die z -Achse darstellen. Hierzu muss die Ablenkung in die mittlere Dipolmoment-Projektion nach Gleichung 3.11 umgerechnet werden. Das resultierende Strahlprofil ist damit nicht mehr von der Ablenkspannung U oder der Clustergeschwindigkeit v_x abhängig. Somit lassen sich Strahlprofile aus verschiedenen Messungen zusammenrechnen.

3.2 Modell des starren Rotators im elektrischem Feld

Um das elektrische Ablenkverhalten von Clustern zu erklären, reicht eine einfache makroskopische Betrachtung der Cluster als polarisierbare Kugeln nicht aus. Hierbei werden sowohl der Einfluss der Geometrie und die dipolaren Beiträge zur Polarisierbarkeit nicht korrekt behandelt.^{87,109} Um die Wechselwirkung der Cluster mit dem externen Feld richtig darzustellen zu können, müssen diese als individuelle Rotatoren beschrieben werden. Dies kann quantenmechanisch^{8,106} oder klassisch erfolgen. Es muss weiterhin unterschieden werden, welche Form der Rotator hat (sphärisch, symmetrisch, asymmetrisch), ob er rigide ist (starr oder flexibel) und wie stark die Wechselwirkung des Clusters mit dem externen Feld ist. Allgemein lässt sich die Anwesenheit des elektrischen Feldes als Störung des Systems bzw. der Energie V bezeichnen und entsprechend als Reihe entwickeln. Im Fall einer schwachen Störung ($|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| \ll k_b T_{\text{rot}}$) durch ein elektrisches Feld E_z lässt sich dies als Störung erster Ordnung (FOPT, *First Order Perturbation Theory*) nach Gleichung 3.2 in der Energie V_i berücksichtigen.

$$V_{\text{ges},i} = V_i^{(0)} + V_i^{(1)} = V_i^{(0)} + \frac{\partial V_i^{(0)}}{\partial E_z} E_z = V_i^{(0)} - \mu_{z,i}(t) E_z - \frac{\alpha_i}{2} E_z^2 \quad (3.2)$$

Hierbei ist $\mu_{i,z}(t)$ die Projektion des elektrischen Dipolmomentes auf die raumfeste z -Achse. Zwar ist das Dipolmoment des Clusters in seinem eigenen, körperfesten Koordinatensystem (a, b, c) als zeitlich konstant definiert, allerdings rotiert das Dipolmoment um die Achse des Gesamtdrehimpulses und dieser wiederum um die äußere z -Achse. Hierdurch wird die Projektion des Dipolmomentes auf die externe Achse zeitabhängig. Für die Störung erster Ordnung kann dies durch eine Mittelung über die Rotationsperiode gelöst werden, da hier die Strahlablenkung d_i nach Gleichung 2.3 linear vom Stark-Effekt $\frac{\partial V_i^{(0)}}{\partial E_z}$ abhängt¹⁰⁶. Hierdurch geht die Polarisierbarkeit α in die isotrope Polarisierbarkeit α_{iso} über. Der Stark-Effekt ergibt sich in diesem Modell nach Gleichung 3.3.

$$\left\langle \frac{\partial V_i^{(0)}}{\partial E_z} \right\rangle_t = -\langle \mu_{z,i}(t) \rangle_t - \frac{\alpha_{i,\text{iso}}}{2} E_z \quad (3.3)$$

Für die Beschreibung des Stark-Effektes muss folglich ein Ausdruck für das zeitlich gemittelte Dipolmoment bekannt sein. Dafür muss die Rotationsbewegung des Clusters im elektrischen Feld bekannt sein, damit das resultierende Dipolmoment gemittelt auf die externe Achse projiziert werden kann. Abhängig von der Art des Rotators müssen darum verschiedene Ansätze verwendet werden. Im folgenden Abschnitt 3.2.1 wird ein Ansatz für einen sphärischen oder schwach-symmetrischen Cluster beschrieben.¹⁰⁹ Der Zusammenhang zwischen dem Molekülkoordinatensystem und dem raumfesten Koordinatensystem wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Da die experimentell beobachtete Ablenkung eine Ensemblegröße ist, müssen die Gleichungen außerdem auf ein Ensemble an i Teilchen erweitert werden.

3.2.1 Quasi-sphärischer Rotator bei schwacher Feld-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt wird ein analytisches Modell für die Abhängigkeit der beobachteten Ablenkung von der Rotationsbewegung im schwachen elektrischen Feld klassisch dargestellt.^{109,110} Es wird dabei von einem Ensemble sphärischer oder leicht-symmetrischer rigider Cluster ausgegangen, welches adiabatisch in ein elektrisches Feld eintritt. Im Fall eines Kreisels kommt es gegenüber dem externen, raumfesten Koordinatensystem (x, y, z) zur Rotation (Präzession) des gesamten Molekülkoordinatensystems (a, b, c) durch seinen Drehimpuls \vec{J} . Bei einem nicht-sphärischen Rotator ($\vec{\mu} \neq 0$) kommt es im elektrischen Feld allerdings zu einer zusätzlichen Rotation (Nutation) des Dipolmomentes $\vec{\mu}$ um den Drehimpuls. Die beiden Drehbewegungen sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Hier stellt γ den Nutations-Winkel zwischen Drehimpuls und der Dipolmomentachse des Moleküls dar, während δ den Präzessions-Winkel zwischen Drehimpuls und externem Feld E_z darstellt. Das Molekülkoordinatensystem ist hier so definiert, dass das Dipolmoment entlang der Hauptsymmetrieachse (c) ausgerichtet ist. Die beiden Winkel bleiben während der Rotationsbewegungen konstant. Das zeitlich gemittelte Dipolmoment $\langle \mu_z(t) \rangle_t$ ergibt sich damit zunächst aus der Projektion des Dipolmomentes auf den Drehimpuls und anschließend durch eine erneute Projektion auf die Richtung z des elektrischen Feldes. Damit ergibt sich das zeitlich-gemittelte Dipolmoment nach Gleichung 3.4 zu

$$\langle \mu_z(t) \rangle_t = |\vec{\mu}| \cdot \cos(\gamma) \cdot \cos(\delta) = \frac{|\vec{\mu}|KM}{|\vec{J}|^2}, \quad (3.4)$$

wobei der Zusammenhang aus Gleichung 3.4 sich nun in Gleichung 3.3 verwenden lässt, wodurch man die Ablenkung d_i eines einzelnen Clusters im Rotationszustand $i = (J, K, M)$ erhält.

$$\begin{aligned} d_i(JKM) &= -\frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left(-\langle \mu_z(t) \rangle_t - \frac{\alpha_{\text{iso}}}{2} E_z \right) \\ &= \frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left(\frac{|\vec{\mu}|KM}{|\vec{J}|^2} + \frac{\alpha_{\text{iso}}}{2} E_z \right) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Die Gleichung zeigt, dass in Abhängigkeit des Rotationszustandes i die Ablenkung in unterschiedlichen Richtungen erfolgt, während die Polarisierbarkeit α_{iso} eine konstante Ablenkung in Richtung des Feldgradientens verursacht. Da die experimentell gemessene Ablenkung aus einem Mittelwert

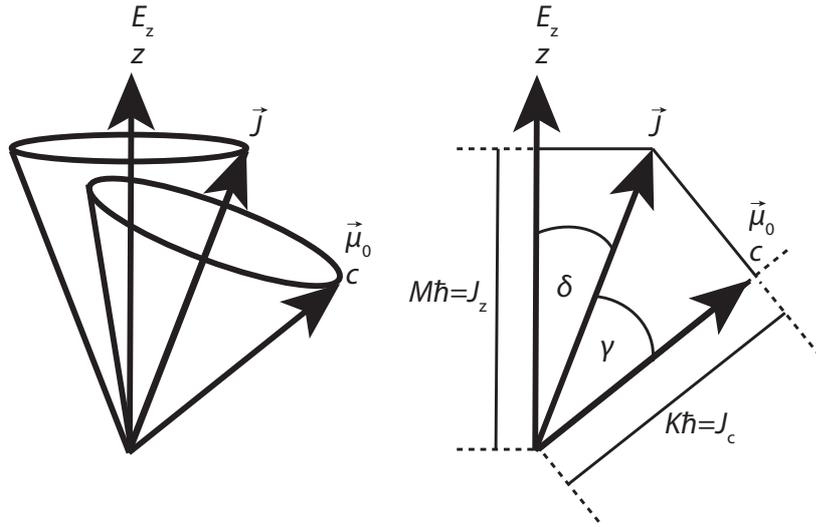


Abbildung 3.3: Rotation eines sphärisch-symmetrischen Rotators in einem elektrischen Feld. Das Molekülkoordinatensystem (a, b, c) ist so definiert, dass eine der Achsen (hier c) mit dem Dipolmomentvektor $\vec{\mu}$ übereinstimmt. Durch den Drehimpuls \vec{J} kommt es zur Präzession des gesamten Moleküls um die betrachtete externe Raumachse z . Besitzt das Molekül zusätzlich ein permanentes elektrisches Dipolmoment, so kommt es zu einer Nutation des Dipolmomentvektors $\vec{\mu}$ um die Drehimpulsachse. Dabei handelt es sich bei γ um den Nutations- und bei δ um den Präzessionswinkel. Der zeitlich gemittelte Ausdruck des Dipolmomentes $\vec{\mu}$ lässt sich mit der Projektion des Drehimpulses auf Dipolmomentachse ($K\hbar = J_c = |\vec{J}|\cos(\gamma)$) und Feldrichtung ($M\hbar = J_z = |\vec{J}|\cos(\delta)$) nach Gleichung 3.4 formulieren.⁸⁷

einer Vielzahl an abgelenkten Clustern besteht, muss Gleichung 3.5 über alle Rotationszustände i summiert werden. Hierzu muss die Verteilung $\rho_i = \rho_{JKM}$ der Rotationszustände des starren Rotators bekannt sein. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Verteilung nicht durch den Eintritt in das elektrische Feld (adiabatischer Feldeintritt¹¹¹) ändert. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass ρ_{JKM} durch eine thermische Gleichgewichts-Verteilung nach Boltzmann, also einer Rotationstemperatur T_{rot} , beschrieben werden kann.⁸ Die Rotationsenergie V_{rot} und damit auch die Form der Energieverteilung ρ hängt von der Art des Rotators ab. Für einen prolat-symmetrischen Rotator ($I_a < I_b = I_c$; $K\hbar = J_a$ bei Projektion des Dipolmomentes auf die a -Achse) ergibt sich die zugehörige V_{prol} über den Drehimpuls formuliert nach Gleichung 3.6 für die Rotationsenergie. Für einen oblat-symmetrischen Rotator ($I_a = I_b < I_c$; $K\hbar = J_c$ bei Projektion des Dipolmomentes auf die c -Achse) lässt sich der Ausdruck analog formulieren.

$$V_{\text{prol}}(J, K) = \frac{1}{2} \left(\frac{J_a^2}{I_a} + \frac{J_b^2}{I_b} + \frac{J_c^2}{I_c} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{J_a^2}{I_a} + \frac{J_b^2 + J_c^2}{I_b} \right) = \frac{|\vec{J}|^2}{2I_b} + \left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b} \right) \frac{K^2}{2} \quad (3.6)$$

Die Rotationsenergie und die zugehörige Energieverteilung hängen damit für einen symmetrischen Rotator von J, K ab, während für einen sphärischen Rotator wegen $I = I_a = I_b = I_c$ die Abhängigkeit von K verschwindet. Im Folgenden wird nur die Abhängigkeit von J betrachtet, wodurch die Näherung eines quasi-sphärischen Rotators angewandt wird. Da hier der klassische Grenzfall betrachtet wird, kann der Betrag des Drehimpulses $|\vec{J}|$ jeden Wert im Bereich $[0, \infty]$ annehmen, während die Quantenzahlen K und M nach Gleichung 3.4 jeweils auf $[-J, J]$ begrenzt sind. Damit ergibt sich die thermische Verteilung für einen sphärischen Rotator nach Gleichung 3.7 mit $1/\beta = k_B T_{\text{rot}}$ zu:

$$\rho_i(J) = \frac{\exp\left(\frac{-|\vec{J}|^2\beta}{2I}\right)}{\sum_{J=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-|\vec{J}|^2\beta}{2I}\right)}. \quad (3.7)$$

Die mittlere Ablenkung $\langle d \rangle$ eines Ensembles an Teilchen ergibt sich nun als Mittelwert nach Gleichung 3.8.¹⁰⁵ Dabei ist die Summe über alle Werte von J für $\rho_i(J)$ gleich eins, während die Summen über die antisymmetrischen K bzw. M dank des symmetrischen Wertebereichs $[-J, J]$ verschwinden.⁸ Somit hängt die mittlere Ablenkung (oder Verschiebung des Strahlprofils) von der Polarisierbarkeit des Clusters ab.

$$\begin{aligned} \langle d \rangle &= \sum_i \rho_i(J) \cdot d_i(JKM) = \frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J \sum_{M=-J}^J \rho_i(J) \left(\frac{|\vec{\mu}|KM}{|\vec{J}|^2} + \frac{\alpha_{\text{iso}}}{2} E_z \right) \\ &= \frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \sum_{J=0}^{\infty} \rho_i(J) \sum_{K=-J}^J \sum_{M=-J}^J \left(\frac{|\vec{\mu}|KM}{|\vec{J}|^2} + \frac{\alpha_{\text{iso}}}{2} E_z \right) = \frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \alpha_{\text{iso}} E_z \end{aligned} \quad (3.8)$$

Analog kann die Varianz b^2 aus der Verbreiterung des Strahlprofils berechnet werden.¹⁰⁵ Es zeigt sich, dass die Verbreiterung des Strahlprofils proportional zum Betragsquadrates $|\vec{\mu}|^2$ des Dipolmomentes ist.

$$\begin{aligned} b^2 &= \langle \langle d^2 \rangle - \langle d \rangle^2 \rangle = \sum_i \rho_i (d_i - \langle d \rangle_i)^2 = \left(\frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J \sum_{M=-J}^J \rho_i(J) \left(\frac{|\vec{\mu}|KM}{|\vec{J}|^2} \right)^2 \\ &= \left(\frac{A}{mv_x^2} \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 \frac{|\vec{\mu}|^2}{9} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt, wird der genaue funktionelle Zusammenhang zwischen angelegter Spannung U und den Werten für den Feldgradienten sowie die Feldstärke in der Kalibrationskonstante γ zusammengefasst. Wie in Abschnitt 2.3 genauer beschrieben, wird für die Extraktion des Dipolmomentbetrags aus der Verbreiterung b^2 die Plattenkondensator-Näherung ($E_z = U/d$ mit dem Elektrodenabstand d) verwendet. Hierdurch ergeben sich Gleichung 3.10 und 3.11 für die Bestimmung der isotropen Polarisierbarkeit aus der mittleren Verschiebung $\langle d \rangle$ und des Dipolmomentbetragsquadrats aus der Verbreiterung $\langle b^2 \rangle$ der experimentellen Strahlprofile.

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{mv_x^2} \alpha_{\text{iso}} \cdot U^2 \quad (3.10)$$

$$\langle b^2 \rangle = \left(\frac{\gamma}{mv_x^2} \frac{|\vec{\mu}|}{3} \cdot \frac{U^2}{E_z} \right)^2 = \left(\frac{\gamma}{mv_x^2} \frac{|\vec{\mu}|}{3} \cdot U \cdot d \right)^2 \quad (3.11)$$

Um diese Gleichungen auf einen stark-symmetrisch Rotator zu erweitern, muss, wie in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, die Energieverteilung des symmetrischen Rotators für die Berechnung von $\langle d \rangle$ und $\langle b^2 \rangle$ verwendet werden. Für den Grenzfall stärkerer elektrischer Felder muss der störungstheoretische Ansatz auf höhere Ordnungen erweitert werden. Hierdurch wird der Einfluss des permanenten Dipolmomentes auf die beobachtete Strahlprofilverschiebung im Experiment belegt. Für asymmetrische Rotatoren ist eine geschlossene Lösung der Rotationsdynamik nicht möglich.⁹⁵ Allerdings lässt sie sich, wie in Abschnitt 3.3 dargestellt, numerisch lösen. Der Fall eines nicht-starren Rotators wird in Abschnitt 3.4 diskutiert.

3.2.2 Stark-symmetrischer Rotator bei schwacher Feld-Wechselwirkung

Um das in Abschnitt 3.2.2 hergeleitete analytische Modell auf einen beliebigen symmetrischen Rotator zu erweitern, muss die zugehörige Rotationsenergie des symmetrischen Rotators (beispielsweise Gleichung 3.6 für einen prolaten Rotator) in Gleichung 3.7 für die Zustandsverteilungsfunktion eingesetzt werden. Die resultierende Verteilungsfunktion $\rho_{\text{rot,sym}} = \rho_i(J, K)$ hängt dadurch zusätzlich auch von K ab. Als Folge des symmetrischen Wertebereichs von K ergibt sich die mittlere Ablenkung eines symmetrischen Rotators weiterhin nach Gleichung 3.8. Die Verbreiterung $\langle b^2 \rangle$ hängt nach Gleichung 3.12⁸ sowohl von den absoluten Werten des Dipolmomentes als auch von den Trägheitsmomenten des Rotators ab.^{73,87} Eine detaillierte Herleitung der Integration ist in der Literatur zu finden.^{8,73,87,112}

$$\langle b^2 \rangle = \left(\frac{A}{m\nu_x^2} \right)^2 \frac{|\vec{\mu}|^2}{3} [1 - 3\zeta(\kappa)]. \quad (3.12)$$

Dabei ist die Funktion $\zeta(\kappa)$ ¹⁰⁹ vom Asymmetrie-Parameter^{8,111} $\kappa = I_a/I_c - 1$ abhängig und kann nach Gleichung 3.13 den Wertebereich $[(-1/3 + \pi/6), 1/3]$ annehmen.^{8,109,110,113}

$$\begin{aligned} \zeta(\kappa) &= \frac{1}{3|\kappa|} (1 + |\kappa| - \sqrt{\frac{1 + |\kappa|}{|\kappa|}} \operatorname{arcsinh}(\sqrt{|\kappa|})) \text{ für } \kappa > 0 \text{ (oblat)} \\ &= \frac{1}{3|\kappa|} (-1 + |\kappa| + \sqrt{\frac{1 - |\kappa|}{|\kappa|}} \operatorname{arcsinh}(\sqrt{|\kappa|})) \text{ für } \kappa < 0 \text{ (prolat)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Verbreiterung eines symmetrischen Rotators weicht demnach typischerweise (5 – 30) % vom Wert des sphärischen Rotator ab,⁷³ je nachdem wie die Verhältnisse der Trägheitsmomente sind. Es ist damit nicht möglich, für einen symmetrischen Rotator die dielektrischen Eigenschaften aus einem Strahlprofil zu extrahieren, ohne vorher die Struktur des Clusters zu kennen. Für einen sphärischen Rotator mit $\kappa = 0$ ist $\zeta(0) = \frac{2}{9}$, wodurch Gleichung 3.13 in Gleichung 3.11 für den sphärischen Rotator übergeht. Da die Abweichung bei nicht zu stark-symmetrischen Rotatoren gering ist, kann trotzdem mit Gleichung 3.11 das Dipolmoment näherungsweise aus der Strahlprofilverbreiterung extrahiert werden. Für einen asymmetrischen Rotator ist die Anwendung des Modells nicht möglich. Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, ist es alternativ möglich, für einen beliebigen klassischen Rotator das Problem numerisch exakt zu lösen.

3.2.3 Modell des starren sphärischen und symmetrischen Rotators bei stärkerer Feld-Wechselwirkung

Bei einer stärkeren Wechselwirkung zwischen elektrischem Feld der Stärke \vec{E} und Dipolmoment $\vec{\mu}$ eines Clusters ist die Störungstheorie erster Ordnung nicht mehr ausreichend, sodass der störungstheoretische Ansatz aus Abschnitt 3.2 erweitert werden muss. Gleichung 3.14 zeigt dies für den Fall einer Störungstheorie zweiter Ordnung (SOPT, *Second Order Perturbation Theory*).^{8,73,111}

$$V_{\text{ges},i} = V_i^{(0)} + V_i^{(1)} + V_i^{(2)} = V_i^{(0)} + \frac{\partial V_i^{(0)}}{\partial E_z} E_z + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V_i^{(0)}}{\partial E_z^2} E_z^2 \quad (3.14)$$

Die detaillierte Herleitung des Störterms $V_i^{(2)}$ ist in der Literatur zu finden.^{73,106,114} Für den klassischen Fall ergibt sich das Dipolmoment eines einzelnen prolat-symmetrischen oder sphärischen Rotators zu Gleichung 3.15.⁷³

$$\mu_z = \frac{-KM}{J^2} |\vec{\mu}| + \frac{|\vec{\mu}|^2 E_z}{4J^2 k_B T_{\text{rot}}} \left(1 - 3 \frac{K^2}{J^2} - 3 \frac{M^2}{J^2} + 5 \frac{K^2 M^2}{J^4} \right) \quad (3.15)$$

Analog zum Vorgehen in Abschnitt 3.2.1 für die FOPT lässt sich nun der Ausdruck für μ_z in Gleichung 2.3 einsetzen und die aus der SOPT resultierende Einzelablenkung d_i über die Verteilungsfunktion $\rho_i(J, K)$ des symmetrischen Rotators bestimmen. Der resultierende Ensemble-Mittelwert $\langle d \rangle$ der Ablenkung lässt sich über der Kalibrationskonstanten γ und der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Geometriefunktion $\zeta(\kappa)$ umschreiben.

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{m\nu^2} \left(\alpha_{\text{iso}} + \zeta(\kappa) \frac{|\vec{\mu}|^2}{k_B T_{\text{rot}}} \right) U^2 \quad (3.16)$$

Das SOPT-Modell zeigt, dass es einen dipolaren Beitrag zur Verschiebung gibt. Er hängt von der Geometrie des Clusters ab und ist für niedrige Rotationstemperaturen T_{rot} und hohe permanente Dipolmomentsbeträge $|\vec{\mu}|$ besonders relevant. Damit ist es bei Anwesenheit eines permanenten Dipolmomentes nur näherungsweise möglich, die Polarisierbarkeit der Cluster aus der Verschiebung $\langle d \rangle$ zu extrahieren. Eine Extraktion des Dipolmomentes über die Verbreiterung $\langle b^2 \rangle$ nach SOPT ist nicht möglich, weil einige der Integral- bzw. Summen-Terme bei der Bestimmung von $\langle b^2 \rangle$ divergieren.^{8,80}

3.3 Allgemeine Beschreibung der Rotationsbewegung von Kreiseln im elektrischem Feld

Wie in den vorherigen Abschnitten erklärt, ist es ohne genaue Kenntnis der geometrischen Struktur nur näherungsweise möglich, die dielektrischen Eigenschaften aus den elektrischen Ablenkprofilen zu extrahieren. In diesem Abschnitt wird eine alternative Vorgehensweise vorgestellt, bei der für eine bekannte Struktur die Rotationsdynamik eines Ensembles an N Cluster numerisch exakt gelöst wird. Dabei wird ihre Rotation über Eulerschen Kreisel-Gleichungen^{106,115–117} beschrieben, wodurch der Ansatz für einen starren Rotator beliebigen Typs bei gegebener Rotationstemperatur und Feldstärke gültig ist. Es werden lediglich Dipol- und Trägheitsmoment-Komponenten eines quantenchemisch berechneten Strukturkandidaten aus Abschnitt 4 benötigt, um die zugehörige Dipolmoment-Verteilungsfunktion $\rho(\langle \mu_z \rangle_t)$ zu generieren. Diese kann anschließend mit Hilfe des experimentellen Strahlprofils ψ_0 bei ausgeschaltetem Feld gefaltet werden, um ein simuliertes Strahlprofil $\psi_{\text{sim}}(z)$ zu erhalten. Der Vorteil gegenüber dem in der Literatur beschriebenen quantenmechanischem Vorgehen ist,^{8,106} dass der Ansatz der klassischen Trajektorie-Simulation besonders gut für steigende Clustergröße und Rotationsbesetzung geeignet ist.⁷⁹ In dem Bereich wird die quantenmechanische Beschreibung der Problemstellung zunehmend ineffizient. Da in dieser Arbeit vergleichsweise schwere Metall-Cluster (Größenordnung $I \approx 10^{-44} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$) bei einer typischen Rotationstemperatur von $T_{\text{rot}} = 10 \text{ K}$ untersucht werden, ergeben sich nach Gleichung 3.17⁸ hohe Besetzungszahlen J . Die typische Besetzungszahl J_{prob} ergibt sich für den kleinsten hier untersuchten Cluster $J_{\text{prob}}(\text{Sn}_5\text{P}) \approx 27$, während sich für den größten $J_{\text{prob}}(\text{Sn}_{22}\text{Gd}) \approx 116$ ergibt. In diesem Bereich können die besetzten Rotationszustände des Clusters in guter Näherung als ein Kontinuum angesehen werden, sodass die Beschreibung durch die klassische Mechanik geeignet ist.^{8,87}

$$J_{\text{prob}} \approx \sqrt{\frac{3k_B T_{\text{rot}} I}{\hbar^2}} \quad (3.17)$$

Für die Beschreibung der Rotationsbewegung ist es nötig, den Rotationszustand i eines Teilchens exakt zu definieren. Hierzu müssen sowohl die Orientierung des Moleküls gegenüber dem externen Feld als auch die Änderungsrate der Orientierung bekannt sein. Der entsprechende Zusammenhang kann zwischen körperfestem Molekülkoordinatensystem (a, b, c) und raumfestem Koordinatensystem (x, y, z) mit Hilfe der drei Eulerwinkel (ϕ, θ, ψ) eindeutig fest gelegt werden. Die Änderung der Drehwinkel kann über die entsprechende Winkelgeschwindigkeit ω auf die drei Rotationsachsen (a, b, c) des Rotators projiziert werden. Der Rotationszustand hängt damit von sechs Parametern ab, die über sechs gekoppelte Differentialgleichungen miteinander verknüpft sind.

Die Eulerwinkel in der rechtshändigen x-Konvention sind über die in Abbildung 3.4 dargestellten drei Rotationen definiert. Bei der ersten Rotation wird das raumfeste Koordinatensystem um die z-Achse mit dem Winkel ϕ gedreht. Die zweite Rotation dreht die (z, y) -Ebene um die Knotenlinie x' mit dem Winkel θ . Die dritte Rotation dreht das gesamte Zwischenkoordinatensystem (x', y', z') um den Eulerwinkel ψ . Mathematisch lässt sich die Rotation über die Eulerschen Rotationsmatrizen 3.18 darstellen,^{116,117} deren Matrixprodukt nach $A = BCD$ der gesamten Rotationsmatrix 3.19 entspricht. Mit ihr kann ein beliebiger Vektor aus dem raumfesten Koordinatensystem in das Molekülkoordinatensystem überführt werden. Da diese Rotationsmatrizen orthogonal sind,¹¹⁶ lässt sich mit der Inversen A^{-1} der Rotationsmatrix die umgekehrte Transformation durchführen. Da das elektrische Feld des Ablenkexperimentes im raumfesten Koordinatensystem definiert ist, muss die Rotationsmatrix in der Trajektorie-Simulation für jeden diskreten, numerischen Rotationsschritt angewandt werden, um Dipolmoment, Trägheitsmoment, Orientierung und Winkelgeschwindigkeit zwischen den Koordinatensystemen zu transformieren.

$$D = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} \cos(\psi) & \sin(\psi) & 0 \\ -\sin(\psi) & \cos(\psi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

$$A = \begin{pmatrix} \cos(\phi)\cos(\psi) - \sin(\phi)\cos(\theta)\sin(\psi) & \cos(\psi)\sin(\phi) + \cos(\phi)\cos(\theta)\sin(\psi) & \sin(\phi)\sin(\theta) \\ -\cos(\phi)\cos(\theta)\sin(\psi) - \cos(\phi)\cos(\psi) & \cos(\phi)\cos(\theta)\cos(\psi) - \sin(\phi)\sin(\psi) & \cos(\phi)\sin(\theta) \\ \sin(\theta)\sin(\psi) & -\sin(\theta)\cos(\psi) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Die zeitliche Änderung der Eulerwinkel hängt nach Abbildung 3.4 von der Winkelgeschwindigkeit ω_j ($j = a, b, c$) des Molekülkoordinatensystems ab und ist Gleichung 3.20 gegeben.

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dt} &= \omega_a \frac{\sin(\psi)}{\sin(\theta)} + \omega_b \frac{\cos(\psi)}{\sin(\theta)} \\ \frac{d\theta}{dt} &= \omega_a \cos(\psi) - \omega_b \sin(\psi) \\ \frac{d\psi}{dt} &= -\omega_a \frac{\sin(\psi)\cos(\theta)}{\sin(\theta)} - \omega_b \frac{\cos(\psi)\cos(\theta)}{\sin(\theta)} + \omega_c \end{aligned} \quad (3.20)$$

Die Eulerwinkel durchlaufen bei $\theta = 0, \pi$ eine Polstelle, was zu einem Verlust der ursprünglichen Orientierung führen kann.¹¹⁸ Deswegen werden die Eulerwinkel in der Trajektorie-Simulation durch Quaternionen ausgedrückt, wodurch sich nur die Gestalt der Transformationsmatrix sowie Gleichung 3.20 ändert. Die Änderung der Winkelgeschwindigkeit ist hier von nicht betroffen, da ihre zeitliche Entwicklung sich aus den Eulerschen Kreisgleichungen nach Gleichung 3.21 ergibt.^{115,116}

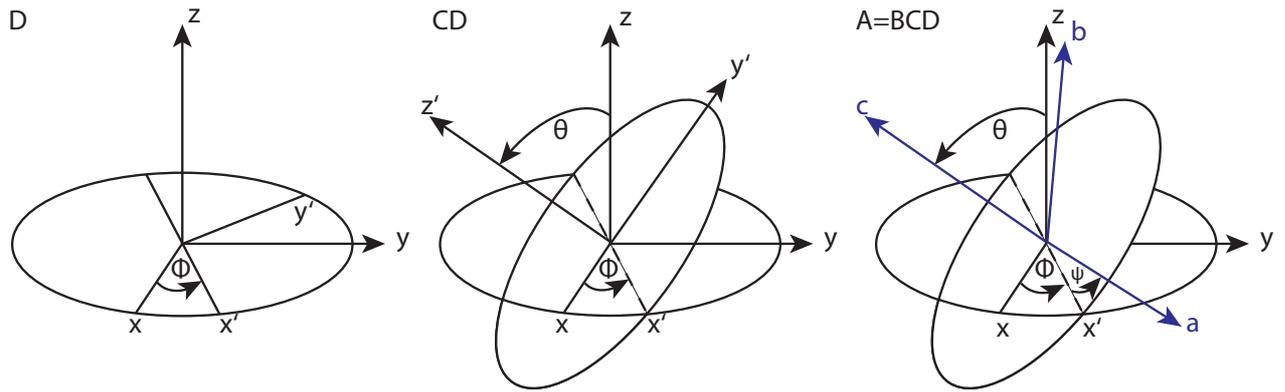


Abbildung 3.4: Darstellung der drei aufeinanderfolgenden Rotationen aus Gleichung 3.18, die das ortsfeste Koordinatensystem (x, y, z) in das Molekülkoordinatensystem (a, b, c) überführen. Jede Rotation entspricht der Drehung des Koordinatensystems um den einen der Eulerwinkel (ϕ, θ, ψ) gemäß der rechtshändigen x -Konvention. So entspricht das Anwenden der ersten Rotationsmatrix D der Rotation des Koordinatensystems von ϕ um die z -Achse, während die sukzessive Rotation mit C der Drehung der gesamten Ebene um die (gestrichelte) Knotenlinie x' mit dem Eulerwinkel θ darstellt. Die Anwendung der dritten Rotationsmatrix entspricht letztendlich einer Rotation des Zwischenkoordinatensystems (x', y', z') um ψ . Die sukzessive Anwendung der drei Rotationsmatrizen entspricht der Transformationsmatrix in Gleichung 3.19.¹¹⁶

Dabei resultiert das Drehmoment \vec{D} aus der Wechselwirkung des permanenten elektrischen Dipolmomentes $\vec{\mu}$ mit dem elektrischen Feld der Stärke \vec{E} über $\vec{D} = \vec{\mu} \times \vec{E}$. Da die Rotation der Teilchen in einem Molekularstrahl stattfindet, kann sie als isoliert betrachtet werden. Hierdurch bleibt auch der Drehimpuls während der Rotation erhalten. Die sechs gekoppelten Differentialgleichungen 3.20 und 3.21 werden über einen Gear-Predictor-Corrector-Algorithmus¹¹⁹ numerisch gelöst, der für eine genauere Berechnung stetiger Änderungen als besonders geeignet gilt.¹²⁰

$$\begin{aligned}
 D_a &= I_a \frac{d\omega_a}{dt} + (I_c - I_b)\omega_c\omega_b \\
 D_b &= I_b \frac{d\omega_b}{dt} + (I_a - I_c)\omega_a\omega_c \\
 D_c &= I_c \frac{d\omega_c}{dt} + (I_b - I_a)\omega_b\omega_a
 \end{aligned}
 \tag{3.21}$$

Die Anfangs-Rotationszustände und ihre statistische Häufigkeit $\rho_i(JKM)$ lassen sich unter Annahme einer thermischen Gleichgewichts-Verteilung nach Boltzmann durch einen Monte Carlo Metropolis-Algorithmus¹¹³ zu Beginn zufällig erzeugen. Es wird ein Ensemble an 2500 Zuständen generiert, deren Wertebereich aus der maximalen Besetzung der Rotationszustände mit Hilfe der Trägheitsmomente des Rotators abgeleitet wird. Da es sich dabei um einen relativ großen Wertebereich handelt, hat der exakte Wert keinen merklichen Einfluss auf die Verteilung. Das erzeugte Ensemble wird anschließend gespiegelt, um eine zufällige Vorpolarisation auszugleichen. Treten die Teilchen entsprechend langsam gegenüber einer Rotationsperiode in das elektrische Feld ein, ist die Näherung des adiabatischen Feldeintritts gegeben.^{87,111} Der Rotationszustand des Clusters wird nicht durch den Eintritt in das elektrische Feld beeinflusst. Die Richtigkeit dieser Annahme lässt sich über Translations- und Rotations-Geschwindigkeit der Cluster im Molekularstrahl abschätzen.^{8,117}

Die Trajektorie-Simulation resultiert in einer Rotationszustandsverteilung. Ihre statistische Häufigkeit wird über ihr Dipolmoment $\vec{\mu}$ und der Rotationsmatrix in $(\langle \mu_z \rangle_t / \rho_i(\langle \mu_z \rangle_t))$ -Wertepaare umge-

rechnet. Letztendlich ergibt sich so die Dipolmoment-Verteilungsfunktion $\rho(\langle\mu_z\rangle_t) = \sum_i \rho_i(\langle\mu_z\rangle_t)$ aus Abschnitt 3.1, sodass über Gleichung 3.22

$$d_i = \frac{A}{m_i v_{x,i}^2} (\langle\mu_z\rangle_{t,i} + \alpha_{\text{iso}} E_z) \quad (3.22)$$

die Ablenkung d_i berechnet werden kann. Diese wird verwendet, um das simulierte Strahlprofil nach Gleichung 3.1 zu berechnen. Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft eine Dipolmoment-Verteilungsfunktion und das aus ihr und dem Experiment resultierende simulierte Strahlprofil.

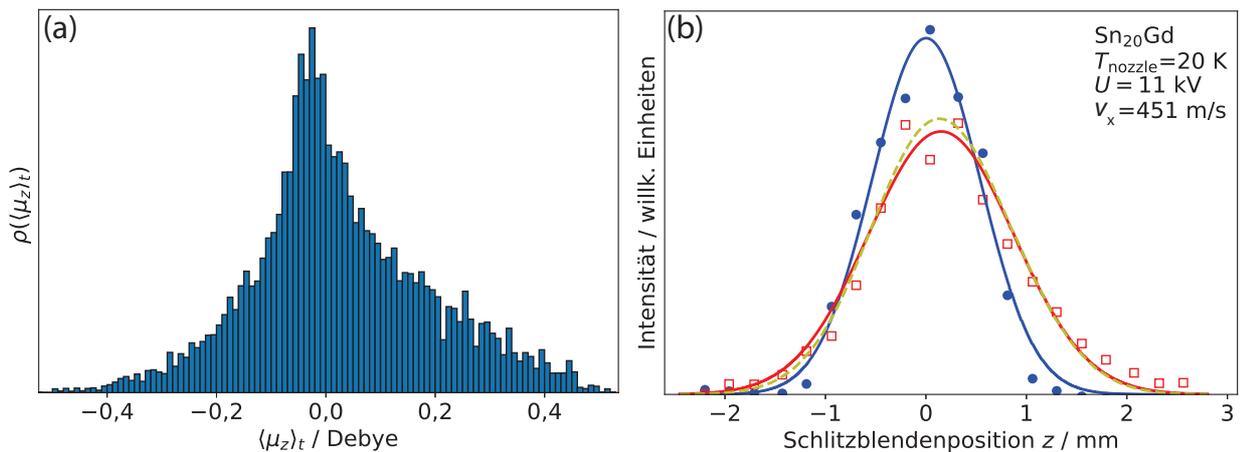


Abbildung 3.5: (a) Dipolmoment-Verteilungsfunktion eines durch die Dichtefunktionaltheorie vorhergesagten Kandidaten für Sn_{20}Gd aus der Trajektorie-Simulation bei 11 kV Spannung (U) und 10 K Rotations Temperatur. (b) Mit Hilfe des Gauß-Fits (blaue Linie) des nicht-abgelenkten Strahlprofils (blaue Punkte) ergibt sich das simulierte Strahlprofil (gelb, gestrichelt). Dieses beschreibt das immer noch annähernd Gauß-förmige Profil (rote Linie) des abgelenkten Strahlprofils (rote Punkte) sehr gut.

3.4 Thermische Anregung in Clustern

Die bisher aufgezeigten Modelle zur Beschreibung der Rotationsdynamik im elektrischen Feld gelten nur für starre Rotatoren, da ihre Wechselwirkung mit dem externen Feld nur durch die Rotationsenergie bestimmt wird. Im Fall einer thermischen Schwingungs-Anregung ist der Cluster jedoch nicht mehr rigide, sodass es zu einer zusätzlichen Zeitabhängigkeit von Trägheitsmoment, Polarisierbarkeit und Dipolmoment im elektrischen Feld kommt. Die Gleichungen der reinen Rotationsdynamik aus Abschnitt 3.3 sind damit nicht anwendbar. Mit zunehmender Schwingungs-Anregung kann sich das elektrische Dipolmoment im elektrischen Feld ausrichten. Es kann daher zwischen den zwei Grenzfällen rigider und vollständig flexibler Cluster unterschieden werden. Der Übergangsbereich dazwischen ist bisher nicht vollständig verstanden, da der Mechanismus der dort vorliegenden Kopplung von Rotation und Vibration auf die Ausrichtung des Dipolmomentes noch nicht bekannt ist. Im Grenzfall vollständiger Anregung (hohe internen Temperaturen T_{int}) wird der Cluster als „floppy“ oder fluktional bezeichnet.^{98,121} Seine dielektrischen Eigenschaften können über einen Langevin-Debye-(LD)-Ansatz beschrieben werden.⁹⁸ Im LD-Modell agieren die internen Freiheitsgrade als Wärmebad für das permanente elektrische Dipolmoment $\vec{\mu}$, sodass dieses relativ zur experimentellen Zeitskala schnell im Molekülkoordinatensystem rotiert. Entsprechend kann das LD-Modell nur

im Grenzfall großer Fluktuationen angewandt werden. Dabei sind im elektrischen Feld Orientierungen des Dipolmomentes parallel zum Feld energetisch begünstigt, wodurch es zur Polarisierung des Ensembles kommt. Dies spiegelt sich im elektrischen Ablenkexperiment als zusätzlicher Verschiebungsbeitrag $\langle d \rangle$ nach Gleichung 3.23 wider. Der Effekt ist proportional zum zeitlich-gemittelten Betragsquadrat $\langle |\vec{\mu}|^2 \rangle$ des Dipolmomentes und invers-proportional zur internen Temperatur T_{int} . Es kommt bei einem fluktionalen Cluster allerdings nicht zu einer Verbreiterung des Strahlprofils, da die zeitliche Änderung des Dipolmomentes gegenüber der experimentellen Zeitskala zu schnell ist. Zwar ist beim vorliegenden Versuchsaufbau T_{int} bzw. T_{vib} nicht direkt zugänglich, allerdings kann für den Bereich (30-70) K die Schwingungstemperatur näherungsweise der Düsentemperatur gleichgesetzt werden ($T_{\text{int}} = T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$).⁸¹ Für geringere und höhere Düsentemperaturen zeigt die Korrelation zwischen Cluster-Geschwindigkeit v_x und T_{vib} , dass es zur Abweichung von T_{nozzle} und T_{vib} kommen kann.

$$\langle d \rangle = \frac{\gamma}{m v^2} \left(\alpha_{\text{iso}} + \frac{\langle |\vec{\mu}|^2 \rangle}{3k_B T_{\text{int}}} \right) U^2 \quad (3.23)$$

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Clustern wurde thermische Schwingungs-Anregung ebenfalls beobachtet. Diese zeigt sich bei elektrischen Ablenkmessungen vor allem durch den Vergleich der Strahlprofile bei verschiedenen Düsentemperaturen T_{nozzle} oder im Vergleich mit dem simulierten Strahlprofil eines starren Rotators. Auch hier ist die durch die Schwingung verursachte Fluktuation des permanenten Dipolmomentes schnell gegenüber der Zeitskala des Experimentes.^{98,110} Es kommt dadurch zu einer reduzierten Verbreiterung des abgelenkten Strahlprofils, wodurch das experimentell bestimmte Dipolmoment zu gering ausfällt. Die Anwesenheit von thermischer Anregung lässt sich im Rahmen der Quantenchemie aus Abschnitt 4 genähert durch eine harmonische Schwingungsanalyse vorhersagen. Zeigen die Kandidaten niedrig-energetische Schwingungsmoden $\tilde{\nu}_i$, die mit den im Experiment vorliegenden Schwingungstemperaturen erreichbar sind, so kann es zur thermischen Anregung kommen. Eine Berechnung des Schwingungsgrundzustandes P_0 bei Berücksichtigung aller j Schwingungsmoden eines Clusters nach Boltzmann in Gleichung 3.24 zeigt, dass die meisten Cluster auch bei tiefen Temperaturen T_{vib} zumindest teilweise thermisch angeregt sein müssten.

$$P_0 = \prod_j \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_j}{k_B T_{\text{vib}}}\right) \right] \quad (3.24)$$

Allerdings ist noch nicht verstanden, ab welcher thermischen Anregung das Ablenkexperiment beeinflusst wird. So bestätigen magnetische Ablenkmessungen⁹⁹ die theoretisch vorhergesagte thermische Anregung von Clustern, obwohl sich die meisten dieser Spezies im elektrischen Ablenkexperiment wie starre Rotatoren verhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein einfaches Zwei-Komponenten-Modell angewandt, um den effektiven Anteil thermisch angeregter Zustände im elektrischen Ablenkexperiment quantitativ zu erfassen. Das Modell ist an den LD-Ansatz angelehnt und geht davon aus, dass es eine Fraktion P_0 vollständig rigider Cluster gibt, deren Strahlprofilverbreiterung nicht beeinflusst wird. Es wird angenommen, dass die zweite Fraktion P_1 eine vollständige Schwingungs-Anregung erfährt und deswegen eine verschwindend geringe Verbreiterung aufzeigt. Das Modell erlaubt es, die elektrischen Ablenkprofile zu reproduzieren, wenn der Anteil P_0 als Anpassungsparameter verwendet wird. Der resultierende effektive Anteil thermisch angeregter Zustände im elektrischen Ablenkexperiment fällt kleiner aus als die quantenchemische Vorhersage, welche durch die magnetische Ablenkexperimente bestätigt werden.⁹⁹ Weiterhin scheint es innerhalb des Modells eine Korrelation zwischen effektivem Anteil, niedrigen Schwingungsmoden und ausgeprägten Dipolmomenten zu geben. So scheinen Cluster mit großen absoluten Werten des elektrischen Dipolmomentes empfindlicher auf thermische Anregung im elektrischen Ablenkexperiment zu reagieren.^{99,108}

4 Quantenchemische Beschreibung dotierter Zinn-Cluster

Wie in Abschnitt 3 erklärt, lassen sich die dielektrischen Eigenschaften eines Clusters ohne Vorwissen seiner Struktur nur näherungsweise aus dem experimentell gemessenen Strahlprofil bestimmen. Es ist allerdings möglich, sowohl Struktur als auch Eigenschaften der Cluster quantenchemisch zu berechnen. Ein Vergleich aus Theorie und Experiment erlaubt eine Strukturaufklärung über die Trajektorie-Simulationen aus Abschnitt 3.3.

4.1 Die quantenchemische Beschreibung des Systems

Die Strukturaufklärung des elektrischen Ablenkexperiments benötigt eine genaue quantenchemische Berechnung von Struktur und Dipolmoment. Bereits geringe Abweichungen können einen deutlichen Einfluss auf das simulierte Strahlprofil haben. Hierfür wird eine genaue quantenchemische Modellierung der Cluster benötigt, in deren Mittelpunkt das Aufstellen des Hamilton-Operators \hat{H} und das Lösen der (zeitunabhängigen) Schrödingergleichung $\hat{H}\Psi = E\Psi$ steht. Diese ist für molekulare Mehrelektronensysteme wie dotierte Zinn-Cluster jedoch sehr kompliziert und analytisch nicht mehr zugänglich, sodass eine Reihe von Näherungen getroffen werden müssen, deren Gültigkeit stark von der Problemstellung abhängen.

Der vollständige (nicht-relativistische) Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{voll.}}$ ergibt sich für ein Molekül mit K Kernen und N Elektronen nach Gleichung 4.1.¹²² Dabei bezeichnen die Indizes a, b die Kerne und i, j die Elektronen. Entsprechend sind M_a Kernmasse und Z_a Kernladungszahl, während m_e die Elektronenmasse und e die Elementarladung ist. Die entsprechenden Abstände werden mit R_{ab} , r_{ai} und r_{ij} abgekürzt. Bei Δ handelt es sich hier um den Laplace-Operator. Der Hamilton-Operator lässt sich auch über die Operatoren für die kinetische \hat{T} und potentiellen Energie \hat{V} für Kerne K und Elektronen e abkürzen.^{122,123}

$$\hat{H}_{\text{voll.}} = \underbrace{-\sum_{a=1}^K \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a}_{\hat{T}_K} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_{\hat{T}_e} + \underbrace{\sum_{a=1}^{K-1} \sum_{b=a+1}^K \frac{Z_a Z_b e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ab}}}_{\hat{V}_{KK}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} - \underbrace{\sum_{a=1}^K \sum_{i=1}^N \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{aj}}}_{\hat{V}_{eK}} \quad (4.1)$$

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-(BO)-Näherung wird angenommen, dass die Bewegung der Kerne aufgrund ihrer Trägheit von der Bewegung der Elektronen abgetrennt werden kann.¹²² Hierdurch muss nur der elektronische Teil der Schrödingergleichung parametrisch für einen festen Satz an Kernkoordinaten gelöst werden.¹²⁴ Die Terme \hat{T}_K und \hat{V}_{KK} sind konstant. Die elektronische Wellenfunktion $\Psi_{\text{ele.}}$ kann über einen Produktansatz $\Psi_{\text{voll.}} = \Psi_{\text{Kern}} \Psi_{\text{ele.}}$ separiert werden. Dennoch ist der verbleibende elektronische Anteil in Gleichung 4.2 kompliziert, da die Cluster aus einer Vielzahl an wechselwirkenden Elektronen bestehen. Diese Wechselwirkung wird als elektronische Korrelation bezeichnet. Sie ist vollständig im Operator \hat{V}_{ee} enthalten und kann in mehrere Anteile aufgeteilt werden.

$$\hat{H}_{\text{ele.}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK} \quad (4.2)$$

Für ein tiefer gehendes Verständnis ist es an dieser Stelle sinnvoll, sich mit dem Hartree-Fock-(HF)-Formalismus zu beschäftigen.¹²² Da es sich hier um eine grundlegende Methode zur quantitativen Beschreibung von Mehrelektronensystemen handelt, ergeben sich viele Begriffe aus oder relativ zu HF. So ist beispielsweise der Begriff der Korrelationsenergie als Differenz zwischen exakter Energie und HF-Energie E_{HF} definiert. Allerdings ist ein Teil der elektronischen Korrelationswechselwirkung bereits in E_{HF} erfasst, weil diese aus dem Operator \hat{V}_{ee} resultieren. HF liefert dabei bereits 99 % der Gesamtenergie des Systems, die verbleibenden 1 % der Korrelationsenergie sind jedoch chemisch relevant.^{122,123}

Die in HF enthaltene Fermi(onische)-Korrelation gilt nur für Elektronen gleichen Spins und besitzt kein klassisches Analogon. Sie wird auch als Austauschwechselwirkung bezeichnet, da sie eine Energiereduzierung bewirkt, wenn Elektronen gleichen Spins ihre Position in entarteten Orbitalen austauschen können. Sie erklärt, warum nach der Hund'schen Regel der Chemie die Spinorbitale zunächst halb gefüllt werden und stabilisiert High-Spin-Komplexe. Sie bewirkt ein Abschwächen der Coulomb-Abstoßung von Elektronen gleichen Spins und ist eine Konsequenz aus der Ununterscheidbarkeit der Elektronen. Diese bewirkt, dass für die Gesamtwellenfunktion eines Systems aus N Elektronen kein einfacher Produktansatz $\Psi = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N)$ verwendet werden kann. So gelten weitere vertauschte Anordnungen (beispielsweise sinnbildlich Elektron 1 in Ψ_2) als gleichwertig, da sie die gleiche Energie besitzen und damit austausch-entartet sind. Hierdurch ergeben sich $N!$ mögliche Permutationen. Diese Art von Wellenfunktion kann als Linearkombination über alle Permutationen oder als Slater-Determinante formuliert werden.¹²² Die resultierende Form der Wellenfunktion Ψ_{SD} bewirkt ebenfalls, dass zwei Elektronen im exakt gleichen Zustand ($\Psi_i = \Psi_j$) sich gegenseitig kompensieren und keinen Beitrag zur Determinante liefern. Zwei Elektronen können damit nicht im gleichen Zustand sein. Diese reduzierte Wahrscheinlichkeit, das Elektron am gleichen Ort zu finden, wird als Fermi-Loch bezeichnet. Jedes Elektron ist quasi von Löchern in der Verteilung der anderen Elektronen umgeben.¹²⁵ Zwar steigt durch die Fermi-Korrelation der aus \hat{V}_{ee} resultierende Term, allerdings wird durch die höheren Werte von r_{ij} die Kernladung weniger abgeschirmt. Der aus \hat{V}_{eK} resultierende Term wird damit dank steigender Kern-Elektron-Anziehung größer und überkompensiert den Beitrag aus \hat{V}_{ee} .¹²⁶ Im HF-Formalismus sind Elektronen unterschiedlichen Spins jedoch nicht korreliert, weil diese sich nur im gemittelten Potential-Feld der anderen Elektronen bewegen.

Die von HF vollständige erfasste Fermi-Korrelation ist ein Anteil der instantanen Abstoßung der Elektronen, die auch als dynamische Korrelation bezeichnet wird. Sie besitzt eine eher kurze Reichweite und kann von anderen Methoden wie Møller-Plesset, Coupled Cluster oder Konfigurationswechselwirkung (*Configuration Interaction, CI*) genauer beschrieben werden.^{122,127,128} Diese Methoden werden oft als Post-HF-Methoden zusammengefasst. Bis zu diesem Punkt wurde allerdings noch nicht berücksichtigt, dass es zusätzlich zur Grundzustandskonfiguration, die durch eine Slater-Determinante beschrieben wird, noch weitere virtuelle Zustände in energetischer Nähe geben kann. Um den Einfluss dieser gleichwertigen Konfigurationen zu berücksichtigen, muss die Wellenfunktion aus einer Linearkombination aus mehreren Referenz-Determinanten gebildet werden.¹²³ Methoden die dies berücksichtigen werden Multireferenz- oder Multikonfigurations-Methoden genannt. Diese Art von Korrelation hat eine größere Reichweite und wird als statische Korrelation bezeichnet, da sie bewirkt, dass Elektronen sich durch das Besetzen von verschiedenen Raumorbitalen dauerhaft vermeiden. Sie ist besonders wichtig für Systeme mit vielen Valenzelektronen wie Lanthanoide bzw. im Rahmen dieser Arbeit Lanthanoid-dotierte Zinn-Cluster. Allerdings sind Multikonfigurations-Methoden sehr rechenaufwendig, wodurch eine exakte Beschreibung der Elektronenkorrelation für größere Systeme, wie die in dieser Arbeit untersuchten Zinn-Cluster, nicht möglich ist.

4.2 Dichtefunktionaltheorie

Eine Möglichkeit, größere Systeme quantenchemisch möglichst exakt ohne Multireferenz zu beschreiben, bietet die Dichtefunktionaltheorie (DFT), die sich als geeignete Methode zur genauen quantenchemischen Beschreibung von Clustern etabliert hat.^{8,129} Diese ist im Vergleich zu anderen Methoden bei ausreichend hoher Genauigkeit kosteneffizient implementiert. Die DFT verwendet nicht die Wellenfunktion, sondern die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ als zentrale Größe zur Beschreibung des Systems. Sie ist allgemein nach Gleichung 4.3 definiert und ergibt sich als Integration der Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi|^2$ über die Volumenelemente (hier bei Vernachlässigung des Spins) $d^3\vec{r}_N$ aller Elektronen mit Ausnahme des ersten, multipliziert mit ihrer Anzahl N .¹²²

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N |\psi|^2 \quad (4.3)$$

Dabei macht sich die DFT zunutze, dass die Eigenschaften des Systems vollständig in seiner Elektronendichte abgebildet sind.^{122,123} So ist die Anzahl an Elektronen durch das Integral über die Elektronendichte definiert, während Spitzen in $\rho(\vec{r})$ durch die Position der Kerne verursacht werden. Ihre Höhe erlaubt Rückschluss über die zugehörige Kernladung. Es gibt folglich eine eindeutige Korrespondenz zwischen Zustand und Zustands-Elektronendichte.^{122,123} Dieser Zusammenhang wird als erstes Hohenberg-Kohn-Theorem bezeichnet. Die Energie E des Zustandes kann damit als Funktional $E[\rho]$ der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ formuliert werden. Das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem besagt, dass es durch Minimierung des Energiefunktionals bezüglich der Variation der Elektronendichte möglich ist, die Grundzustandsenergie des Systems zu erhalten.^{122,130} Allerdings ist der funktionelle Zusammenhang zwischen Zustand und Elektronendichte nicht eindeutig bekannt und muss bestimmt werden. Gleichung 4.4 stellt den Ausdruck für das Energiefunktional dar. Dabei können die systemunabhängigen Anteile in dem Hohenberg-Kohn-Funktional¹³⁰ $F[\rho]$ zusammengefasst werden, während es sich beim zweiten Term um systemspezifische Anteile durch das externe Potential $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ handelt.

$$E_{\text{ele.}}[\rho] = \underbrace{\hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{F[\rho]} + \int d^3\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r}) \quad (4.4)$$

Es wird ein fiktives Referenz-System aus N nicht-wechselwirkenden Elektronen definiert, welches die gleiche Grundzustandsdichte wie das reale System aus N wechselwirkenden Elektronen hat. Als Konsequenz kann die Gesamtwellenfunktion des Systems als Produktansatz aus Orbitalen, den sogenannten Kohn-Sham-(KS)-Orbitalen, definiert werden. Wegen der Einführung dieses KS-Referenzsystems wird der Formalismus jetzt als KS-DFT bezeichnet. Die Wellenfunktion des Systemzustandes ergibt sich damit erneut als Slater-Determinante und die Elektronendichte als einfache Summe über das komplexkonjugierte Betragsquadrat zu $\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\Psi_k(\vec{r})|^2$ aus den KS-Orbitalen. Dies ermöglicht eine bessere Darstellungen des kinetischen Energieterms $\hat{T}_e[\rho]$ der Elektronen in $F[\rho]$, welcher nun für das KS-Referenzsystem berechnet werden kann. Die Ausdrücke stimmen nur in Näherung mit dem realen System überein. Unterschiede zwischen den beiden Systemen werden im Austausch-Korrelations-(xc)-Funktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ nach Gleichung 4.5 zusammengefasst:¹³⁰ Anteile der kinetischen Energie, Selbstwechselwirkungskorrektur,¹³¹ Austausch- und Korrelationsterme. Der Ausdruck für die kinetische Energie der Elektronen im KS-System ergibt sich damit zu $\hat{T}_{\text{KS}}[\rho]$, während der Term $\hat{V}_{ee}[\rho]$ in den bekannten Coulomb-Term¹²² $\hat{J}[\rho]$ sowie einen unbekanntem Term $E_{\text{xc}}[\rho]$ zerlegt wird. KS-DFT ist damit im Gegensatz zu HF exakt, wenn ein geeigneter Ausdruck für $E_{\text{xc}}[\rho]$ gegeben ist und dieses das System exakt beschreibt. Die DFT umgeht damit die Problematik der Elektronenkorrelation durch die Suche nach dem exakten xc-Funktional.

$$E_{xc}[\rho] = (\hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho]) + (\hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]) \quad (4.5)$$

Ähnlich wie beim HF-Verfahren^{122,123} ergeben sich die N KS-Orbitale nun als Lösung von N Eielektronen-Eigenwertgleichung, den Kohn-Sham-Gleichungen (Gleichung 4.6).¹²² Die KS-Gleichung enthält damit nur implizite Ausdrücke für die Austausch- und Korrelationsterme, wodurch sich ein Elektron ähnlich wie bei HF im gemittelten Feld bewegt. Dabei handelt es sich bei $V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)$ um das effektive Potential aus $(N - 1)$ Elektronen und K Kernen, in dem sich das Elektron i bewegt, dessen Zustand durch das KS-Orbital $\Psi_k(\vec{r}_i)$ beschrieben werden kann. Die Gesamtwellenfunktion des Systems besteht aus einer Slater-Determinante. Bei $V_{xc}(\vec{r}_i)$ handelt es sich um das Austausch-Korrelations-Potential. Die KS-Orbitale minimieren die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ über Gleichung 4.5. Das KS-Gleichungssystem muss iterativ gelöst werden, da $V_{xc}(\vec{r}_i)$ bereits die gesuchten optimalen Koeffizienten der Wellenfunktion für das minimale Energiefunktional beinhaltet (selbstkonsistente Feldnäherung).

$$\left[\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i - \sum_{a=1}^K \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^N \int d^3\vec{r}_j \frac{e^2 \Psi_l^*(\vec{r}_j) \Psi_l(\vec{r}_j)}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{V_{\text{eff}}(\vec{r}_i)} + \underbrace{V_{xc}(\vec{r}_i)}_{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}} \right] \Psi_k(\vec{r}_i) = \epsilon_k \Psi_k(\vec{r}_i) \quad (4.6)$$

Außer für ein homogenes Elektronengas sind für das xc-Funktional E_{xc} keine geschlossene analytische Form bekannt.¹²³ Deswegen müssen verschiedene Näherungen getroffen und mitunter semiempirische Mischparameter aufeinander abgestimmt werden. Diese Parameterabhängigkeit stellt ein Problem dar, da es nicht wie bei anderen Methoden möglich ist, die Rechnung systematisch zu erweitern oder zu verbessern. Allerdings gilt nach dem zweiten Hohenberg-Kohn-Theorem dennoch, dass eine Rechnung mit tieferer Energie (bei gleichem Level der Theorie) besser ist als die Vergleichsrechnung. Trotz fehlender Systematik können die bisher entwickelten Funktionale aufgrund ihrer Annahmen in verschiedene Kategorien eingeteilt werden. Diese gelten als unterschiedlich genau und kostenaufwendig. Genaue Information zur mathematischen Form der Funktionale sind in der Literatur ausführlich erklärt.¹²³ Die einfachste Kategorie ist die lokale Dichtenäherung (LDA). Sie geht davon aus, dass die lokale Dichte nur schwach variiert und als homogenes Elektronengas beschrieben werden kann. Eine Variante hiervon ist die lokale Spindichtenäherung (LSDA), die die Spindichte in offenschaligen Systemen berücksichtigt. Näherungen wie PBE, die zusätzlich den Gradient der Dichte berücksichtigen, beschreiben Inhomogenitäten und Spitzen in der Elektronendichte oder Ladungsverteilung genauer. Sie werden als GGA-Funktionale (*Generalized Gradient Approximation*) bezeichnet. Dieses Konzept kann mit höheren Ableitungen der Dichten auf meta-GGA-Funktionale wie TPSS erweitert werden. Funktionale, die Anteile des exakten HF-Austauschterms beimischen, werden als Hyper-GGA- oder Hybrid-Funktionale bezeichnet. Da HF vollständig selbstwechselwirkungsfrei ist, wird dadurch der Fehler der Selbstwechselwirkung in der DFT reduziert. Hybridfunktionale haben sich als Standard für die quantenchemische Beschreibung (dotierter) Zinn-Cluster etabliert. Die in dieser Arbeit verwendeten Funktionale PBE0, B3P86 und B3LYP gehören alle in diese Kategorie. Die Untergruppe der reichweitenseparierten Hybridfunktionale verwendet zusätzlich abstandsabhängige Terme im Coulomb-Operator, um das langreichweitige Verhalten der Austauschwechselwirkung besser zu beschreiben. Hier wird vor allem der Selbstwechselwirkungsfehler reduziert, was für die Beschreibung weniger fest gebundenen Elektronen und Elektronenanregung relevant ist.¹²³ Doppelhybrid-Funktionalen¹²³ versuchen Informationen aus den virtuellen KS-Orbitalen zu berücksichtigen, um die Elektronenkorrelation besser zu beschreiben.

Aufgrund der semi-empirischen Natur der Funktionale,¹²⁹ benötigt die Anwendung der DFT bzw. eines bestimmten Funktionals für eine Problemstellung immer den Vergleich mit Benchmark-Rechnungen welche eine explizite Beschreibung der Korrelationswechselwirkung beinhalten oder mit experimentellen Daten. Allerdings besitzt die DFT auch unabhängig von der Wahl des Funktionals eigene systematische Schwächen.¹³¹ So können beispielsweise im Gegensatz zu HF Selbstwechselwirkungsfehler auftreten.¹³⁰ Diese trägt auch zu einer qualitativ falschen Beschreibung¹²³ des Dissoziationsverhaltens radikaler Kationen wie H_2^+ oder He_2^+ bei.¹³² Auch eine genaue Beschreibung der Energiezustände bei verschiedenen elektronischen Spinnultiplizitäten kann eine Herausforderung sein.¹²³ So weisen zwei Spinzustände, welche aus der gleichen Konfiguration entstehen, eine ähnliche Elektronendichte auf, wodurch die Lösungen der KS-Gleichung sehr empfindlich auf Details in der Modellierung des xc-Funktional (Multipllett-Problem^{130,133}) reagieren. Dabei bevorzugen reine DFT-Methoden häufig niedrige Spinzustände, während HF hohe Spinzustände bevorzugt. Bei der Verwendung von Hybridfunktionalen hängt dies von der genauen Parametrisierung und dem Austausch-Anteil ab¹²³. Auch kann es bei der DFT zur Spinkontamination kommen,^{123,130} die im Gegensatz zu HF nicht eindeutig korrigiert werden kann.

Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft verschiedene dotierte Zinn-Cluster, die (mit Ausnahme von $Sn_{12}Mn$) im Rahmen dieser Arbeit mit dem genetischen Algorithmus mit pw-DFT (PBE vom Typ RRKJUS)¹³⁴⁻¹³⁶ global optimiert und anschließend mit atomzentrierter Gauß-Orbital-basierter DFT (PBE0/def2-TZVPP)¹³⁷⁻¹⁴⁰ lokal optimiert wurden.

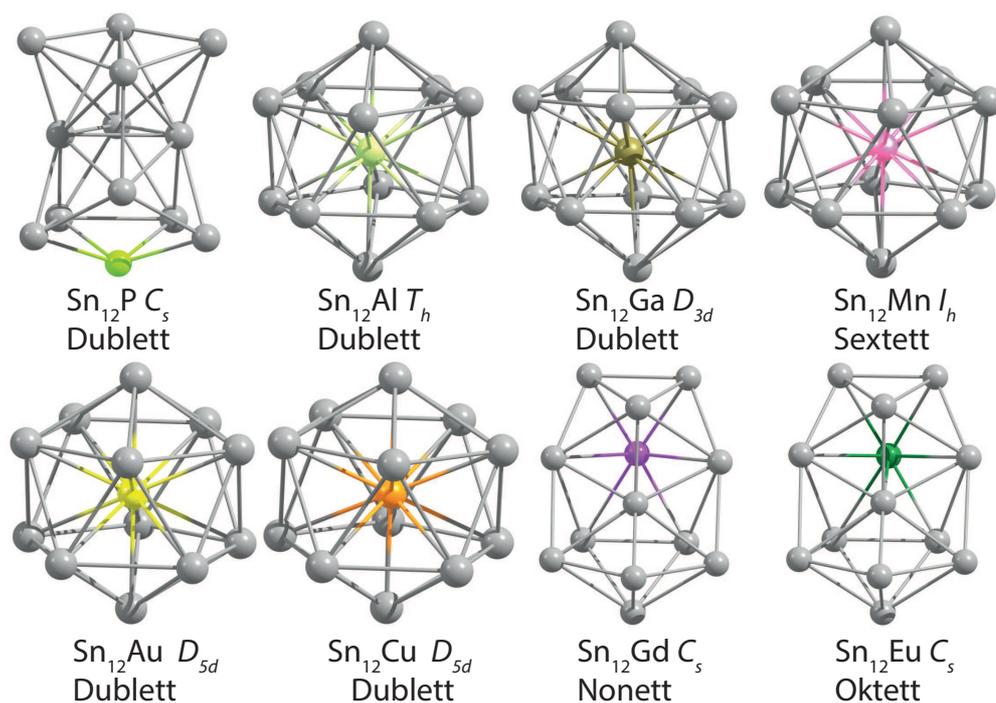


Abbildung 4.1: Grundzustandsstrukturen von ausgewählten dotierten Zinn-Clustern (PBE0/def2-TZVPP), die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden. Während bei einer n-Dotierung mit Phosphor das Fremdatom exohedral eingebaut wird, entsteht bei einer p-Dotierung mit Aluminium oder Gallium ein endohedrales Komplex. Dieser ähnelt der Dotierung mit den Übergangsmetallen (Mangan, Gold, Kupfer). Die Dotierung mit den Seltenen Erden Gadolinium und Europium resultiert in ein anderes, exohedrales Strukturmotiv mit hoher elektronischer Spinnultiplizität.

4.3 Globale Optimierung

Die geometrische Struktur eines Clusters kann aus quantenchemischer Sicht als ein Punkt auf einer Potentialhyperfläche betrachtet werden. Der Funktionswert entspricht der Energie, welche sich aus den $3N - 5$ bzw. $3N - 6$ unabhängigen, internen Koordinaten der Struktur zusammensetzt und sich im Rahmen der BO-Näherung¹²² durch das Lösen der elektronischen Schrödingergleichung ergibt. Der Grundzustand einer Struktur entspricht dem globalen Minimum (GM) dieser Potentialhyperfläche, während höher liegende Minima stabilen Isomeren, Sattelpunkte metastabilen Übergangstrukturen und Maxima besonders instabilen Strukturen entsprechen.⁹ Die Strukturaufklärung lässt sich damit mathematisch auf ein globales Optimierungsproblem reduzieren, da nicht jeder Punkt auf der Hyperfläche chemisch relevant ist. Damit die experimentellen Strukturen eindeutig identifiziert werden können, müsste die gesamte Potentialhyperfläche abgesucht und berechnet werden. Da dies jedoch computertechnisch nicht umsetzbar ist, werden globale Optimierungsmethoden verwendet. Diese suchen gezielt die Potentialhyperfläche ab, ohne diese vollständig berechnen zu müssen. Die in dieser Arbeit verwendete globale Optimierungsmethoden sind genetische Algorithmen (GAs) der Birmingham GA-Familie.^{9,141-144} Diese erzeugen zufällig Strukturen und wenden Operationen (beispielsweise Paarung, Mutation, Selektion) auf diese an, deren Terminologie an die Evolutionsbiologie angelehnt ist.⁹ Es gibt jedoch eine Vielzahl weiterer globaler Optimierungsmethoden, die bereits erfolgreich auf die Strukturvorhersage von Clustern angewandt wurde. Beispiele hierfür sind Melted Annealing,¹⁴⁵ Basin Hopping¹⁴⁶ und Particle Swarm Intelligence.¹⁴⁷ Aktueller Gegenstand der Forschung sind auch Methoden des maschinellen Lernens,^{148,149} die beispielsweise über neuronale Netzwerke versuchen Struktur oder direkt die quantenchemische Energie vorherzusagen.¹⁵⁰⁻¹⁵²

Bei der Modellierung der Potentialhyperfläche muss ein Kompromiss aus Genauigkeit und Recheneffizienz gefunden werden. Während größere Strukturen (typischerweise mit mehr als 30 Atomen)¹⁴¹ noch gut mit empirischen Potentialen wie Gupta^{6,7} dargestellt werden können, benötigen kleinere Cluster eine explizite quantenchemische Darstellung^{8,9}. Dies liegt an der zunehmenden Diskretisierung der Energieniveaus (Größenquantisierungseffekt)⁴ sowie dem steigenden Anteil der Oberflächenatomen³ mit sinkender Systemgröße. Für den in dieser Arbeit verwendeten Größenbereich hat sich die ebene-Wellen-Dichtefunktionaltheorie (*plane wave* DFT) als besonders effizient herausgestellt.¹⁴¹ Die resultierenden Strukturkandidaten der globalen Optimierung werden anschließend nach Energie- und Strukturkriterien sortiert und wie in Abschnitt 4.2 gezeigt auf einem höherem Level der Theorie (Gauß-Orbital-basierte DFT) unter Einbezug des Spins lokal optimiert. Als Strukturkriterium haben sich im Laufe dieser Arbeit die atomaren Abstände innerhalb der Struktur als besonders effizient herausgestellt. Von den so sortierten Kandidaten werden anschließend die Dipolmoment- und Trägheitsmoment-Komponenten in der klassischen Trajektorie-Simulation aus Abschnitt 3.3 weiterverwendet. Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der globalen Optimierung der in dieser Arbeit untersuchten Europium-dotierten Zinn-Clustern (Sn_NEu mit $N = 6 - 18$) unter 0,1 Elektronenvolt (eV) relativ zum hier identifizierten Minimum. Der Vergleich mit den Gadolinium-dotierten Clustern ist interessant, weil er den Einfluss des zusätzlichen 5d-Elektrons am Gd hervorhebt. Bereits die Studien an Eisen- und Mangan-dotierten Clustern zeigen, welchen Einfluss ein zusätzliches d-Elektron auf endohedrale Cluster und ihre Eigenschaften haben kann.^{82,83}

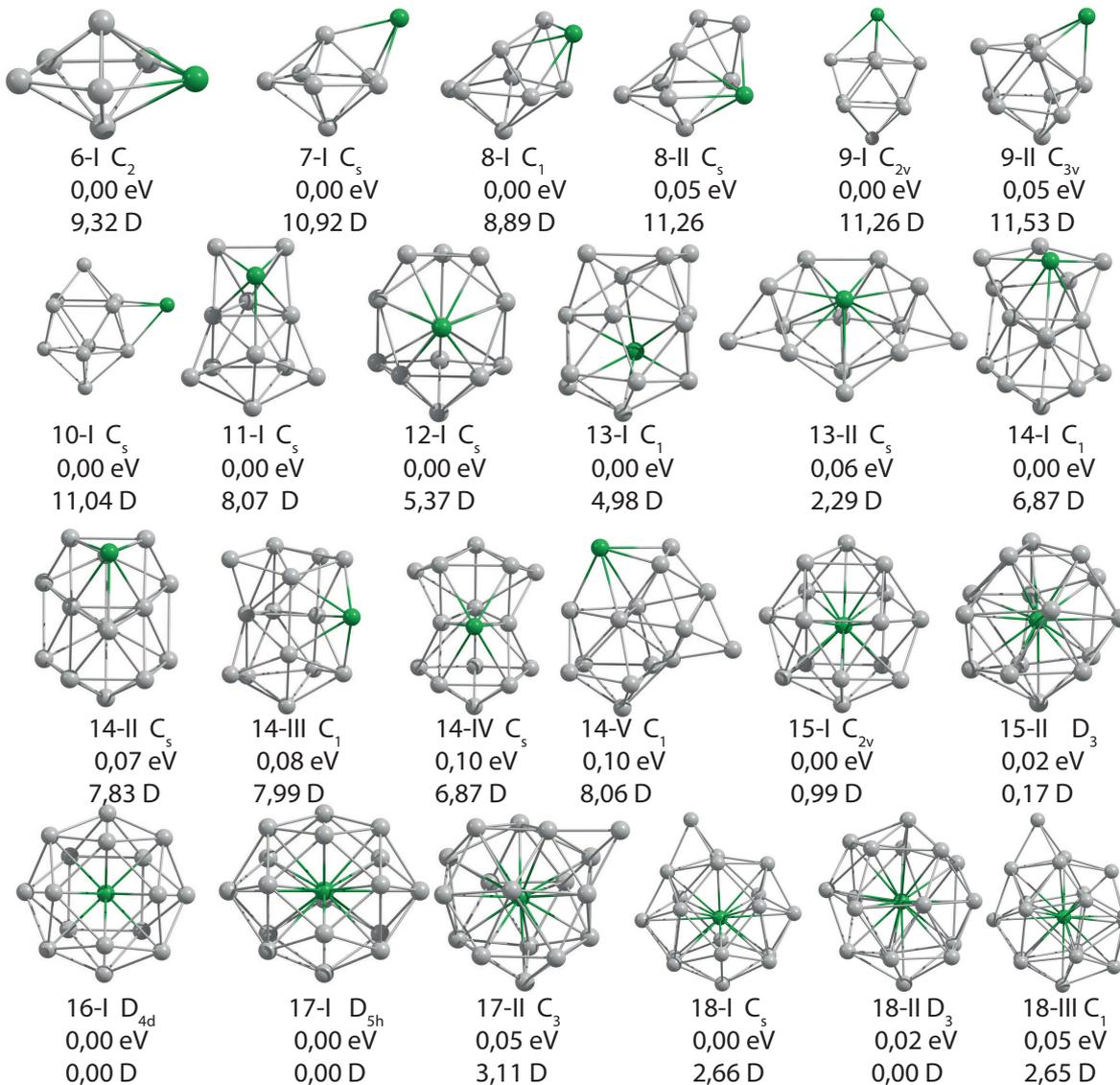


Abbildung 4.2: Ergebnisse der globalen Optimierung von Europium-dotierten Zinn-Clustern (Sn_NEu mit $N = 6 - 18$, PBE0/def2-TZVPP) innerhalb 0,1 Elektronenvolt (eV) relativ zum hier identifizierten Minimum. Die Notation in der Abbildung setzt sich aus der Anzahl Zinnatome, gefolgt von einer römischen Laufzahl, zusammen. Darauf folgt die Symmetrie in Schönflies-Notation. Die relative Energie der Cluster ist in eV und das elektrische Dipolmoment in Debye (D) gegeben. Sämtliche Cluster weisen als elektronische Spinmultiplizität Oktett auf. Während das Wachstumsmuster der exohedralen Strukturen zunächst an Gadolinium-dotierte Zinn-Cluster erinnert, ist die energetische Reihenfolge der Isomere mitunter vertauscht. Es fällt auf, dass der Übergang von exo- zu endohedralen Strukturen erst bei 15 Zinnatomen stattfindet. So befindet das erste endohedrale Strukturmotiv von $N = 14$ bei ca. 1,49 eV. Auch weisen $N = 16, 17$ eine deutlich höhere Symmetrie auf, was vermutlich mit dem fehlenden 5d-Elektron gegenüber Gadolinium zusammenhängt. Die Käfige von $N = 15 - 17$ unterscheiden sich von denen der Gadolinium-dotierten Spezies.

4.4 Elektronische Struktur von dotierten Zinn-Clustern

In diesem Abschnitt wird zunächst die Gestalt der Wellenfunktion erläutert. Anschließend wird diskutiert, inwiefern aus ihr Informationen über die elektronische Struktur und chemische Eigenschaften gewonnen werden können. Bei einer Wellenfunktion handelt es sich um die Zustandsfunktion des quantenchemischen Systems, welche sich aus dem Lösen ihrer Zustandsgleichung (KS-Gleichung bei KS-DFT) in einem iterativen Variationsverfahren ergibt. Entsprechend hängen die Eigenschaften der Wellenfunktion stark von der verwendeten Methode und den von ihr geforderten physikalischen Nebenbedingungen ab.

4.4.1 Basisfunktionen

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, wird die Gesamtwellenfunktion des Systems in einer ersten Näherung meist über eine Slater-Determinante (SD) aus den Zustandsfunktionen aller Elektronen dargestellt, damit sie ihre Antisymmetrie und Ununterscheidbarkeit berücksichtigt. Dabei wird die Zustandsfunktion eines Elektrons im Molekül als Molekülorbital (MO) bezeichnet. Allerdings können die Elektronen in einem molekularen Mehrelektronensystem in der Regel keinem einzelnen Atom zugeordnet werden, da ihre MO über die Atome im Molekül delokalisiert sind. Diese MOs werden als kanonisch bezeichnet und in einem Linearkombinationsansatz (LCAO) aus sogenannten Atomorbitalen (AO) konstruiert. Bei den AOs handelt es sich allerdings nicht um eine Zustandsfunktion für ein Elektron in einem isolierten Atom, sondern lediglich um eine atom-zentrierte Basisfunktion $\chi = R(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$. Diese besteht dabei aus dem Radial- und dem Winkelanteil $R(r)$ und $Y_{l,m}(\theta, \phi)$.^{122,123} Die Form von $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ bestimmt dabei die Form der gesamten Basisfunktion und über die Anteile in der Linearkombination auch die des MOs. Abhängig von der Form bzw. von der Quantenzahl l werden die Basisfunktionen als s-, p-, d-, f- oder g-Funktionen usw. bezeichnet. Gleichung 4.7 stellt eine Linearkombination aus einer Anzahl M_{basis} nicht-orthogonalen, normierten Basisfunktionen χ_i dar, die über ihre Koeffizienten c_{ik} gewichtet werden.¹²³

$$\psi_k = \sum_i^{M_{\text{basis}}} c_{ik} \chi_i \quad (4.7)$$

Der grundlegende Gedanke ist hier, dass eine unbekannte Funktion ψ_k durch eine Reihe aus bekannten Funktionen χ_i ausgedrückt werden kann. Für eine exakte Darstellung einer quantenchemischen Zustandsfunktion müsste eine unendliche Anzahl an Basisfunktionen verwendet werden, was allerdings aus rechentechnischen Gründen nicht möglich ist. Deswegen sollten bereits die Basisfunktionen das MO möglichst physikalisch genau beschreiben, damit das Ergebnis der Linearkombination bei möglichst wenig Basisfunktionen sich schnell dem Grenzfall der vollständigen Basis nähert. Dabei gilt in der Regel, je mehr Basisfunktionen, desto genauer und flexibler ist die Beschreibung. Es bieten sich hierfür eine Vielzahl von Funktionsformen an, wie beispielsweise Exponentialfunktionen, Polynomialfunktionen oder ebene-Wellen-Funktionen. Allerdings sollten die Integrale dieser Basisfunktionen auch möglichst einfach zu berechnen sein, weswegen die meisten Implementierungen in der Praxis Gauß-Funktionen als Grundlage der Beschreibung verwenden. Entsprechend werden diese Arten der Orbitale als Gauß-Typ-Orbitale (GTO) bezeichnet. Folglich wird in der Regel pro Elektron eines Atoms nicht eine, sondern mehrere Basisfunktionen verwendet. Ihre Gesamtheit für ein Atom wird als Basissatz bezeichnet. Diese können nach Zusammensetzung und Größe unterschiedlich klassifiziert werden. Basissätze mit einer Basisfunktion pro Elektron werden als minimale Basis bezeichnet, während Doppel-Zeta-(DZ)-Basissätze zwei, Tripel-Zeta-(TZ)-Basissätze drei und Quadrupel-Zeta-(QZ)-Basissätze vier Basisfunktionen pro Elektron verwenden. Diese Typen können erweitert werden durch unterschiedliche Zeta für Kern- und Valenzelektronen (Split-Valenz), da

letztere einen größeren Einfluss auf die chemischen Eigenschaften haben. Auch können zusätzliche diffuse Funktionen bzw. Polarisationsfunktionen dem Basissatz für eine flexiblere Beschreibung zugefügt werden. Diese Details werden durch die Entwickler oft in der Nomenklatur wiedergegeben, die allerdings auch uneinheitlich sein kann. So bedeutet beispielsweise der Zusatz PP in dem in dieser Arbeit verwendeten def2-TZVPP-Basissatz (Alrichs-Familie), dass Polarisationsfunktionen hinzugefügt wurden, während bei cc-pVTZ-PP (Dunning-Familie) es lediglich als Hinweis auf die Verwendung von Pseudopotentialen dient. Pseudopotentiale oder effektive Rumpfpotentiale (*Effective Core Potential*, ECP) werden verwendet, um Kernelektronen implizit über ein mathematisches Potential zu beschreiben. Hierdurch werden nur die Valenzelektronen explizit beschrieben und es wird erheblich Rechenzeit gespart. Wie in Abschnitt 4.5 erwähnt, beinhalten ECP der gängigen Basissätze auch häufig skalar-relativistische Effekte¹⁵³ für eine genauere Beschreibung von schweren Elementen, bei denen die hohe Kernladung zu relativistischen Geschwindigkeiten der Elektronen in den Orbitalen führt.

Im Laufe des Variationsverfahrens einer quantenchemischen Methode wie HF oder DFT werden aus dem verwendeten Basissatz MOs über Linearkombination gebildet, die in Bezug auf eine möglichst minimale Energie optimal sind. Die Form der MOs wird wie oben beschrieben durch die Anteile (Koeffizienten) der AOs, aber auch die Methode bestimmt. Zwar wurde ursprünglich behauptet,¹³⁰ dass KS-Orbitale nur ein Hilfsmittel sind, um die Elektronendichte zu konstruieren und dass sie keine physikalische Bedeutung hätten, allerdings zeigen empirische Beobachtungen, dass die KS-Orbitale bei besserer Beschreibung der Elektronenkorrelation oft denen des HF-Formalismus ähneln.¹⁵⁴ Folglich können die KS-Orbitale ebenfalls zur qualitativen Interpretation verwendet werden. Dabei entsprechen die besetzten Grenzorbitale den Valenzelektronen, weswegen sie chemisch reaktiver sind als die tiefer liegenden MOs und maßgeblich die chemischen Eigenschaften des Moleküls beeinflussen. Durch eine Analyse der AO-Zusammensetzung der MOs lässt sich qualitativ auf Stabilisierungseffekte und physikalische Eigenschaften rückschließen. Beispielsweise zeigt ein Vergleich der MO-Diagramme verschieden dotierter Zinn-Cluster den qualitativen Effekt der Dotierung auf die elektronische Struktur. Diese Art von Vergleich wird in Abbildung 4.3 anhand von Sn₁₂Al und Sn₁₂P aufgezeigt. Die unterschiedlichen Phasen der jeweiligen MOs sind mit den Farben blau (positiv) und rot (negativ) darstellt. Während bei einer p-Dotierung mit Aluminium die Geometrie von Sn₁₂Al die des Sn₁₂⁻¹-Anions nachahmt, wird bei einer n-Dotierung das Phosphoratom als Teil des Zinn-Gerüsts eingebaut, wodurch die Geometrie von Sn₁₂P deutlich an die des Sn₁₃⁻¹-Anions erinnert.⁹⁹ Für die Stabilität eines Clusters lässt sich auch die mittlere Bindungsenergie nach Gleichung 4.8 betrachten.¹⁵⁵ Hier wird die Differenz aus der absoluten Energie des Clusters und den Energien der einzelnen über ihre Anzahl gewichteter Komponenten gebildet. Je kleiner der Wert ist, desto stabiler ist der Cluster gegenüber seinen Bestandteilen. Die mittlere Bindungsenergie E_b beträgt für Sn₁₂Al (2,78 eV) und für Sn₁₂P (2,73 eV) ähnliche Werte, wonach die Strukturen vergleichbar stabil sind. Als weiteres Beispiel zur qualitativen Charakterisierung von MOs dient Abbildung 4.4. Hier deuten die ausgewählten MOs an, dass die elektronische Struktur von Sn₁₂Ga sich trotz analoger p-Dotierung deutlich von Sn₁₂Al unterscheidet und an die elektronische Struktur von Sn₁₂Cu erinnert.¹⁰⁸ So besitzen die oberen MOs einen zusätzlichen leichten s- und d-Charakter vom Gallium, während der ebenfalls bei Aluminium auftretende p-Charakter hier stärker ausgeprägt ist.

$$E_b = -\frac{E(\text{Sn}_N\text{M}) - N \cdot E(\text{Sn}) - E(\text{M})}{N + 1} \quad (4.8)$$

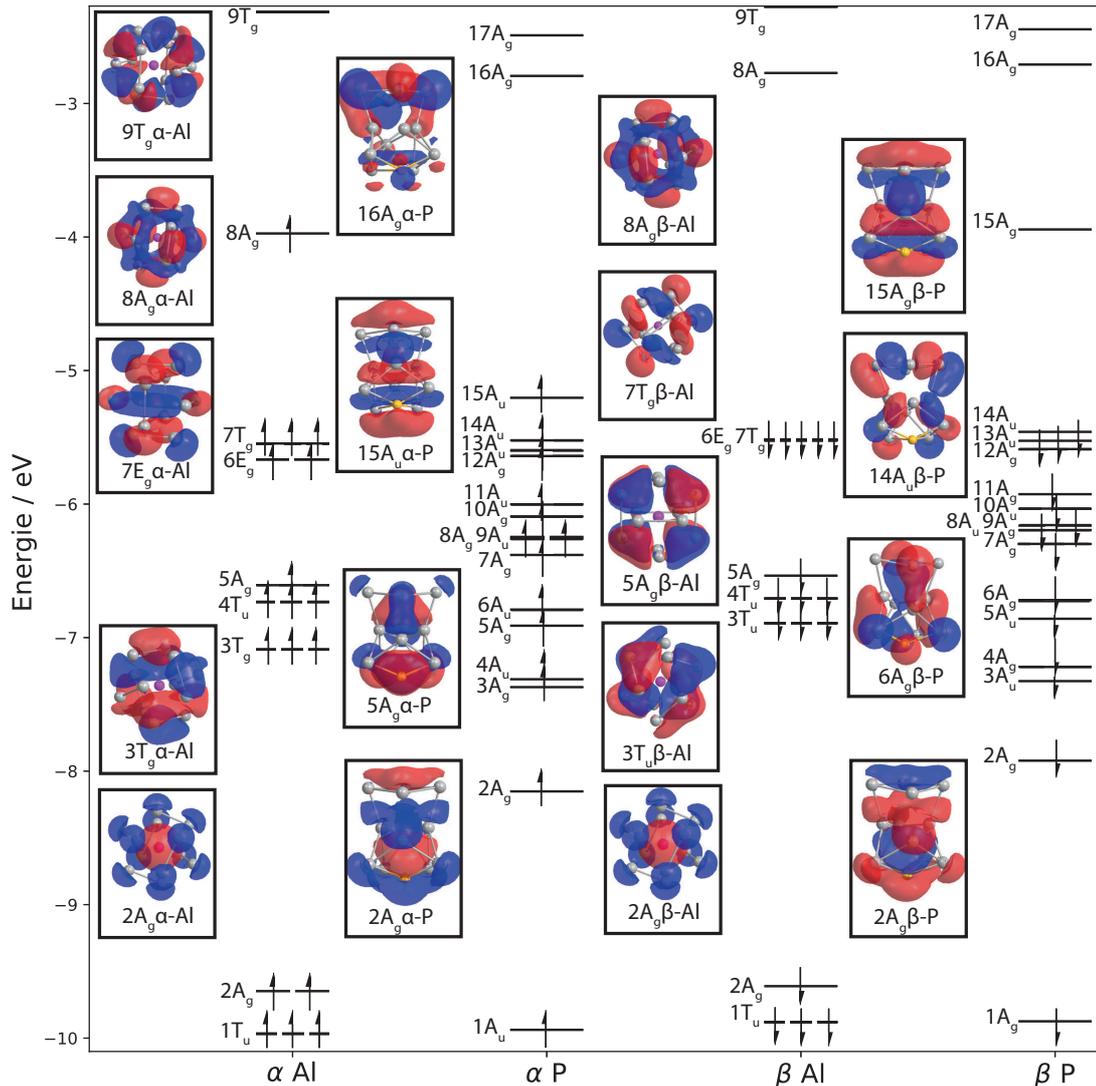


Abbildung 4.3: Das Kohn-Sham-MO-Diagramm für Sn_{12}Al und Sn_{12}P (PBE0/cc-pVTZ-PP: Sn, PBE0/cc-pVTZ: P und Al) zeigt den qualitativen Unterschied einer p- und n-Dotierung in der Wellenfunktion des Sn_{12} -Clusters. Auch die hier dargestellten MOs zeigen, dass Phosphor wie ein Zinn-Atom in das Gerüst des Zinn-Käfigs eingebaut wird. Während alle in dieser Arbeit untersuchten Cluster einen ausgeprägten Zinn-p-Charakter in ihren Grenzorbitalen aufweisen, zeigt sich in den MOs von Sn_{12}P zusätzlich ein deutlicher p-Charakter des Phosphors. Das Aluminium trägt dagegen nur bei energetisch tiefer liegenden MOs schwach zu ihrem Charakter bei, z.B. ein s-Charakter für $2A_g\text{-Al}$ (α und β) und ein schwacher p-Charakter für $3T_g\alpha$ bis $5A_g\alpha$ sowie $3T_u\beta$ bis $4T_u\beta$. Die Partialladungen der DDEC6-Methode (siehe Abschnitt 4.4.2) ergänzen dieses Bild, da sie zusammen mit der Spindichte belegen, dass die Dotierung eine Lokalisierung von Elektronendichte am Phosphor bewirkt und über die formal positiven Löcher im Zinnerüst diesen polarisieren. Währenddessen belegt die positive Partialladung am Aluminium ($\delta(\text{Al}) = 0.24 e$), dass die Dotierung zu einem Elektronentransfer zum Käfig führt, wodurch die überschüssige Ladung gleichmäßig auf den Käfig verteilt werden kann und stabilisierend wirkt. Die mittlere Bindungsenergie E_b nach Gleichung 4.8 deutet für beide dotierten Cluster eine vergleichbare Stabilität an.

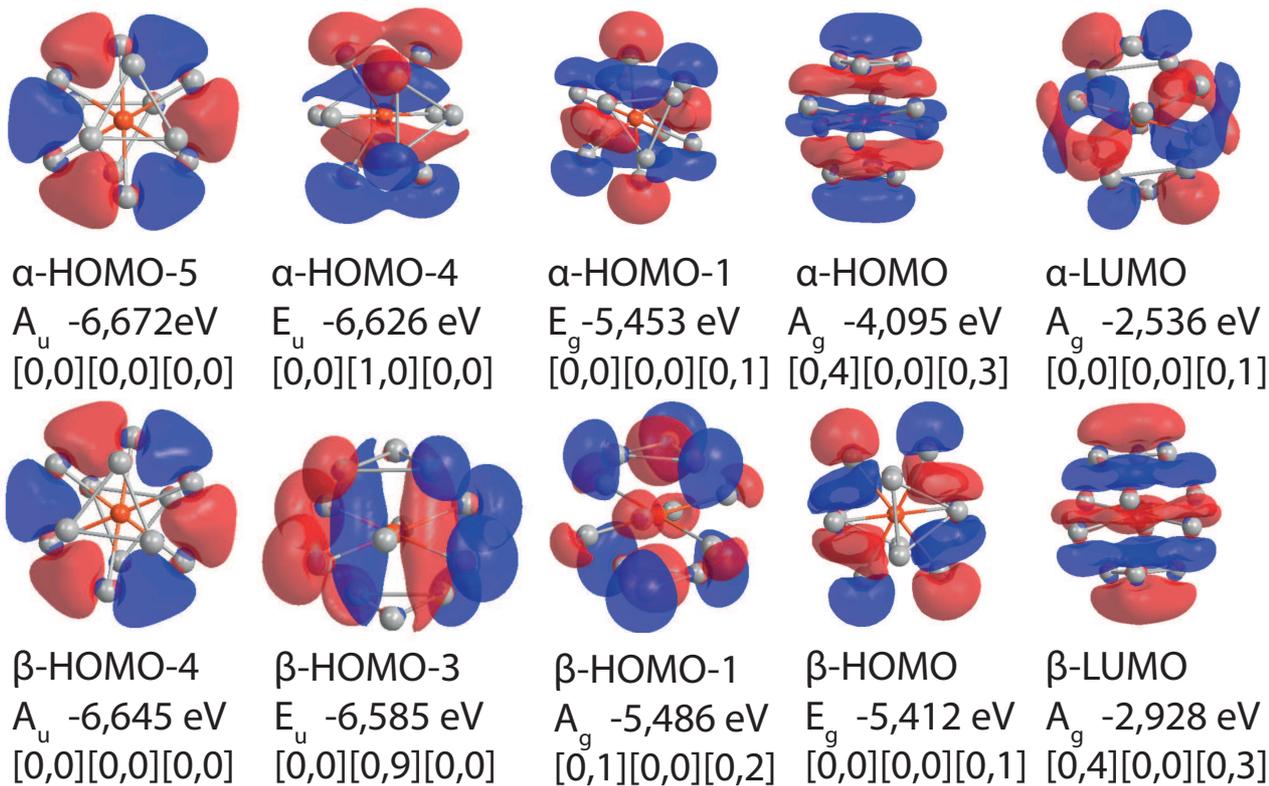


Abbildung 4.4: Ausgewählte KS-MOs für den Grundzustand von Sn_{12}Ga (PBE0/cc-pVTZ-PP: Sn, PBE0/cc-pVTZ: Ga). Für die Notation der Abbildung werden die Koeffizienten der Basisfunktionen des Galliums betragssummiert $\sum_i |c_i(\text{Ga})|$ und wie folgt aufgelistet: [s-AO],[p-AO],[d-AO]. Die MOs unterscheiden sich deutlich von ihren Gegenstücken im Sn_{12}Al -Cluster und erinnern durch den starken Einfluss der 3d-Elektronen an Sn_{12}Cu .¹⁰⁸ Diese tragen in dem LUMO und den äußeren Grenzorbitale (wie hier beispielsweise bei HOMO, HOMO-1) zum Charakter bei, während die entsprechenden MOs bei Al-Dotierung keinen Beitrag erhalten können. Weiterhin ist der Beitrag der p-Basisfunktionen bei Ga-Dotierung stärker ausgeprägt als bei Aluminium. Hierfür sind die MOs α -HOMO-4 und β -HOMO-3 beispielhaft gezeigt. MOs wie α -HOMO-5 und β -HOMO-4 weisen keinen Beitrag des Zentralatoms auf. Die Ähnlichkeit zeigt sich auch in der geometrischen Struktur bzw. der Symmetrie der Cluster in Abbildung 4.1.

4.4.2 Partialladungen

Eine genaue quantitative Analyse der elektronischen Struktur benötigt Kenntnis über die Bindungssituation im Molekül und damit über die Verteilung und Zugehörigkeit der Elektronen. Ein grundlegendes Konzept in der Chemie sind hierfür Partialladungen δ .¹⁵⁶ Bereits die pH-Skala suggeriert Wechselwirkungen auf Grundlage positiver Partialladungswerte auf einem Wasserstoffion, während Ladungstransporte über positiv geladene Metallionen für viele Funktionen in biologischen Zellen verantwortlich sind.^{157,158} Die Anwendung dieses Konzepts auf die quantenchemische Beschreibung stößt allerdings auf ein grundlegendes Problem. So sind die Elektronen der kanonischen MOs über das Molekül delokalisiert, wodurch die Abgrenzung zwischen den Atomen im Molekül quantenmechanisch nicht eindeutig definiert ist. Entsprechend gibt es keine genaue Definition eines Operators oder Erwartungswertes, wie es beispielsweise beim elektrischen Dipolmoment der Fall ist. So lassen sich zwar anhand experimenteller Daten oder vorhandener Operatoren Ausdrücke für die Berech-

nung von Partialladungen definieren,¹⁵⁹ allerdings liefern diese Methoden oft weder quantitativ noch qualitativ einheitliche Ergebnisse. In der Literatur werden die gängigen (experimentellen und theoretischen) Methoden nach ihrer Berechnungsart klassifiziert.^{123,156,159} Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende verschiedene theoretische Methoden auf ihre Eignung bei dotierten Zinn-Clustern getestet.

1. Populationsanalyse der Wellenfunktion (Mulliken, Löwdin, NPA)
2. Anpassen an elektrostatische Potentiale aus der Wellenfunktion (CHELPG)
3. Aufteilung der molekularen Elektronendichte in atomare Bereiche (Bader, DDEC6)

Populationsanalysen untersuchen die Anteile der Basisfunktionen in der Gesamtwellenfunktion und verteilen abhängig davon die Elektronen auf die Atome. Die verschiedenen Varianten unterscheiden sich hauptsächlich in der Transformation der Basisfunktionen und Aufteilung der Elektronen auf atomare Bereiche. Die breiteste Anwendung findet die Mulliken-Populationsanalyse.^{160,161} Hier wird zunächst aus der funktionellen Gestalt des MOs nach Gleichung 4.7 die Anzahl N Elektronen in Gleichung 4.9 über die Summe aller besetzten MO-Betragsquadrate definiert. Dabei wird ein nicht orthogonales, normiertes System aus Basisfunktionen verwendet, wodurch die Basisfunktionen abhängig von funktioneller Gestalt und Orientierung überlappen können. Diese Summe wird daraufhin durch das Einführen der Besetzungszahl n_k der MOs zu einer Summe über alle MOs umformuliert. Die Besetzungszahl kann 0, 1, 2 als mögliche Werte annehmen. Anschließend wird die Überlappungsmatrix \mathbf{S} und die Einelektronen-Dichtematrix \mathbf{D} eingeführt.¹²² Dabei nutzt Mulliken die Produktmatrix $\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ um die Elektronen auf atomare Beiträge aufzuteilen.^{123,156} Bei den Diagonalelementen $D_{ii}S_{ii}$ handelt es sich um die Anzahl Elektronen im AO i , während die Nicht-Diagonalelemente $D_{ij}S_{ij}$ und $D_{ji}S_{ji}$ zusammen die gemeinsamen Elektronen von AO i und j angeben sollen. Die Anteile aller AOs, die dem jeweiligen Atom A zugehörig sind, können daraufhin aufsummiert werden. Die Mulliken-Elektronenpopulation P_A eines Atoms A ergibt nach Gleichung 4.10. Unter Berücksichtigung der Kernladung Z_A ergibt sich die Mullikenladung Q_A eines Atoms A nach $Q_A - Z_A - P_A$. Die gleichmäßige Aufteilung der Elektronen der Nicht-Diagonalelemente auf zwei Basisfunktionen ist problematisch. Allerdings wird die Zugehörigkeit einer Basisfunktion i zum Atom A ($i \in A$) etwas willkürlich zugeteilt.^{123,156} Diese Problematik entsteht, da eine Basisfunktion über ihr asymptotisches Verhalten auch zu anderen Atomen beiträgt. Die Beiträge der jeweiligen AOs, die sich auf anderen Atomen befinden, werden nach Mulliken gleichmäßig auf die Atome verteilt. Damit werden Unterschiede der Atome wie beispielsweise Elektronegativität ignoriert.¹²³ Andere Methoden verbessern dies durch eine gewichtete Aufteilung.

$$N = \sum_k^{N_{\text{occ}}} \int \psi_k^2 d^3\vec{r}_k = \sum_k^{N_{\text{MO}}} n_k \int \psi_k^2 d^3\vec{r}_k = \sum_{ij}^{M_{\text{basis}}} \sum_k^{N_{\text{MO}}} n_k c_{ik} c_{jk}^* \int \chi_i \chi_j^* d^3\vec{r}_k = \sum_{ij}^{M_{\text{basis}}} D_{ij} S_{ij} \quad (4.9)$$

$$P_A = \sum_{i \in A}^{M_{\text{basis}}} \sum_j^{M_{\text{basis}}} D_{ij} S_{ij} \quad (4.10)$$

Die Löwdin-Populationsanalyse^{162,163} verwendet eine leicht modifizierte Aufteilung, die auf $\mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}^{\frac{1}{2}}$ basiert. Die Aufteilung entspricht mathematisch einer Transformation der AOs in einen orthogonalen Basissatz.^{123,159} Hierdurch wird die Überlappung vermieden, wodurch die Überlappungsmatrix einer Einheitsmatrix entspricht und die Aufteilung der Elektronen wird umgangen^{123,159}. Sowohl

Mulliken als auch Löwdin zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Basissatz. So können unterschiedliche Basissätze teils zu stark unterschiedlichen Ergebnissen führen.¹⁶⁴ Der Grund hierfür ist, dass bei einer genaueren Beschreibung der Atome mit mehr Basisfunktionen auch gleichzeitig in dem Formalismus der Populationsanalyse mehr Elektronen auf dem jeweiligen Atom lokalisiert werden.¹²³ Größere Basissätze besitzen oft zusätzliche diffuse Funktionen, wodurch sie zwar für die Beschreibung der Energie des Systems geeignet sind, allerdings nicht zu zuverlässigen Partialladungen führen. Zwar können kleinere Basissätze damit mitunter bessere Werte von δ liefern, allerdings sind diese nicht für die quantenchemische Darstellung des Systems geeignet, womit Populationsanalysen nach Mulliken und Löwdin unzuverlässig sind.

Die natürliche Populationsanalyse (NPA) von Weinhold *et al.*¹⁶⁵ verringert diese Problematik. Sie verwendet einen Teil der Dichtematrix (die reduzierte Einteilchen-Dichtematrix), die sich aus der Gesamtwellenfunktion ergibt, um einen neuen Satz an Basisfunktionen zu erzeugen. Diese werden anschließend in einem iterativen Verfahren orthogonalisiert, sodass sie Untereinheiten der reduzierten Dichtematrix diagonalisieren und so atomaren Zentren im Molekül direkt zugeordnet werden können. Die resultierenden Basisfunktionen werden als natürliche atomare Orbitale (NAOs) bezeichnet. Sie beinhalten für gewöhnlich über 99 % der Elektronendichte und stellen eine kompakte, lokalisierte Basis für die Wellenfunktion dar.¹²³ Sie lassen sich für gewöhnlich in eine „natürliche minimale Basis“¹²³ und schwach-besetzten NAOs aufteilen. Die Partialladung ergibt sich durch aufsummieren aller Orbitalbeiträge eines bestimmten Atomzentrums. Mit Hilfe der Natural-Bond-Orbital-(NBO)-Analyse ist es weiterhin möglich, Bindungen aus der NAO-basierten Dichtematrix abzuleiten. Die resultierenden natürlichen Bindungorbitale (NBOs) lassen sich anschließend aus einer Linearkombination der NAOs ausdrücken, verbinden somit Atome und bilden damit eine lokalisierte Bindung ab. Hierdurch kehrt das chemische Bild der Atome als Bindungspartner in Molekülen nachträglich in die Quantenchemie ein. Die NAOs und die resultierenden Partialladungen zeigen durch die Transformation im Gegensatz zu Mulliken und Löwdin nur eine schwache Basissatz-Abhängigkeit,¹⁵⁶ allerdings können auch hier weiter entfernte Anteile der NAOs den falschen atomaren Zentren zugeordnet werden. Diese Problematik kann umgangen werden, indem nicht direkt die Wellenfunktion, sondern aus ihr resultierende physikalische Eigenschaften wie das elektrostatische Potential oder die Elektronendichte analysiert werden.

Das elektrostatische Potential (ESP) ϕ_{ESP} eines Moleküls ergibt sich nach Gleichung 4.11 abhängig von der Position \vec{r} als Summe der Beiträge der Kerne und der elektronischen Wellenfunktion. Der erste Term lässt sich einfach aus Kernladung Z_a und -abstand \vec{R}_a berechnen, während der zweite Term direkt mit der elektronischen Wellenfunktion zusammenhängt.¹²³ Entsprechend konvergieren die Werte auch mit zunehmender Basissatzgröße und Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Dabei liefern bereits geringe Level der Theorie (kleine Basissätze, HF) vergleichbare Werte.¹²³

$$\phi_{\text{ESP}}(\vec{r}) = \sum_a^{\text{Kerne}} \frac{Z_a}{|\vec{r} - \vec{R}_a|} - \int \frac{|\psi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (4.11)$$

Beim CHELPG-Verfahren^{166,167} werden atomare Ladungen $q_a(\text{ESP})$ nach Gleichung 4.12^{156,159} über eine Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung an Werte von ϕ_{ESP} angepasst, die sich auf einem regulärem Gitter außerhalb der van der Waals-Fläche befinden. Die Methode gilt allerdings für größere Systeme mit vielen inneren Atomen als nicht geeignet, da eine Variation der Partialladung am inneren Atom nur einen sehr geringen Einfluss auf dem Gitterpunkt-Wert hat.¹⁶⁷ Entsprechend kann eine Partialladung am Zentralatom eines endohedral dotierten Zinn-Clusters nicht genau bestimmt werden.

$$\min(q_a(\text{ESP})) = \left| \sum_a \frac{q_a(\text{ESP})}{|\vec{R}_a - \vec{r}'|} - \phi_{\text{ESP}}(\vec{r}) \right| \quad (4.12)$$

Für die Berechnung der Partialladung an den Atomen aus der Elektronendichte muss diese in verschiedene atomare Bereiche aufgeteilt werden. Anschließend kann diese direkt über die Koordinaten aller Elektronen integriert werden, sodass sich die Nettoladung durch Addition der Kernladung ergibt nach $Q_a = Z_a - \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}$. Problematisch ist hier die Abgrenzung des Atoms im Molekül (AIM) und damit die Entscheidung, wie die Bereiche nach Atomen aufgeteilt werden. Die bekannteste Aufteilung des molekularen Volumens in atomare Bereiche ist die AIM-Methode nach Bader *et al.*^{168,169}. Die atomaren Bereiche (Bader-Volumen) werden anhand der Topologie der Elektronendichte aufgeteilt. Wie in Abschnitt 4.2 erwähnt, entstehen nahe den positiv geladenen Kernen Spitzen in der Elektronendichte. Ihr Gradient zeigt jeweils in die Richtung der stärksten positiven Ladung. Wird der Wert der Elektronendichte mit einem negativen Vorzeichen versehen, kann die Position des Kerns als lokales Minimum aufgefasst und entsprechend über ein Optimierungsverfahren berechnet werden. Die Elektronendichte selbst sinkt mit Entfernung zum Kern. An ihrem Minimum befindet sie sich entsprechend weit weg von allen positiv geladenen Kernen. Diese Positionen werden als Grenzflächen verwendet, um atomare Bereich zu erstellen. Durch den direkten Zusammenhang zwischen Elektronendichte und Wellenfunktion konvergiert die Methode gut mit dem Basissatz und zeigt nur eine sehr geringe Basissatzabhängigkeit. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass die resultierenden Partialladungen nicht auf das Atom selbst zentriert sind, sondern auf den atomaren Bereich.¹²³ Dies muss bei der Konstruktion von Dipolmomenten aus den Bader-Volumen berücksichtigt werden. Der AIM-Ansatz nach Bader kann allerdings unzuverlässig werden, wenn zusätzlich zu den Kernen andere positiv-geladene Bereiche im Molekül auftreten.¹⁷⁰ Dies führt dazu, dass die entstehenden Bader-Volumen nicht mehr nur atomaren Bereichen entsprechen.

Bei DDEC-Methoden handelt es sich ebenfalls um AIM-Methoden.^{157,171,172} Sie wurden entwickelt, um AIM-Eigenschaften mit chemischer Bedeutung zu generieren und dabei auf eine Vielzahl verschiedener Systeme übertragbar zu sein. Wie bei anderen AIM-Methoden wird die molekulare Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ auf verschiedene Bereiche aufgeteilt, die den Atomen entsprechen sollen. Dabei wird den Bereichs-Elektronendichten $\rho_A(\vec{r}_A)$ die Beschränkung $0 = \Theta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \sum_A \rho_A(\vec{r}_A)$ aufgelegt, damit ihre Summe der molekularen Elektronendichte entspricht. Die Aufteilung von $\rho(\vec{r})$ in DDEC-Methoden orientiert sich an der iterativen Hirshfeld-Methode (IH, auch Stockholder-Methode).^{173,174} Hier werden Referenzdichten $\rho_A^{\text{ref}}(\vec{r}_A)$ als Nebenbedingung eingeführt, der die $\rho_A(\vec{r}_A)$ entsprechen soll. Entsprechend wird ein Abstandsmaß F_{chem} definiert, welches den Unterschied zwischen Referenzdichte $\rho_A^{\text{ref}}(\vec{r}_A)$ und aufgeteilter Bereichsdichte $\rho_A(\vec{r}_A)$ angibt. Hierdurch wird der Transfer der Ergebnisse auf andere Materialien verbessert. Im Gegensatz zur Bader-Methode könne bei Hirshfeld-Methoden die Elektronendichten der Bereiche überlappen. DDEC-Methoden kombinieren diesen Ansatz mit den Iterativen-Stockholder-Atom-(ISA)-Methoden,¹⁷⁵ bei denen die Referenzdichte $\rho_A^{\text{avg}}(\vec{r}_A)$ durch einen iterativen Prozess mit einer kugelsymmetrischen Wichtungsfunktion direkt aus $\rho(\vec{r})$ erzeugt wird. Hierdurch werden kugelsymmetrische Partialladungen generiert, die an die elektrostatische Punktladungen erinnern. So soll gewährleistet werden, dass die resultierenden Partialladungen in der Lage sind, dass elektrostatische Potentiale der Atome des umgebenden Materials zu reproduzieren. Auch hier wird ein Abstandsmaß F_{esp} definiert. Die beiden Abstandsmaße F_{chem} , F_{ESP} sowie die Beschränkung $\Theta(\vec{r})$ werden kombiniert und anschließend über eine globale Optimierung minimiert. Bei DDEC6 handelt es sich um die neuste Variante, die sich sowohl durch eine überarbeitete Aufteilung der Bereiche als auch eine veränderte Optimierungsmethode von seinen Vorgängern leicht unterscheidet. So wurde die Anpassung an die ionische Referenz-Elektronendichte überarbeitet, in dem Gewichtungsfaktoren $w_A(\vec{r}_A)$ eingeführt werden, die auf einem festen Satz an ionischen Referenz-Elektronendichten bei einer beschränkten Anzahl an Anpassungsiterationen basiert. Die Gewichtungsfaktoren ergeben sich mit $W(\vec{r}) = \sum_A w_A(\vec{r}_A)$ aus der Elektronendichte nach $\rho_A(\vec{r}_A)/\rho(\vec{r}) = w_A(\vec{r}_A)/\sum_A w_A(\vec{r}_A)$. Hier wird der Begriff der vektorisierten Ladungsaufteilung (*vectorized charge partitioning*)¹⁵⁷ eingeführt, da die Gesamtheit der Gewichtungsfaktoren einem eindimensionalen Vektor aus w_A -Werten entsprechen, die

einer Reihe an \vec{r}_A -Werten entspricht. Der Abfall der Gewichtungsfaktoren und Elektronendichte mit steigendem \vec{r}_A wurde beschränkt, um eine bessere Beschreibung der verborgenen Atome (als *buried atoms* im Englischen bezeichnet) zu erhalten. Die Elektronendichte wurde weiterhin beschränkt, sodass ihre Integration die korrekte Anzahl von Elektronen ergibt. Durch die Einführung der Gewichtungsfaktoren ändert sich die Form des Optimierungsfunktional. Hierdurch wird eine verbesserte Konvergenz und genauer definierte Eigenschaften generiert. Dabei weist DDEC6 erhöhte numerische Stabilität im Vergleich zu ihren Vorgängermethoden auf und resultiert immer in reproduzierbaren Lösungen, die nicht vom Startpunkt abhängen. Weiterhin weist sie keine Anfälligkeit gegenüber positiv-geladenen Bereichen im Molekül wie Bader auf.¹⁵⁷ Die DDEC6-Methode wurde in der Literatur auf verschiedene Systeme angewandt und mit experimentellen Daten verglichen.¹⁷⁶ Da die Methode ebenfalls für endohedral dotierte Fullerene geeignet ist, wurde sie im Rahmen dieser Arbeit auch auf dotierten Zinn-Cluster angewandt. Dabei haben sich die Ergebnisse im Vergleich mit anderen Methoden als durchgehend zuverlässig erwiesen. Während wellenfunktionsbasierte Methoden wie Löwdin oder NPA bei Sn_{12}Mn beispielsweise negative Ladungen ergeben, sagt DDEC6 eine leicht positive Ladung am Mn-Zentralatom voraus. Damit ist sie die einzige verwendete Methode, deren Partiaalladungen mit der bei allen Methoden vorhergesagten Restspindichte am Zinnkäfig übereinstimmt.

Abbildung 4.5 vergleicht unterschiedlich berechnete Partiaalladungen δ am Dotierungsatom für die Grundzustände von Sn_NM ($N = 6 - 16$, $M = \text{Au}, \text{Gd}$). Während die NPA-Ergebnisse (rot) für das elektropositive Gadolinium zunächst positiv sind und einen ähnlichen Verlauf wie bei DDEC6 (schwarz) aufzeigen, gibt es ab $N > 10$ eine deutliche Diskrepanz: Die NPA-Werte an Gadolinium sind deutlich negativ. Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei jeglicher endohedralen Dotierung von Zinn-Clustern durchgehend negative Werte mit der NPA erhalten, auch bei elektropositiven Elementen (Mn, Gd, Eu, Al). Entsprechend sind auch die NPA-Partiaalladungen für die Dotierung mit Gold negativ. Die CHELPG-Ergebnisse (blau) zeigen für die Gadolinium- oder Gold-Dotierung zunächst einen ähnlichen Verlauf zur NPA, allerdings kann es für die endohedralen Strukturen zu sehr großen, positiven Werten kommen. Hier zeigt die CHELPG-Methode deutlich, dass sie für Systeme mit inneren Atomen nicht geeignet ist. Da das Zentralatom nur einen geringen Einfluss auf das zu reproduzierende elektrostatische Potential hat, kann dieses keine physikalisch sinnvolle Partiaalladung reproduzieren. Zwar lassen sich aus den CHELPG-Partiaalladungen der Atome Dipolmomente für den Cluster konstruieren, die denen des quantenmechanischen Operators sehr nahe kommen, aber ein Fixieren der Zentralladung zeigt, dass sich so willkürliche Ladungsverteilungen mit vergleichbaren Dipolmomenten im Cluster erzeugen lassen. Folglich sind weder NPA noch CHELPG geeignet für endohedral dotierte Zinn-Cluster. Da die DDEC6-Methode für alle in der Arbeit untersuchten Strukturen physikalisch sinnvolle Ergebnisse liefert und auch für endohedral dotierte Fullerene geeignet ist,¹⁷⁶ gelten ihre Ergebnisse als zuverlässig.

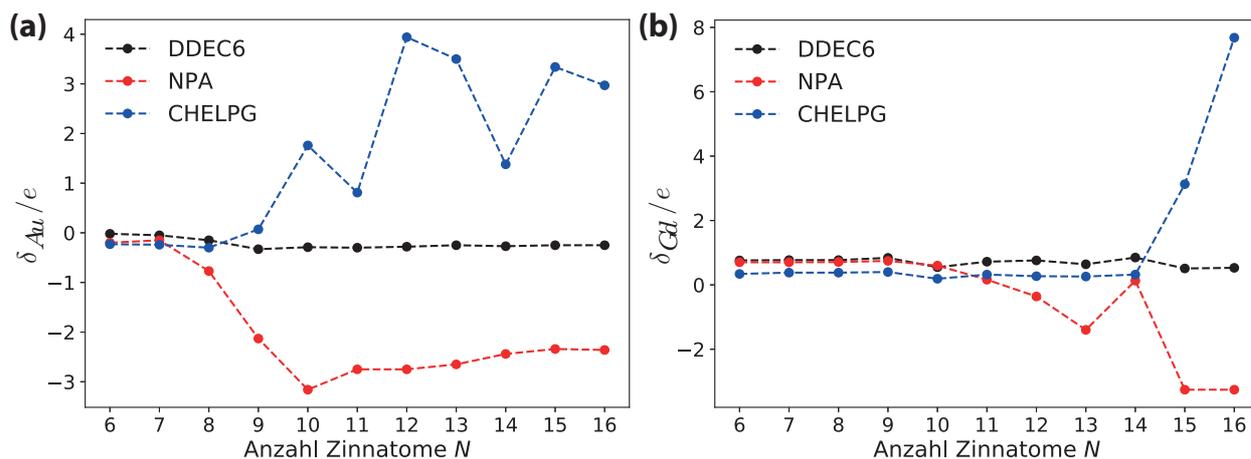


Abbildung 4.5: Vergleich der Partialladungen δ (in Einheiten der Elementarladung e) an Gold (a) und Gadolinium (b) bei einer Dotierung eines Zinn-Clusters aus $N = 6 - 16$ Zinn-Atomen. Die DDEC6-Ergebnisse sind jeweils schwarz, NPA rot und CHELPG blau dargestellt. (a) Die DDEC6- und NPA-Ergebnisse für Gold (PBE0/cc-pVTZ-PP) zeigen durchgehend negative Werte für δ , während die CHELPG-Ergebnisse für endohedrale Strukturen ($N > 8$) positive Werte andeuten. Sowohl NPA- als auch CHELPG-Werte steigen stark an für endohedrale Strukturen. (b) Die DDEC6- und CHELPG-Ergebnisse für Gadolinium (PBE0/def2-TZVPP) resultieren in durchgehend positiven Werten für δ , allerdings kann es auch hier mit CHELPG bei den endohedralen Strukturen $N > 14$ zu sehr großen Werten kommen. Die NPA-Ergebnisse verlaufen zunächst ähnlich wie DDEC6, allerdings kommt es mit steigendem N zu einer zunehmenden Diskrepanz.

4.4.3 Spindichte

Die elektronische Spindichte $\rho_s(\vec{r})$ kann ebenfalls einen Einblick auf die elektronische Struktur geben. Sie ist definiert als die ungepaarte Elektronendichte an der Position \vec{r} und wird meist in Form der normierten Spindichte $\rho_s(\vec{r}) = \frac{\rho_\alpha(\vec{r}) - \rho_\beta(\vec{r})}{\rho(\vec{r})}$ dargestellt.¹⁵⁹ Sie ist durch Elektronenspinresonanz-Spektroskopie zugänglich, kann allerdings auch durch polarisierte Neutronendiffraktion und Röntgenschroismos experimentell bestimmt werden.¹⁷⁷ Wenn Multireferenz-Methoden nicht zugänglich sind, werden für die Berechnung Hybridfunktionale empfohlen,¹⁷⁷ wobei die theoretische Spindichte nur schwach vom Hybrid-Funktional, dem Basissatz und der Populationsanalyse abzuhängen scheint. Zwar ordnet jede Methode die Elektronen unterschiedlich den Referenzvolumen bzw. Atomen zu, allerdings zeigen die Ergebnisse dennoch gute Übereinstimmung miteinander.¹⁷⁷ Entsprechend ergeben sich auch für dotierte Zinn-Cluster unabhängig von der Methode durchgehend konsistente Werte. Durch Vergleich mit der atomaren Elektronenkonfiguration der Atome des Clusters lässt sich schlussfolgern, ob es zu einem Elektronentransfer kommt. Allerdings kann die Richtung des Elektronentransfers oder die Anzahl übertragender Elektronen nicht bestimmt werden. Abbildung 4.6 zeigt die normierte Spindichte an ausgesuchten, dotierten Clustern. Dabei zeigt sich für Sn_{12}Mn , dass ein kleiner Anteil der Spindichte (ca. 14 %) sich auf dem Zinn-Käfig befindet. Das unterstützt die durch die DDEC6-Methode berechnete Partialladungen, die für das Mangan-Zentralatom ein nahezu vollständiges Beibehalten seiner 3d-Elektronen und nur einen geringen Elektronentransfer zum Käfig vorhersagt. Dieses Bild entspricht nicht der bisherigen Vorstellung⁸¹ einer mesomeren Grenzstruktur vom Typ $\text{Mn}^{2+}@\text{Sn}_{12}^-$, welche durch die Mulliken-Populationsanalyse suggeriert wird. Für die Validierung dieser Vorhersage sind Resonanz-Experimente an Clustern im Molekularstrahl¹⁷⁸ notwendig. Diese können typischerweise die Hyperfein-Wechselwirkung zwischen elektronischem Spin und Kernspin auflösen, woraus durch

Vergleich mit dem isolierten Mangan-Atom elektronische Strukturinformation erhalten werden können. Die hier ebenfalls visualisierte Spindichte von Sn_{12}Cu unterscheidet sich deutlich trotz ähnlicher geometrischer Struktur hierzu. So besitzt das Zentralatom Kupfer eine verschwindend-geringe Spindichte, die bei Vergleich zum isolierten Kupferatom einen Elektronentransfer belegt. Die Spindichte ist gleichmäßig über das Zinn-Gerüst verteilt. Eine p-Dotierung durch das elektropositive Aluminium erzeugt ebenfalls eine ähnliche geometrische Struktur für Sn_{12}Al , bei der die Spindichte am Zentralatom nahezu null ist. Die vorhandene ist jedoch anders als bei der Übergangsmetall-Dotierung auf den niedriger-symmetrischen Käfig verteilt. Auch durch den Vergleich mit dem isolierten Aluminium-Atom wird ein Elektronentransfer bestätigt. Eine n-Dotierung durch Phosphor erzeugt eine exohedrale Struktur Sn_{12}P , die stark an eine Sn_{N+1}^- -Struktur erinnert. Zwar besitzt das Phosphor ebenfalls nur eine sehr geringe Spindichte, allerdings ist diese nur ungleichmäßig über die Zinnatome verteilt. So befindet sich ein Großteil der Spindichte bei den Zinnatomen nahe am Phosphor, während viele der weiter entfernten Zinnatome keine oder nur eine verschwindend geringe Spindichte aufweisen.

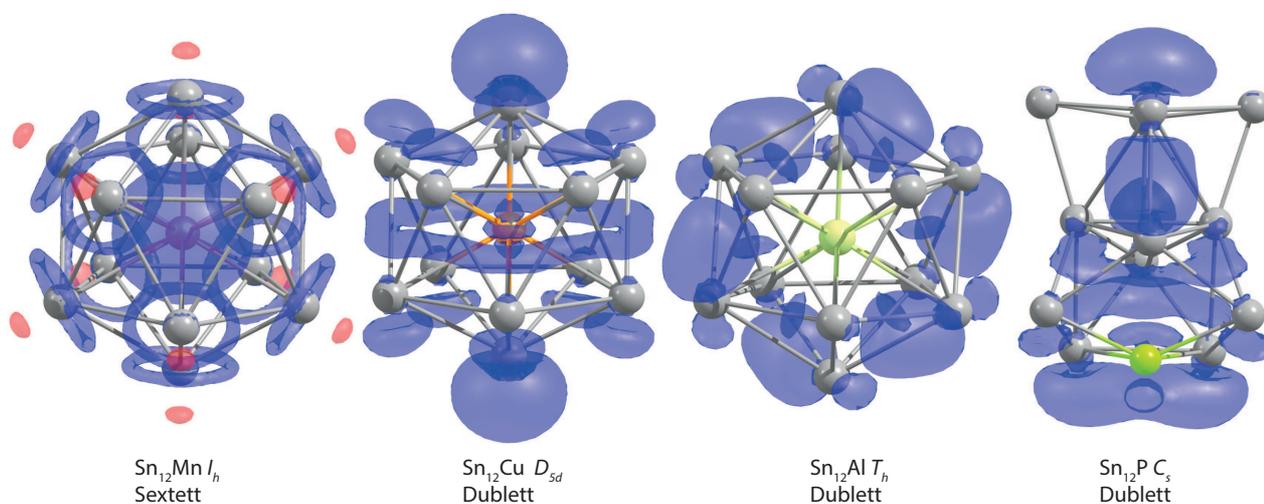


Abbildung 4.6: Die elektronische Spindichte ausgewählter dotierter Zinn-Cluster (PBE0/cc-pVTZ-PP: Sn und Cu, PBE0/cc-pVTZ: Mn, Al und P), die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurden. Es wurde ein Isowert von $1,25 \cdot 10^{-3}$ Elektronen pro Bohr³ für die Darstellung verwendet, bei der eine positive blau und eine negative Spindichte rot dargestellt sind.¹⁵⁹ Ein Vergleich mit den Spindichten der isolierten Dotieratome kann einen Elektronentransfer im dotierten Cluster andeuten.

4.5 Relativistische Effekte

Relativistische Effekte sind in der Chemie allgegenwärtig. So sind sie beispielsweise notwendig für die Erklärung, warum Quecksilber bei Raumtemperatur flüssig ist¹⁷⁹ sowie für die besondere Farbe des Goldes.¹⁸⁰ Allerdings treten sie auch bereits für wesentlich leichtere Elemente auf und werden als Korrektur für genauere Rechnungen benötigt.¹⁸¹ Da Moleküle durch die elektromagnetische Wechselwirkung ihrer Kerne und Elektronen zusammen gehalten werden, sind relativistische Effekte in der Chemie eine Auswirkung der speziellen Relativitätstheorie auf die Quantenmechanik. Gravitationseffekte der allgemeinen Relativitätstheorie sind in der Chemie wegen der geringen Masse vernachlässigbar.^{123,182} Die relativistischen Effekte entstehen durch den konstanten, endlichen Wert der Lichtgeschwindigkeit c . Damit dieser Wert in allen Bezugssystemen unabhängig von deren eigener Geschwindigkeit gilt, muss dies in der mathematischen Form der physikalischen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt werden. So müssen diese nicht nur bei Anwendung einer Galilei-Transformation invariant sein, sondern durch eine Lorentz-Transformation, welche die drei örtlichen und die Zeitkoordinate gleich behandeln. Relativistische Effekte sind die zusätzlichen Effekte, die durch die veränderten Gleichungen entstehen. Da die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung diese Anforderung nicht erfüllt, muss die verallgemeinerte Dirac-Gleichung^{123,183,184} verwendet werden. Dabei handelt es sich um eine Lorentz-invariante Zustandsgleichung mit vierdimensionalen Matrizen,¹⁸² deren Zustandsfunktion (Wellenfunktion) entsprechend ein vierdimensionaler Dirac-Spinor¹²³ ist. Nicht-relativistische Ergebnisse lassen sich aus dem fiktiven Grenzfall einer Lichtgeschwindigkeit mit unendlich hohen Werten erhalten.¹⁸³ Entsprechend sind relativistische Effekte in der Chemie definiert als Differenz zwischen quantenchemisch berechneten Daten bei endlicher und unendlicher Lichtgeschwindigkeit.^{181,183}

Physikalisch gesehen resultiert aus der endlichen Lichtgeschwindigkeit, dass Objekte mit einer definierten Ruhemasse bei steigender Geschwindigkeit einen Widerstand gegen die Beschleunigung erfahren, der vereinfacht als relativistische Massenzunahme¹²³ interpretiert werden kann. Durch die reduzierte Beschleunigung des Objektes nähert sich seine Geschwindigkeit nur asymptotisch der Lichtgeschwindigkeit. Bei schweren Elementen sorgt die hohe Kernladung zu einer stärkeren Anziehung der kernnahen Elektronen, wodurch ihre Geschwindigkeit und damit auch ihre Masse steigt.^{180,181} Dies wird auch als kinematischer, direkter relativistischer Effekt bezeichnet.¹⁸⁵ Er sorgt dafür, dass die inneren Orbitale kontrahieren und die positive Ladung des Kerns stärker abschirmen. Die Effekte auf äußere Orbitale sind vielseitig, so können weitere s-Orbitale dank ihrer Orthogonalität (Effekt des inerten Elektronenpaares)¹⁸² und p-Orbitale ebenfalls kontrahieren, während d- und f-Orbitale durch die bessere Abschirmung expandieren, also diffuser werden.¹²³ Die modifizierte Abschirmung der Kernladung wird als indirekter relativistischer Effekt bezeichnet.¹⁸⁵

Wie auch bei der Schrödinger-Gleichung hängt die Form der Dirac-Gleichung bzw. die des Dirac-Hamiltons H_{Dirac} von dem System ab und kann durch einen störungstheoretischen Ansatz entsprechend genähert erweitert werden. Die potentielle Energie des Elektrons im Feld anderer Elektronen und der Kerne kann durch einen Coulomb-Term¹⁸⁶ ausgedrückt werden, wodurch \hat{H}_{Dirac} auf den Dirac-Coulomb-Hamilton \hat{H}_{DC} erweitert wird. Da der Operator nur über die Coulomb-Terme nicht Lorentz-invariant ist, werden diese genähert durch den Breit-Term¹⁸⁷ auf den Dirac-Coulomb-Breit-Hamilton-Operator \hat{H}_{DCB} ¹⁸⁶ erweitert. Dieser beinhaltet zusätzliche magnetische Wechselwirkungen^{123,188} und berücksichtigt die Verzögerung (Retardation)¹⁸² der Ausbreitungsrichtung c des elektrischen Feldes. Die vierkomponentige (4c)-Dirac-Wellenfunktion beschreibt sowohl elektronische als auch positronische Zustände. Da diese jedoch i.d.R. für die Chemie nicht relevant sind, werden Wellenfunktion und \hat{H}_{DCB} näherungsweise durch eine Foldy-Wouthuysen-Transformation in eine zweikomponentige (2c) Form überführt.^{189,190} Der resultierende quasi-relativistische Pauli-

Hamilton \hat{H}_{Pauli} eines Elektrons im externen Potential ist in Gleichung 4.13^{182,186,191} über den Impulsoperator \hat{p} formuliert.

$$\hat{H}_{\text{Pauli}} = \hat{H}_{\text{nrel}} - \frac{1}{8m^3c^2}\hat{p}^4 + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2}\nabla^2\hat{V}(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2}\hat{\sigma}\left((\nabla\hat{V}(\vec{r}))\times\hat{p}\right) \quad (4.13)$$

Der erste Term \hat{H}_{nrel} entspricht dem nicht-relativistischen Hamilton-Operator, gefolgt von dem Korrekturterm der relativistischen Massenzunahme. Bei dem dritten Beitrag handelt es sich um den Darwin-Term, welcher eine Korrektur zum klassischen Coulomb-Potential darstellt.¹⁸² Beim letzten Beitrag mit dem Spin-Orbit-Operator $\hat{\sigma}$ handelt es sich um den Spin-Bahn-Kopplungs-Term,¹⁹¹ der aus der Wechselwirkung des Elektronenspins mit seinem Bahndrehimpuls entsteht.¹⁸² Die vorde- ren relativistischen Beiträge hängen nicht explizit vom Spin ab und werden deswegen als skalar-relativistische Korrekturen bezeichnet. Sie lassen sich für die kernnahen Elektronen in den effektiven Kernpotentialen aus Abschnitt 4.4.1 zusammenfassen. Die resultierende Wellenfunktion wird als einkomponentig (1c) bezeichnet,¹⁵³ was für leichtere Elementen ausreichend genau ist. Außerdem werden bei der Strukturaufklärung meist relative Energieunterschiede von mehreren Strukturkan- didaten betrachtet, in denen sich relativistische Effekte oft kompensieren.¹²⁵ Für Elemente mit ausgeprägten relativistischen Effekten wie Gold oder Blei¹⁹² muss allerdings die Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt werden. Bereits bei einer Dotierung von Zinn-Clustern mit einem Gold-Atom können Spin-Bahn-Effekte auftreten.¹⁰⁷

Für eine Erweiterung von Gleichung 4.13 auf molekulare Mehrelektronen-Systeme kommen Zwei- bzw. Mehr-Elektronen-Terme zum Pauli-Hamilton hinzu. Die Vorgehensweise ist in der Literatur genauer beschrieben.^{123,182,186,191}

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in den unten aufgeführten Fachartikeln veröffentlicht, deren Inhalte im Folgenden kurz zusammengefasst sind.

Die erste Veröffentlichung beschäftigt sich mit dem Einfluss einer n-Dotierung, d.h. einem Hinzufügen eines zusätzlichen Valenzelektrons, auf nanoskalige Zinn-Cluster. Hierzu wird Phosphor verwendet, da es sich dabei um ein industriell häufig eingesetztes Element bei der n-Dotierung von Silizium-basierten Halbleitern handelt. Zinn und Silizium bilden identische Strukturen im nanoskaligen Bereich, allerdings kann Phosphor-dotiertes Zinn massenspektrometrisch wesentlich leichter untersucht werden. Es handelt sich deswegen bei Phosphor-dotierten Zinn-Clustern um interessante Modellsysteme, um die n-Dotierung von Halbleitern im nanoskaligen Bereich besser verstehen zu können. Es zeigt sich, dass die einfach (und zweifach) Phosphor-dotierten Zinn-Cluster vergleichbare Strukturen wie die (valenz-)isoelektronischen (di)anionischen Zinn-Cluster bilden. Dabei wird das Phosphor-Atom im Zinngerüst des Clusters eingebaut. Quantenchemische Partialladungs-Analysen sagen voraus, dass auf dem Phosphor-Atom eine zusätzliche negative Ladung lokalisiert ist und somit durch die Dotierung formal ein Loch im Rest des Clusters erzeugt. Im Gegensatz dazu sind sämtliche Partialladungen an (di)anionischen Zinn-Clustern gleichmäßig über den Käfig verteilt. Somit ist die geometrische Struktur von Phosphor-dotierten und anionischen Zinn-Clustern zwar vergleichbar, allerdings unterscheidet sich die elektronische Struktur deutlich. Stern-Gerlach-Experimente zeigen für die einfach-dotierten Spezies eine symmetrische Verbreiterung, die durch teilweise superatomares Verhalten in einem Dublett-Spinzustand erklärt werden kann. Die zweifach-dotierten Spezies befinden sich entsprechend im Singulett-Spinzustand. Die Spinzustände werden ebenfalls durch die DFT vorhergesagt. Weiterhin wurde die thermische Anregung der Cluster untersucht. So wurde beobachtet, dass Spezies mit größeren Werten des elektrischen Dipolmomentes sensibler auf eine thermische Schwingungs-Anregung reagieren, was sich in einer reduzierten Strahlprofilverbreiterung zeigt. Auch zeigte sich, dass elektrische Ablenkmessungen prinzipiell weniger empfindlich als magnetische sind. Es wurde das in Abschnitt 3.4 beschriebene Modell angewandt, um den Anteil thermisch angeregter Cluster im experimentellen Strahlprofil zu quantifizieren.

- M. Gleditsch, T. M. Fuchs, R. Schäfer, *N-Doping at the Sub-Nanoscale: Dielectric and Magnetic Response of Neutral Phosphorus-Doped Tin Clusters*, J. Phys. Chem. A **123**, 1434-1444 (2019)

Die Strukturen der Phosphor-dotierten Zinn-Cluster unterscheiden sich stark von Mangan-dotierten Zinn-Clustern. Bei Mangan handelt es sich um ein elektropositives Übergangsmetall. Entsprechend wird in der Literatur für Mangan und andere Übergangsmetalle postuliert, dass die endohedrale Komplex-Bildung mit Zinn durch die Ausbildung eines zentralen Übergangsmetallatoms mit positiver Ladung stabilisiert wird. Der Zinn-Käfig wird durch die negative Überschussladung stabilisiert, wodurch sich Käfigstrukturen mit vergleichbaren Eigenschaften zu Fullerenen ergeben. In der zweiten Veröffentlichung wurde Gold wegen seiner starken Elektronegativität (EN) als Dotierungsatom anstelle von Mangan eingesetzt, um dessen Einfluss auf die Ausbildung der endohedralen Zinn-Komplexe zu untersuchen. Während die geometrischen Strukturen der resultierenden Cluster zunächst an Mangan-dotierte Zinn-Cluster erinnern, zeigen sie deutlich geringere elektrische Dipolmomente bei einer leicht-verzerrten Symmetrie. Der Wechsel des Strukturmotives von exohedralen zu endohedralen Komplexen findet ab neun Zinn-Atomen statt und ist nicht im elektrischen Dipolmoment sichtbar. Es wurden verschiedene Methoden zur Berechnung der Partialladungen angewandt,

die einheitlich und dabei erstmalig zeigten, dass Gold zu einer Umkehr der Ladungsverhältnisse im endohedralen Zinn-Komplex führt. Das zentrale Gold-Atom besitzt eine negative Überschussladung im endohedralen Zinn-Komplex. Dabei sind allerdings die negativen Partialladungen für die exohedralen Komplexe weniger ausgeprägt als für die endohedralen Spezies, wodurch der Strukturmotiv-Wechsel in den elektrischen Dipolmomenten nicht abgebildet wird. Dabei sind die Dipolmomente bei der Gold-Dotierung kleiner, als bei den Mangan-dotierten Zinn-Clustern. Daraus folgt, dass die beobachteten Dipolmomente nicht ausschließlich durch die Polarität der Zinn-Gold-Bindungen entstehen, sondern durch die ungleichmäßige Ladungsverteilung im Zinn-Käfig. Außerdem dürfen bei Gold-dotierten Zinn-Clustern Spin-Bahn-Effekte nicht außer Acht gelassen werden.

- M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, A. Shayeghi, R. L. Johnston, R. Schäfer, *Gold doping of tin clusters: exo- vs. endohedral complexes*, *Nanoscale* **11**, 12878-12888 (2019)

Die Dotierung mit Gold belegt, dass auch endohedrale Zinnkomplexe mit negativ-geladenen Zentralatomen gebildet werden können. Somit stellt sich die Frage, inwiefern dies typisch für späte Übergangsmetalle ist oder ob dies mit der einzigartigen Chemie des Goldes zusammenhängt. Die dritte Veröffentlichung beschäftigt sich deswegen grundlegend mit dem Dotierungseinfluss von Übergangsmetallen auf Zinn-Cluster. Hierfür wird Kupfer verwendet, da es valenz-iseoelektronisch zu Gold und wie Mangan ein 3d-Übergangsmetall ist. Der Vergleich von Ablenkexperimenten und DFT zeigt, dass bei Kupfer ähnliche Strukturen wie bei Gold-Dotierung von Zinn-Clustern ausgebildet werden. Allerdings besitzen die Kupfer-dotierten Cluster größere Werte des Dipolmomentes und zeigen keinen Spin-Bahn-Einfluss auf die Werte des Dipolmomentes. Um die elektronische Struktur der dotierten Cluster genauer zu untersuchen, wurden die Zusammensetzung der Kohn-Sham-MOs von $M@Sn_{12}$ mit $M = Mn, Au, Cu$ detailliert untersucht. Es zeigt sich, dass die Dotierung mit einem Münzmetall eine Destabilisierung der Grenzorbitale, die hauptsächlich einen starken Zinn-p-Charakter besitzen, bewirkt. Gleichzeitig werden die Grenzorbitale mit ausgeprägtem s- und d-Charakter des Münzmetalls stark stabilisiert. Das legt nahe, dass ein Elektronentransfer zum Münzmetall-Zentralatom begünstigt wird. Dieses qualitative MO-Bild wird ebenfalls durch die Berechnung der Partialladungen bestätigt. Die Dotierung mit Kupfer resultiert ebenfalls in einem negativen Zentralatom, während bei der Dotierung mit Mangan eine positive Partialladung am Zentralatom entsteht. Bei der Dotierung mit Münzmetallen geht damit die Destabilisierung der Liganden-MOs mit der negativen Ladung des Zentralatoms einher. Die EN ist dabei nur ein grober Indikator für die Vorhersage der Ladungsverhältnisse, da Mangan und Kupfer vergleichbare EN-Werte aufweisen, sich Kupfer allerdings wesentlich ähnlicher zu Gold verhält. Entsprechend lassen sich Unterschiede in den Dipolmomenten bei verschiedener Dotierung auch nicht durch die EN der Dotieratome erklären. Für $Mn@Sn_{12}$ deuten die DFT-Ergebnisse an, dass das Zentralatom sich nicht wie ein vollständig isoliertes Mangan-Atom in einem Zinnkäfig verhält, da es zu einem geringen Elektronentransfer zum Käfig kommt. Entsprechend befindet sich ein kleiner Teil der elektronischen Spindichte (ca. 14 %) auf dem Zinn-Käfig.

- M. Gleditzsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi, R. Schäfer, *Doping effects on the geometric and electronic structure of tin clusters*, *PCCP* **21**, 24478-24488 (2019)

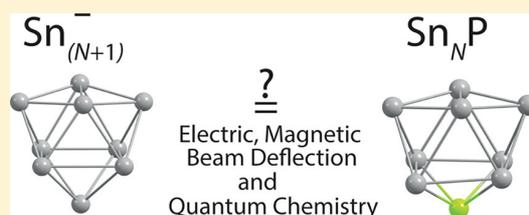
N-Doping at the Sub-Nanoscale: Dielectric and Magnetic Response of Neutral Phosphorus-Doped Tin Clusters

Martin Gleditsch,*[✉] Thomas M. Fuchs, and Rolf Schäfer

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

Supporting Information

ABSTRACT: Doped semiconductors play a prevalent role in all aspects of modern technology. Because of the trend for smaller and smaller devices, we have investigated N-doping at the sub-nanoscale. For that purpose, we present molecular beam electric and magnetic deflection experiments on Sn_NP ($N = 6–12$) and Sn_NP_2 ($N = 7–12$) clusters combined with quantum chemical calculations and classical beam deflection simulations. The theoretically identified and experimentally confirmed global minima structures resemble the valence-isoelectronic pure tin anions/dianions very closely, while each phosphorus dopant occupies the site of a tin atom. In Stern-Gerlach experiments, the single-doped clusters show a partial atom-like deflection behavior with total electronic angular momentum $J = 1/2$ whereas the results for the double-doped species suggest singlet states. This is in full agreement with quantum chemical results. The effect of vibrational excitation on magnetic and electric deflection experiments is examined. Our results provide insight into how the electric, magnetic, and structure properties are affected by n-doping at the sub-nanoscale.



1. INTRODUCTION

All areas of modern technology are based on semiconductors. Silicon is especially prominent due to its versatile mechanical and chemical properties as well as its abundance and good processability.^{1–3} Doping allows to further modify optical, electric or magnetic properties. Phosphorus is a common n-type dopant for silicon. Phosphorus-doped silicon is for example employed in solar cells.⁴ As the dimension of electronic devices is predicted⁵ to soon reach size ranges of a few nanometers, knowledge of the properties of nanoscale doped semiconductors becomes essential. While most experimental studies focus on nanosized materials like e.g. small nanocrystals, these nanoparticles still consist of several hundred to several thousand of atoms.^{6–13} Experimental techniques for the synthesis of even smaller molecular species with uniform size and chemical composition are scarce. However, theoretical studies indicate that sub-nanoscale, molecular clusters show unusual properties. For example, it has been predicated that phosphorus-doped silicon nanocrystals^{14,15} show an increased electron-dopant interaction and thus an enhanced localization of the dopant electron with decreasing system size. A similar trend was also observed for neutral boron-doped silicon clusters (p-doping)^{16,17} in a combined theoretical and experimental study. Natural bond orbital (NBO) analysis indicates localized negative partial charges at the boron atom. The dopant also has a strong impact on the geometries as well as the vibrational and electronic properties of the clusters. Theoretical calculations and photoelectron spectroscopy have been performed on anionic species¹⁸ as well. Furthermore, theoretical studies on aluminum-doped silicon¹⁹ clusters predict a similar growth

pattern to boron-doped silicon clusters. In a combined approach using quantum chemistry and vibrational spectroscopy second-row-element-doped silicon clusters²⁰ have been investigated highlighting the dependence of the cluster structure on the dopant atom. Global structure optimizations of cationic phosphorus-doped silicon clusters²¹ show that the doped species adopt similar structures like the corresponding, isoelectronic neutral, pure silicon clusters.

Electric and magnetic beam deflection experiments have been proven^{22–26} to be reliable tools for studying the dielectric and magnetic properties of isolated clusters. Molecular beam experiments under high vacuum conditions combined with mass spectrometry benefit from well-defined systems with a controlled number of dopant atoms. However, the mass spectrometric analysis of phosphorus-doped silicon clusters is challenging due to similar atomic masses. However, neutral²² and ionic^{27–29} tin clusters have been shown to form identical geometrical structures to silicon clusters.^{24,30–34} Furthermore, the solid state structures of silicon and α -tin are identical with both exhibiting semiconductor or semimetallic properties, respectively. Small tin clusters have been shown to form three-dimensional structures²² whose properties might be tuned via endohedral transition metal doping.³⁵ Here, the tin cage is predicted³⁶ to form a negatively charged host with a positive central dopant atom. Thus, the tin cages mimic anionic or dianionic structures, which are more stable due to their ability to distribute the excess electron density over the cluster

Received: December 14, 2018

Revised: January 18, 2019

Published: February 8, 2019

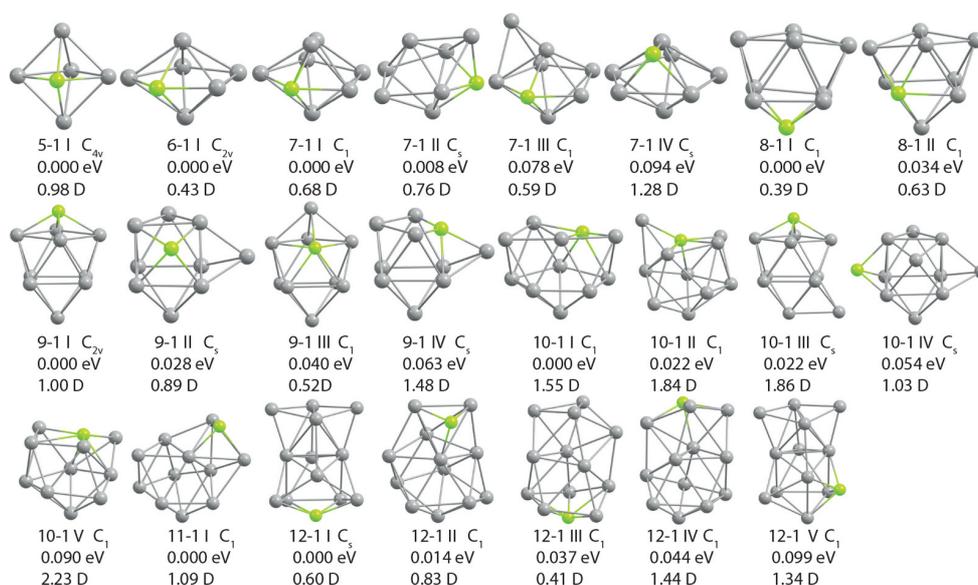


Figure 1. Energetically low-lying isomers up to 0.1 eV for the single-doped Sn_NP clusters with $N = 5–12$ as obtained at the def2-TZVPP/PBE0 level of theory with DFT. Below each structure, the first row denotes the number of tin atoms, the number of phosphorus atoms, the notation of the isomer (roman number) and its symmetry in Schoenflies notation. The energy is given in electronvolts relative to the global minimum and the electric dipole moment in Debye. All clusters have been found to exhibit doublet multiplicity.

skeleton.³⁷ This charge-transfer observed for the dopant raises the question, if n-doping might influence the geometric and electronic structure of a sub-nanoscale tin host cluster similarly.

In this article we present electric and magnetic deflection experiments combined with a theoretical study on neutral phosphorus-doped tin clusters of Sn_NP ($N = 6–12$) and Sn_NP₂ ($N = 7–12$). In order to identify the cluster geometries, the experimental work is supported by an unbiased genetic algorithm based on quantum chemical calculations. While dielectric properties are sensitive to geometry and the charge distribution, the magnetic behavior in combination with quantum chemistry allows one to study the spin multiplicity and the spin density.

2. METHODS

2.1. Experimental Details. Since the experimental setup has been described in detail elsewhere,^{26,38} only a brief overview is given here. A small amount of material is evaporated from a mixed target (5 at. % P in Sn) by a pulsed Nd:YAG laser and cooled down in a helium pulse which enables cluster formation. The helium-cluster mixture is thermalized in a cryogenic nozzle ($T_{\text{nozzle}} = 16$ K, 20 K) and expanded into high-vacuum. The supersonic expansion cools the various degrees of freedom of the clusters in the molecular beam to a different extent. Under current experimental conditions the rotational temperature T_{rot} is approximately 10 K.²⁶ However, vibrational degrees of freedom are less efficiently cooled.³⁹ It has been previously reported²⁶ that in our current experimental setup the assumption $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ is reasonable down to $T_{\text{nozzle}} = 30$ K. However, for lower values of T_{nozzle} thermalization is not complete, probably due to short dwell times. It has been shown that the velocity of the clusters is an indicator for the values of the vibrational temperature T_{vib} .²⁵ After expansion the molecular beam passes two collimating slits. Afterwards, it successively passes the electric

($U = 11$ kV) and the magnetic ($B = 1.3$ T, $dB/dz = 355$ T/m) deflection units. After deflection, the clusters arrive at a scanning slit aperture, are photoionized by an F₂ excimer laser (7.9 eV) and subsequently detected in a time-of-flight mass spectrometer. Mass spectra are recorded in dependence of the slit position with electric or magnetic field switched on and off, respectively. The velocity v_x is measured with a mechanical chopper based on a solid state disk.^{40,41}

2.2. Computational Details. Global structure optimizations are performed with the pool-Genetic-Algorithm (pool-GA),⁴² based on the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA)⁴³ for Sn_NP with $N = 5–12$ as well as Sn_NP₂ with $N = 7–12$. The genetic algorithm (GA) is coupled with the plane-wave self-consistent field density functional theory (PWscf DFT) module of the Quantum Espresso package.⁴⁴ The PBE xc functional⁴⁵ is employed within the framework of spin restricted DFT. Additionally, a Methfessel–Paxton smearing⁴⁶ and nonlinear corrections are applied. Ultrasoft Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos pseudopotentials⁴⁷ are employed to describe 10 core electrons for phosphorus and 36 for tin. The remaining electrons are described explicitly with a cutoff energy of 40 Ry. The initial pool consists of 10 randomly generated structures. The geometry optimizations during the GA calculations are performed with an electronic self-consistency criterion of 10^{-6} eV, total energy and force convergence threshold values were set to 10^{-4} eV and 10^{-3} eV/Å, respectively. The generated structural candidates are analyzed with respect to energy and bond distances to discriminate them. All candidates within 0.5 eV of the energetic pool minimum are considered for further local optimization using spin unrestricted orbital based DFT. These calculations are carried out at the scalar relativistic level with def2-TZVPP^{48,49}/PBE0⁵⁰ using the NWChem package.⁵¹ This basis set has been successfully employed for tin^{28,52} and lead^{53,54} clusters. The results were compared with calculations using the basis sets cc-PVTZ-pp (cc-PVTZ)^{55,56} for tin (phosphorus) as well as the TPSS⁵⁷ and B3P86^{58,59} func-

tionals. Electric dipole moments are calculated, population (Mulliken, Löwdin), natural bond orbital (NBO), and vibrational analysis are performed. As the calculated relative energies ΔE depend on the level of theory, all isomers within 0.1 eV of the global minimum (GM) should be considered as possible experimental candidates for ground state structures. The calculated values of the electric dipole moments μ have an estimated uncertainty of approximately 10–20%, which was tested for different Si_8 and Si_{11} isomers with DFT and coupled cluster single double (triple) (CCSD(T)) calculations.⁶⁰

In order to compare the theoretical results with the electric deflection experiments, classical trajectory simulations^{61,62} are applied using the calculated values of the electric dipole moment μ and moments of inertia I_i ($i = x, y, z$) for all structural candidates. The simulation describes the rotational dynamics of an ensemble of rigid rotors (of any type) in an electric field for a given value of T_{rot} . The simulation yields the dipole moment distribution function which is convoluted with the experimental beam profile with the electric field being switched off to generate the simulated beam profile.³⁸ The latter can be compared to the experimental beam profile to discriminate between structural candidates.

3. DENSITY FUNCTIONAL THEORY RESULTS

3.1. Single-Doped Clusters. Figure 1 depicts all calculated structural isomers with energies up to 0.1 eV above the predicted global minimum for the single-doped Sn_NP clusters with $N = 5$ –12 (all isomers up to 0.5 eV and a collection of all calculated cluster properties are shown in the Supporting Information). All structures display doublet multiplicity, i.e. quartet states are at least 0.75 eV higher in energy. The vibrational modes of the ground states are depicted in Figure 2a. The softest mode of all cluster species

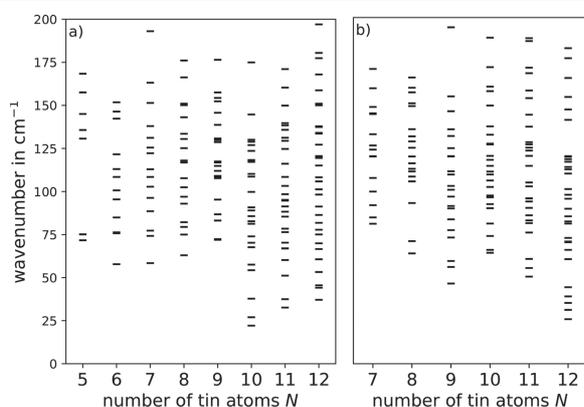


Figure 2. Vibrational modes $\tilde{\nu}_i$ of the GSs for (a) Sn_NP and (b) Sn_NP_2 clusters as obtained at the def2-TZVPP/PBE0 level of theory with DFT.

are found at $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 40$ – 75 cm^{-1} with the noticeable exception of Sn_{10}P ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 22 \text{ cm}^{-1}$). For all structural candidates, the phosphorus dopant is predicted to be embedded in the tin cluster cage, mimicking a tin atom, which leads to a reduced symmetry of the doped clusters with respect to the pure tin cages. The behavior of phosphorus as dopant thus seems to be very different from transition metal dopants, as these tend to be encapsulated in endohedral structures when nine or more tin atoms are present.^{26,35,36,63,64} Furthermore, the structural motifs of phosphorus-doped tin clusters Sn_NP are identical

with that of the tin anions Sn_{N+1}^- .²⁸ The only exception is Sn_{11}P which does not resemble the Sn_{12}^- structure. Most excited Sn_NP isomers are permutational isomers of the ground state structures. Similar behavior has been previously found for the much heavier valence-isolectronic bismuth dopant.^{23,65} The results of the Mulliken and Löwdin population analysis are shown in the Supporting Information.

For Sn_5P , the ground state (GS) is predicted to be a symmetrical rotor with a pseudo-octahedral shape and C_{4v} symmetry. The structure mimics the Sn_6^- cluster closely, whose D_{4h} symmetry is distorted by the phosphorus dopant. Sn_6P is proposed to form a pentagonal bipyramid in the GS, with the phosphorus atom being located in the pentagonal plane, resulting in an asymmetric rotor with C_{2v} symmetry. For Sn_7P the additional tin atom caps the bipyramid, resulting in a number of energetically very close, quasi-degenerated permutational structures with C_s symmetry. While the TPSS and PBE0 functionals yield the same energetic order, the calculations with the B3P86 functional reverse the energetic order of isomers I and II. The GS of Sn_8P is predicted to mimic the Sn_9^- structure with C_1 symmetry. Isomer II is energetically very close, quasi-degenerated to the GS and represents a permutational isomer. For Sn_9P there also exists a range of energetically close lying isomers, with the GS resembling the anionic Sn_{10}^- structure with C_{2v} symmetry. Isomer II represents the second reported anionic isomer.²⁸ The isomers III and IV represent permutations of the GS and of isomer II respectively. For Sn_{10}P a number of low lying, quasi-degenerated isomers are predicted. The GS mimics the anionic Sn_{11}^- cluster. The isomers II and V represent distorted permutations of the GS. Interestingly, for Sn_{11}P the GS is predicted to not resemble the anionic Sn_{12}^- structure. Its geometry is based on a slightly distorted anionic Sn_{11}^- cluster with a capping phosphorus dopant. The energetically higher lying isomer IV however, resembles the GS of the anionic Sn_{12}^- cluster. Interestingly, the valence-isolectronic Sn_{11}Bi is predicted²³ to mimic the GS of the anionic Sn_{12}^- cluster. The GS of Sn_{12}P is predicted to resemble the second isomer of Sn_{13}^- as previously reported,²⁸ which is the GS at the DFT level of theory. The isomers III and V represent differently distorted permutations of the GS.

3.2. Double-Doped Clusters. The predicted ground states and the energetically most stable isomers (up to 0.1 eV above ground state) for the double-doped clusters are presented in Figure 3. Again, the remaining isomers up to 0.5 eV are shown in the Supporting Information. All low lying isomers display singlet multiplicity, only the energetically higher isomer VII of Sn_7P_2 exhibits triplet multiplicity. Both phosphorus dopants in Sn_NP_2 clusters are incorporated in the tin cluster cage, resulting in structures which closely resemble GS structures of the dianionic pure tin clusters Sn_{N+2}^{2-} .⁵² Sn_{10}P_2 and Sn_{12}P_2 are an exception to this, because they correspond to energetically higher lying isomers of Sn_{12}^{2-} and Sn_{14}^{2-} , respectively. The vibrational modes of the ground states are depicted in Figure 2b. The lowest mode becomes softer with rising number of N tin atoms and ranges from 26 to 81 cm^{-1} . The results of the Mulliken and Löwdin population analysis are also shown in the Supporting Information.

For Sn_7P_2 all isomers represent permutations of the GS Sn_9^{2-} structure. The GS of Sn_8P_2 is also predicted to be similar to the Sn_{10}^{2-} structure with the phosphorus dopants causing a slight distortion of the tin cage and a reduced C_s symmetry. Isomer II also closely resembles the structure of the neutral Sn_{10} GS, which is identical with the structure of an

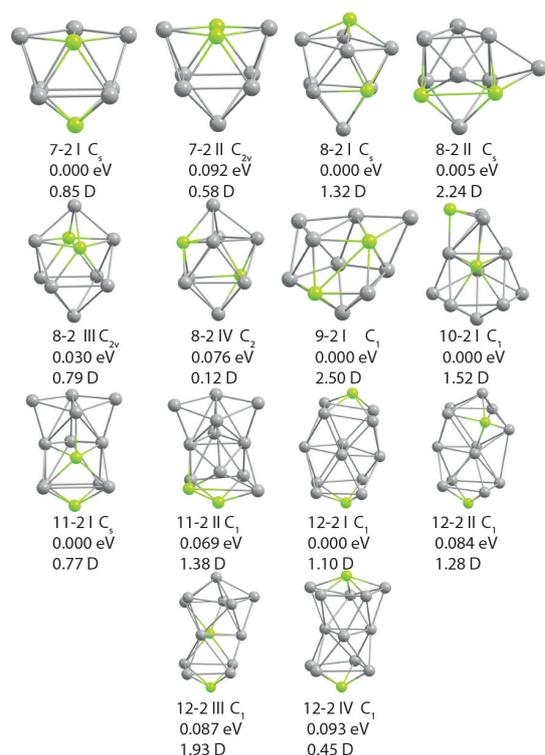


Figure 3. Energetically low-lying isomers up to 0.1 eV above ground state of the double-doped Sn_NP_2 clusters with $N = 7-12$ as obtained at the def2-TZVPP/PBE0 level of theory with DFT. Structure labeling is equivalent to Figure 1. All clusters have been found to exhibit singlet multiplicity.

energetically higher lying dianionic isomer. Isomer III and IV represent permutational isomers of the GS. In the case of Sn_9P_2 , the GS corresponds to the Sn_{11}^{2-} structures with reduced symmetry C_1 symmetry. Just like its single-doped counterpart Sn_{11}P , the GS of Sn_{10}P_2 is not predicted to resemble its dianionic pure tin counterpart Sn_{12}^{2-} . This is unexpected, as the icosahedral Sn_{12}^{2-} is predicted to be highly stable.³⁷ Interestingly, the valence-isoelectronic $\text{Sn}_{10}\text{Bi}_2$ is proposed to mimic the icosahedral structure of Sn_{12}^{2-} .⁵² In contrast, the GS of Sn_{10}P_2 mimics the predicted structure²² of the pure, neutral Sn_{12} tin cluster. The energetically higher lying Isomer IV corresponds to the GS of the dianion where both dopant atoms cause a distortion of the icosahedral structure. Regarding Sn_{11}P_2 , the GS clearly represents the dianionic structure. In isomer II a tin and a phosphorus atom are interchanged compared to the GS. While the GS of Sn_{12}P_2 does not correspond to the anionic Sn_{14}^{2-} structure, the energetically nearly degenerated isomer II does. The isomers III and IV resemble permutations of isomer II.

4. ELECTRIC DEFLECTION RESULTS AND DISCUSSION

In the mass spectrometric analysis of the tin–phosphorus system, clusters with $N = 6-12$ tin atoms doped with 0–2 phosphorus atoms were observed. Larger clusters are still visible but could not be investigated due to the low intensity of the species in the experiment. Additionally, the broad isotopic distribution of tin makes it difficult to separate the different larger species. The intensity of doped clusters is significantly

lower compared to the pure clusters. However, electric deflection experiments were successfully carried out for single-doped clusters with $N = 6-12$ and double-doped clusters with $N = 7-12$.

While the trajectory simulations depend on the rotational temperature, the influence is only minor in the range $T_{\text{rot}} = 5-25$ K (as shown in the Supporting Information). Therefore, a value of $T_{\text{rot}} = 10$ K has been applied, which is in accordance with previous work.⁶⁶ For such a value of T_{rot} the classical description of the rotational dynamics is reasonably well justified. Thermal (vibrational) excitation also should be considered, as thermally excited clusters might exhibit a fully or partially quenched electric dipole moment.⁶⁷ This would lead to experimental beam profiles with reduced beam broadening. Compared with previous data,^{25,26,66} the vibrational temperature is estimated to be 30–40 K based on the measured cluster velocities, i.e. significantly higher compared to the nozzle temperature of 20 K. Since the lowest vibrational frequencies of the DFT ground states are between 20 and 70 cm^{-1} (Figure 2), some of the clusters might be considerably thermally excited under the experimental conditions. Therefore, the extracted electric dipole moments based on the beam broadening serves as a lower limit. In particular, for Sn_{10}P , it should be investigated if part of the predicted dipole moment is quenched due to its soft vibrational modes. The beam profiles for single-doped clusters are depicted in Figure 4 and compared with the results of the classical trajectory simulations. The corresponding data for the double-doped species are shown in Figure 5.

4.1. Single-Doped Clusters. The simulated beam profile of the GS for the Sn_6P clusters matches the experimental beam profile quite well. Since all other identified isomers are well above 0.1 eV, the predicted GS is assigned as experimental species. In the case of Sn_7P isomer III describes the experimental beam profile, but also the GS or isomer II could be present due to the previously mentioned uncertainty in the calculation of the dipole moments. Therefore, the geometric structure can not be definitely assigned based on the electric deflection experiment, only the arrangement of the atoms in a capped bipyramid is confirmed. For Sn_8P , the ground state matches well with the experimental beam profile so that the ground state is assigned as experimental species. In the case of Sn_9P however, it is not possible to discern the experimental species, as the ground state as well as the next two low lying isomers exhibit a similar electric dipole moment. The simulation of the molecular beam profile indicates the presence of GS or isomer II. Also the calculated energetic difference demonstrates that both species might coexist. Therefore, for Sn_9P it is not possible to even figure out the basic arrangement of the atoms. In the case of Sn_{10}P however, none of the simulated beam profiles coincides well with the experimental data although the cluster shows a larger number of low lying isomers. All predicted candidates display significantly higher dipole moments when compared with the experimentally measured beam broadening. The ground state also displays by far the lowest vibrational mode with approximately 22 cm^{-1} . It is thus very likely that a part of the dipole moment is quenched due to thermal excitation. This will be further investigated in section 4.3. Sn_{11}P shows a clear match with the ground state which represents the only identified energetically low lying isomer at our level of theory. In the case of Sn_{12}P , the ground state and the energetically very close isomer II match the experiment quite well. Low

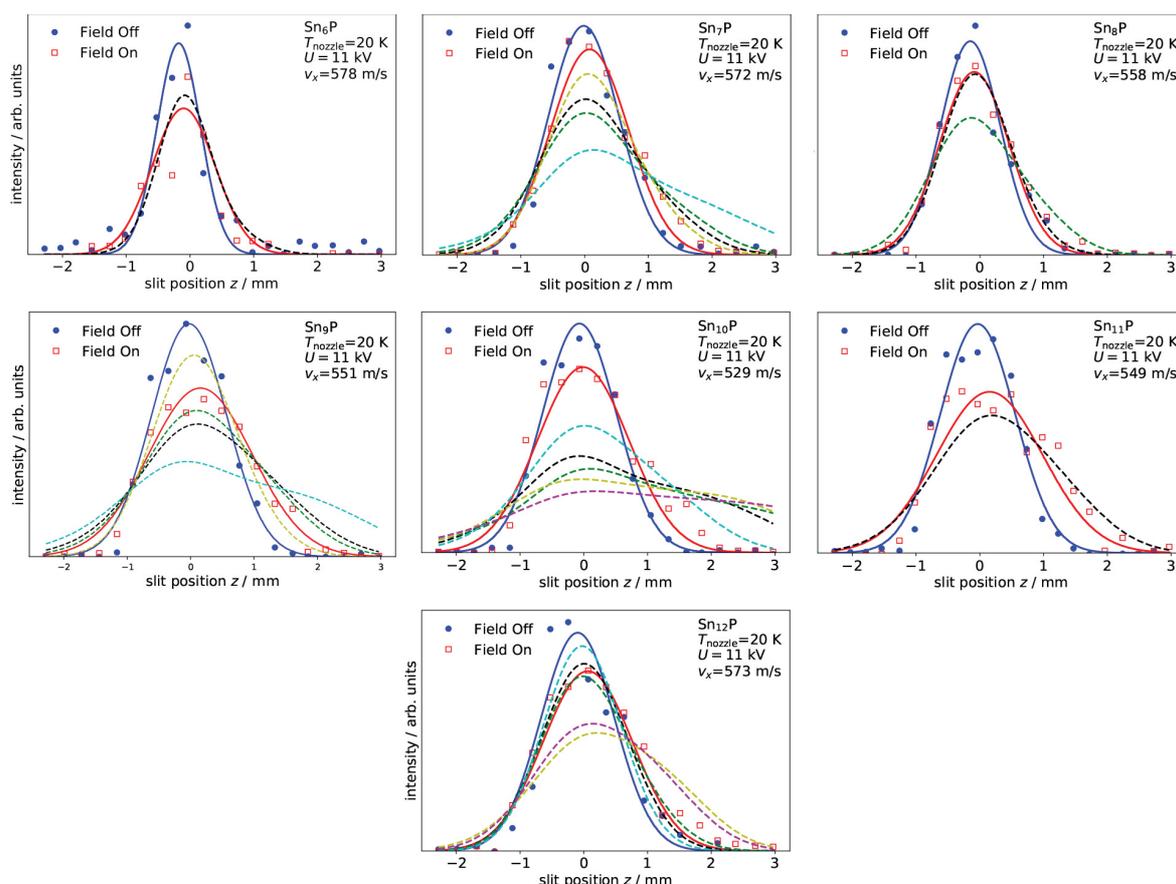


Figure 4. Experimental electric deflection results with field switched off (blue dots) and on (red squares) with the simulated beam profiles for the different isomers of single-doped clusters. The experimental results are fitted by Gaussians. The color notation for isomers I,II,III,IV,V is black, green, yellow, cyan and magenta. Clear matches are visible for $N = 6, 8, 11,$ and $12,$ and there are multiple possible candidates for $N = 7$ and $9.$ In the case of $N = 10,$ it is not possible to assign an experimental candidate, which is likely caused by low vibrational modes of $\text{Sn}_{10}\text{P}.$

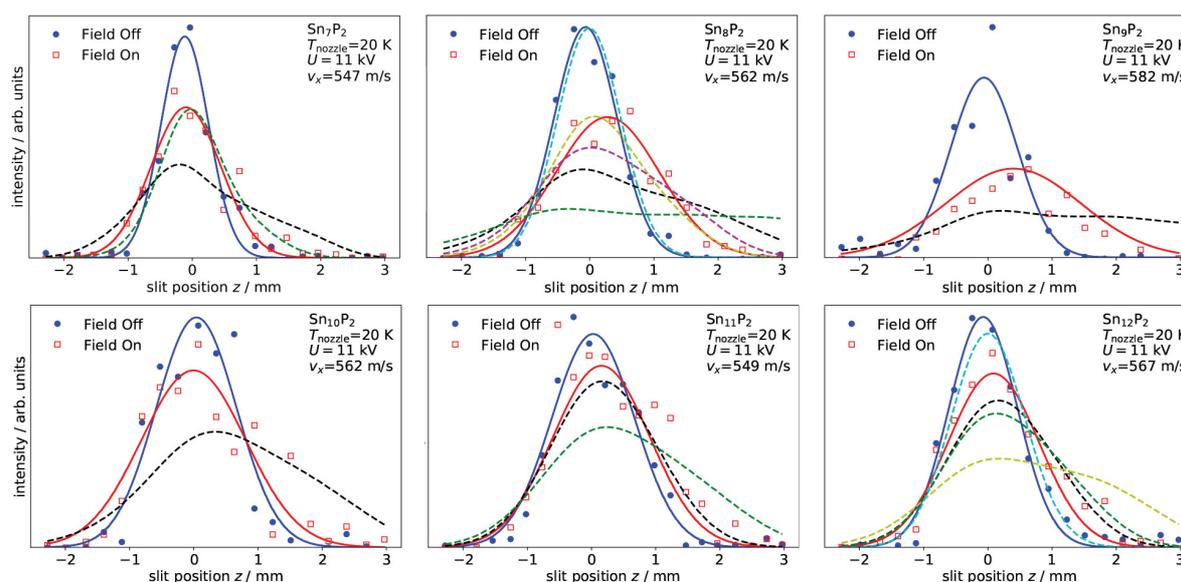


Figure 5. Experimental electric deflection results with field switched off (blue dots) and on (red squares) with the simulated beam profiles for the different isomers of double-doped clusters. The experimental results are fitted by Gaussians. The color notation is equivalent to Figure 4. The picture shows clear matches for $N = 7, 8,$ and 11 and multiple possible candidates for $N = 12.$ In the cases of $N = 9$ and $10,$ it is not possible to assign an experimental candidate safely.

vibrational modes also make isomers III (40 cm^{-1}) and V (39 cm^{-1}) possible candidates, as they might be thermally excited under the present experimental conditions. It is possible to exclude the isomers IV due to the low value of the dipole moment.

4.2. Double-Doped Clusters. While the predicted ground state of Sn_7P_2 displays a higher value of the dipole moment and thus, does not match the experimental beam profile, the second isomer fits well and is assigned as the species present in the molecular beam experiment. A thermally excited ground state is unlikely to explain the experimental observation as its lowest vibrational mode is around 81 cm^{-1} . The same applies for Sn_8P_2 , as the dipole moments of isomers I and II are too high. Isomer III, a permutational isomer of the GS and energetically quasi-degenerated to it, describes the deflection profile best and is thus assigned as experimental candidate. Sn_9P_2 however is only predicted to display one low lying isomer, which does not match the experiment well. The cluster with a lowest vibrational mode of $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 49\text{ cm}^{-1}$ could be thermally excited, partially quenching the predicted dipole moment. For this structure a further calculation of the electric dipole moment at a higher level of theory would be interesting to check if the predicted dipole moment of 2.5 debye is reasonable. Also the search for other isomers should be considered. The structural assignment for Sn_{10}P_2 faces a similar challenge, as the only low lying isomer displays a far higher dipole moment. The same arguments made for Sn_9P_2 are also relevant for Sn_{10}P_2 . Thus, the DFT predicted ground state is most likely present but cannot be assigned safely. For Sn_{11}P_2 and Sn_{12}P_2 the ground states match the experimental profiles and are thus very likely present in the experiment. However, for the latter other isomers cannot be fully dismissed due to low lying vibrational modes and the possibility of thermal excitation.

4.3. Thermal Excitation. Since the effect of thermal excitation on electric deflection measurements is not fully understood, a simple two-component fit is proposed as a first approach to describe the experimental beam deflection. Here, a fraction of the clusters is assumed to be flexible and therefore to exhibit a nearly vanishing dipole moment while the remaining are rigid, displaying the full dipole moment predicted by quantum chemistry. This procedure is shown in Figure 6 for Sn_{10}P , where the fraction of flexible clusters is

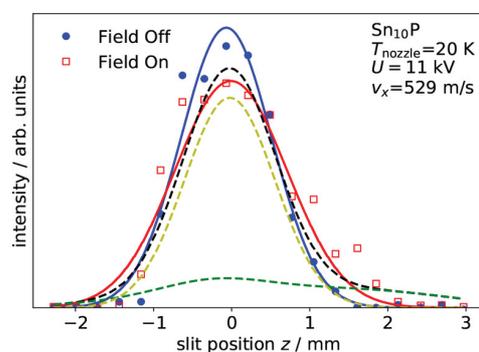


Figure 6. Experimental electric deflection results with field switched off (blue) and on (red) with the simulated beam profile of a partially thermally excited Sn_{10}P cluster (black). The fit results in a thermally excited fraction of approximately 75% (yellow) with the remaining 25% in the vibrational ground state (green).

adjusted to obtain the experimental beam profile. Taking a fraction of 75% of flexible clusters into account the experimental beam profile could be nicely matched. This value is quite reasonable if the fraction of excited clusters is calculated taking a Boltzmann distribution into account. We will address this effect in more detail in the discussion of the magnetic response of the clusters.

5. MAGNETIC DEFLECTION RESULTS AND DISCUSSION

It is known from earlier work on transition-metal clusters and previous experiments on manganese- and iron-doped tin species that clusters behave very different in Stern-Gerlach experiments compared to atoms.^{25,68} Vibrational excitation and even in the vibrational ground state spin-rotation coupling lead to a breakdown of spin quantization and thus, the equidistant splitting in $2J + 1$ beamlets observed for atoms is usually not seen for clusters.^{25,26} Here, J denotes the electronic angular momentum quantum number. In the high temperature limit when many vibrational modes are excited, the cluster deflection is described well by the Langevin model, a simple thermodynamic approach assuming that the cluster is in contact with an internal heat bath.^{68,69} The result is a relatively small, single-sided deflection in the direction of the magnetic field gradient and no beam broadening becomes visible. When the clusters are in their vibrational ground state, this model obviously fails to describe the observed beam deflection accurately.^{25,69} However, spin-rotation coupling can still suppress an atom-like beam splitting: The magnetic flux density the clusters are exposed while passing through the Stern-Gerlach magnet varies on the order of a few millitesla. If only one avoided crossing between rotational and spin energy levels induces a spin flip, space quantization and thus the expected beam splitting is suppressed.²⁶ Thus, an atom-like splitting of the molecular beam is only observed under two conditions: (i) the clusters are in their vibrational ground state, and (ii) the average number of avoided level crossings between rotational and spin eigenvalues occurring inside the magnetic field is close to zero for most particles.²⁶

5.1. Single-Doped Clusters. The softest vibrational modes for the small Sn_NP clusters are well above 30 cm^{-1} for all clusters except Sn_{10}P . Thus, a significant fraction of the clusters studied here is in the vibrational ground state. Furthermore, the level crossing density between rotational and spin eigenstates is (at least for the smaller clusters due to a relative high value of the rotational constant) so low that inside the Stern-Gerlach magnet, less than one level crossing is passed on average. Thus, it is expected that at least a fraction of the clusters shows an atom-like splitting. Accordingly, the experimental beam profiles are fitted with a simple two-state model assuming that one fraction of the clusters behaves atom-like with $J = 1/2$ and the rest follow the Langevin model.²⁶ The vibrational temperature entering the Langevin equation is set to 30 K because the experiments indicate that T_{vib} is not equal to the nozzle temperature.²⁶ However, the deflection is so small compared to the atom-like case that in fact, the choice of T_{vib} makes hardly any difference.

Figure 7 shows the experimental magnetic deflection profiles for Sn_NP ($N = 6, 8, 10$). Especially the small clusters with $N = 5$ and 6 show a significant, symmetrical broadening. The largest occurring deflections which correspond to an average magnetic dipole moment $\langle \mu_z \rangle = 1\mu_B$ are explained by an atom-like paramagnetic fraction with projection of the spin angular

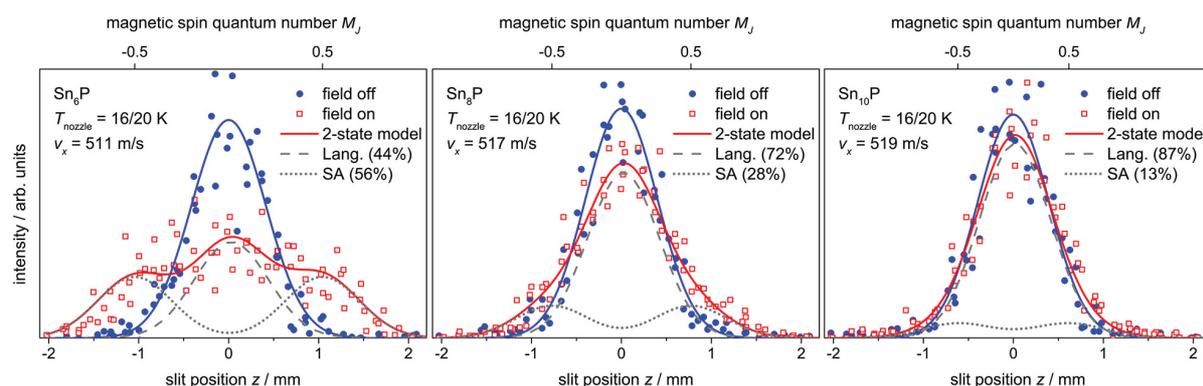


Figure 7. Experimental magnetic deflection results for Sn_NP with $N = 6, 8, 10$ (a collection of all deflection profiles is shown in the Supporting Information). The intensity profiles with magnetic field switched off (blue dots) are fitted by Gaussians, the profiles with magnetic field (red squares) are fitted with a two-state model consisting of a Langevin-type (Lang., dashed line) and a superatomic (SA, dotted line) fraction (description in text). Data points at nozzle temperatures of 16 and 20 K are shown here together because no significant differences are observed.

momentum $|M_j| = 1/2$ and a Landé factor of $g_j = 2$. This corresponds to pure spin-magnetism. The broadening and thus, the atom-like fraction is reduced with increasing cluster size. It is quite noticeable that the beam profile of Sn_{10}P is hardly broadened compared to other species. This experimental observation is related to the electric deflection experiment of Sn_{10}P : Quantum chemistry revealed rather soft vibrational modes for Sn_{10}P and thus, a large fraction of the clusters are vibrationally excited leading to an enhanced fraction showing Langevin-behavior in Stern-Gerlach experiments.²⁵ This aspect is analyzed quantitatively for all observed cluster sizes by calculating the fraction of clusters in the vibrational ground state P_0 with a Boltzmann probability distribution

$$P_0 = \prod_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\tilde{\nu}_i}{k_B T_{\text{vib}}}\right) \right] \quad (1)$$

with the wavenumbers of all normal modes $\tilde{\nu}_i$ from the quantum chemical calculations and vibrational temperature T_{vib} . Assuming pure atom-like deflection only in the vibrational ground state and the Langevin model when one or more vibrational modes are excited, one can compare P_0 with the atom-like fraction from the fits to the experimental data. Figure 8 shows at least a qualitative agreement and suggests vibrational temperatures of $T_{\text{vib}} = 35\text{--}55$ K. However, this analysis is rather crude. In order to get a quantitative understanding of low-temperature Stern-Gerlach experiments, extensions in our models and theories are needed: (i) The spacing between two level crossings of spin and rotational degrees of freedom for the larger clusters is at least of the same order of magnitude as the magnetic flux density change inside the magnet. Therefore, spin flips can occur even in the vibrational ground state, suppressing space quantization. Higher cluster symmetry lead to a reduced density of level crossings. Indeed, the obtained paramagnetic fractions for the symmetric rotors Sn_3P and Sn_6P are significantly larger than for all other, asymmetric rotor species. This suggests a significant effect of cluster symmetry. (ii) It is not clear how many excited vibrational modes are needed to form a sufficient heat bath. Therefore, our procedure only matches with the extreme case that loss of space quantization is observed if at least one mode is thermally excited. (iii) Also one should not

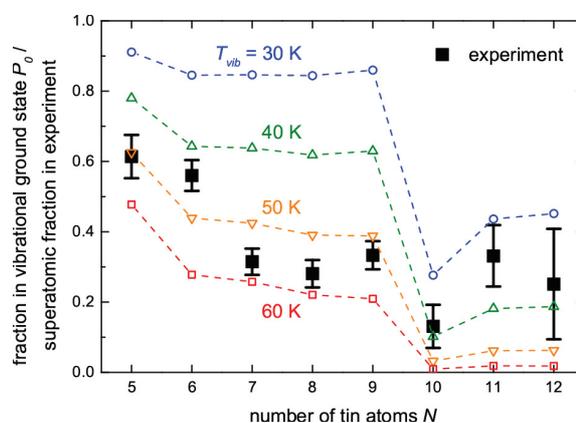


Figure 8. Comparison of the experimentally observed Langevin-type fraction within a two-state model (black squares) and calculated fractions of clusters in vibrational ground state P_0 for different T_{vib} (eq 1) using the vibrational modes from quantum chemical calculations for the single-doped clusters. The exceptional behavior of Sn_{10}P becomes clearly visible.

forget that several cluster isomers with different vibrational frequencies might be present in the molecular beam.

5.2. Role of Thermal Excitation. The observed effect of thermal excitation for Sn_{10}P in electric and magnetic deflection experiments is quite interesting. The simple two-state model assuming a fraction of the clusters being in the vibrational ground state and the rest showing Langevin-type behavior gives significantly different results: For Sn_{10}P , the cluster with the softest vibrational mode at $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 22$ cm^{-1} , Stern-Gerlach experiments suggest that almost 90% of the clusters are vibrationally excited whereas a value of about 75% fits the electric deflection data best. Furthermore, for some other cluster sizes, the classical trajectory simulations fit the electric deflection experiments without taking thermal excitation into account. In magnetic deflection experiments, however, for all cluster sizes a Langevin-type fraction of at least 40% was observed. It is unlikely that this observation is caused by lower vibrational temperatures in the electric deflection experiments since cluster velocities were even a bit smaller in the magnetic deflection experiments and previous studies showed that there is a relatively close link between cluster velocity and vibrational temperature.²⁵ Consequently, it is suggested that there is a

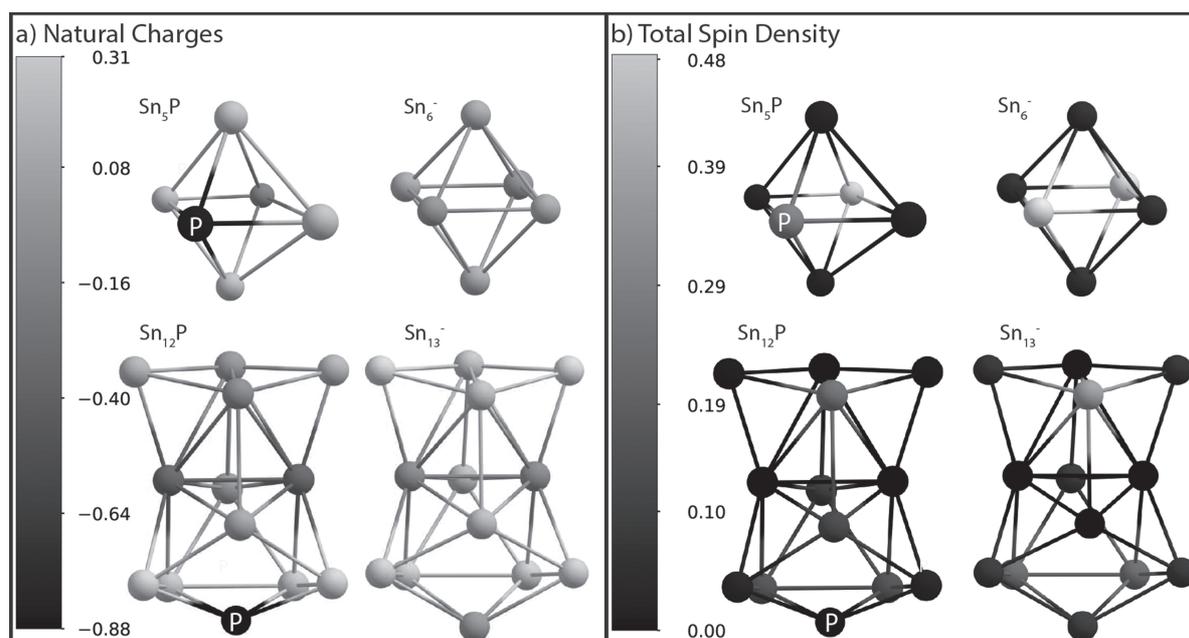


Figure 9. Natural charges in multiples of the elementary charge (a) and total spin density (b) of the NBO analysis for Sn_5P , Sn_{12}P , and their corresponding pure tin anions. All nonlabeled atoms are tin.

substantial difference in the effect of thermal excitation on electric and magnetic deflection experiments, especially when only a few vibrational modes are excited. Space quantization in Stern-Gerlach experiments seems to break down as soon as any (Jahn-Teller active) vibrational mode is excited, which coincides with earlier results.^{25,66} In contrast, the effect of thermal excitation on electric deflection is less pronounced leading to nearly unaffected deflection behavior even if only one mode is excited. Clearly, if the clusters become highly flexible and many vibrational modes are excited, the electric dipole moment observed in beam deflection experiments will be quenched completely.⁷⁰

5.3. Double-Doped Clusters. Theory and experimental data suggest that all single-doped clusters are in a doublet state. Adding a second phosphorus atom to the cluster raises the question if electron spins are paired forming a singlet state or higher multiplet states are observed. Quantum chemical calculations predict singlet states as global minima unexceptionally for all Sn_NP_2 clusters. As expected from these results all observed double-doped clusters show neither deflection nor broadening effects in Stern-Gerlach experiments within our accuracy (Supporting Information). The small broadening observed in the beam profiles of Sn_7P_2 could be due to a small fraction of clusters being in higher multiplet states as suggested by quantum chemistry. However, even this effect is just within our error range due to the low intensity and stability of the double-doped species.

6. ELECTRON DELOCALIZATION AND SPIN DENSITY

The electric and magnetic deflection experiments confirmed most of the structural predictions of the DFT calculations as well as the spin multiplicity. While the structural motifs are analogous to the valence-isoelectronic pure tin anions or dianions, the question remains if the additional defect valence electron of the dopant behaves accordingly as well. Anionic tin clusters have been reported to be able to delocalize electron

density over the cluster skeleton, resulting in enhanced stability. NBO analysis has been performed on all single- and double-doped clusters as well as their corresponding anionic/dianionic counterparts. The results are exemplary shown in Figure 9 for the species $\text{Sn}_5\text{P}/\text{Sn}_6^-$ and $\text{Sn}_{12}\text{P}/\text{Sn}_{13}^-$. Results for all other clusters are shown in the Supporting Information. While the doping causes nearly identical structures, the charge distribution differs significantly. The natural electron configuration for Sn_NP reveals four p valence-electrons at the phosphorus dopant, i.e. it carries an additional negative charge. The tin atoms in close proximity are partially positively charged while there are slight additional partial charges further away from the dopant. This behavior is opposed to the pure anionic tin clusters, where the partial charges and spin density is shown to be more evenly distributed over the clusters.

This allows the conclusion, that the phosphorus excess electron is localized at the dopant and furthermore, an additional electron is pulled from the tin cage. This results in low spin density at the location of the dopant. Consequently, a positive hole is created and distributed over the tin atoms enhancing the spin-density at some tin centers. The measurement of hyperfine interactions would allow to validate this picture. Therefore, the extension of Stern-Gerlach to Rabi-type experiments is of importance for a deeper understanding of doping at the subnanoscale.

7. CONCLUSIONS

We have shown that the structures of small single (double) phosphorus-doped tin clusters resemble the corresponding (di)anionic pure tin structures closely. The phosphorus dopants occupy positions of the tin cage, formally contributing one additional electron to the cluster. Therefore, the doping causes a slight geometric distortion, which results in reduced symmetries compared to the pure tin clusters. The doping is responsible for large partial charges and enhanced electric dipole moments. Analysis of the charge distribution indicates

that dopants like phosphorus create a hole in the tin cluster skeleton, which is in contrast to the valence-isoelectronic anionic tin clusters. Additionally, magnetic deflection experiments revealed that all observed single-doped clusters show at least a partial atom-like deflection behavior with $J = 1/2$. The experimentally observed Langevin-type fraction in the molecular beam correlates to vibrational excitation and cluster symmetry.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.8b12049.

Figures depicting the influence of T_{rot} on electric beam deflection simulation, magnetic beam deflection profiles for single- and double-doped clusters, all single- and double-doped DFT structures in the range 0.0–0.5 eV, the GSs, which are not isostructural with their corresponding pure tin (di)anions, and NBO results for all GSs and their corresponding pure tin (di)anions and tables containing all calculated properties for the depicted DFT structures and Mulliken and Löwdin results at the location of the dopant for all GSs (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(M.G.) E-mail: gleditzsch@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de.

ORCID

Martin Gleditzsch: 0000-0001-5703-0129

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge financial support by the DFG (SCHA 885/15-1). The calculations reported here were performed on the Lichtenberg high performance computer of the TU Darmstadt and the Biby cluster resources.⁷¹ We are thankful to G. G. Rondina for useful discussions and technical support. We also thank K. Hofmann for her help with the target preparation.

■ REFERENCES

- (1) O'Mara, W. C.; Herring, R. B.; Hunt, L. P. *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*; Noyes Publ.: 1990.
- (2) Braga, A. F.; Moreira, S. P.; Zampieri, P. R.; Bacchin, J. M.; Mei, P. R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 418–424.
- (3) Chen, J.; Schmitz, A.; Inerbaev, T.; Meng, Q.; Kilina, S.; Tretiak, S.; Kilin, D. S. First-principles study of p-n-doped silicon quantum dots: Charge transfer, energy dissipation, and time-resolved emission. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2906–2913.
- (4) Chebotareva, A. B.; Untila, G. G.; Kost, T. N. Heavily phosphorus-doped silicon nanoparticles as intermediate layer in solar cell based on IFO/p-Si heterojunction. *Sol. Energy* **2015**, *122*, 650–657.
- (5) Waldrop, M. More than Moore. *Nature* **2016**, *530*, 144–147.
- (6) Morigaki, K.; Rosso, M. Electron spin resonance study of interacting donor clusters in phosphorus-doped silicon at 100 GHz and low temperatures. *J. Phys. (Paris)* **1975**, *36*, 1131–1136.
- (7) Oberbeck, L.; Curson, N. J.; Simmons, M. Y.; Brenner, R.; Hamilton, A. R.; Schofield, S. R.; Clark, R. G. Encapsulation of phosphorus dopants in silicon for the fabrication of a quantum computer. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3197–3199.
- (8) Karim, A.; Hansson, G. V.; Ni, W. X.; Holtz, P. O.; Larsson, M.; Atwater, H. A. Photoluminescence studies of Sn quantum dots in Si grown by MBE. *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **2005**, *27*, 836–840.
- (9) Baranov, P. G.; Ber, B. Y.; Godisov, O. N.; Il'in, I. V.; Ionov, A. N.; Kaliteevskii, A. K.; Kaliteevskii, M. A.; Lazebnik, I. M.; Safronov, A. Y.; Pohl, H. J.; et al. Specific Features of Transmutational Doping of ³⁰Si-enriched Silicon Crystals with Phosphorus: Studies by the Method of Electron Spin Resonance. *Semiconductors* **2006**, *40*, 901–910.
- (10) Ito, M.; Imakita, K.; Fujii, M.; Hayashi, S. Nonlinear optical properties of phosphorus-doped silicon nanocrystals/nanoclusters. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2010**, *43*, 505101.
- (11) Pi, X. Doping silicon nanocrystals with boron and phosphorus. *J. Nanomater.* **2012**, *2012*, 912903.
- (12) Takeuchi, D.; Makihara, K.; Ohta, A.; Ikeda, M.; Miyazaki, S. Impact of phosphorus doping to multiple-stacked Si quantum dots on electron emission properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *70*, 183–187.
- (13) König, D.; Hiller, D.; Gutsch, S.; Zacharias, M.; Smith, S. Modulation doping of silicon using aluminium-induced acceptor states in silicon dioxide. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 46703.
- (14) Melnikov, D. V.; Chelikowsky, J. R. Quantum Confinement in Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, No. 046802.
- (15) Cantele, G.; Degoli, E.; Luppi, E.; Magri, R.; Ninno, D.; Iadonisi, G.; Ossicini, S. First-principles study of n- and p-doped silicon nanoclusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 113303.
- (16) Truong, N. X.; Haertelt, M.; Jaeger, B. K.; Gewinner, S.; Schöllkopf, W.; Fielicke, A.; Dopfer, O. Characterization of neutral boron-silicon clusters using infrared spectroscopy: The case of Si₆B. *Int. J. Mass Spectrom.* **2016**, *395*, 1–6.
- (17) Truong, N. X.; Jaeger, B. K. A.; Gewinner, S.; Schöllkopf, W.; Fielicke, A.; Dopfer, O. Infrared Spectroscopy and Structures of Boron-Doped Silicon Clusters (Si_nB_m, n = 3–8, m = 1–2). *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 9560–9571.
- (18) Lu, S. J.; Xu, X. L.; Cao, G. J.; Xu, H. G.; Zheng, W. J. Structural Evolution of B₂Si_n^{-/0} (n = 3–12) Clusters: Size-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 2391–2401.
- (19) Tam, N. M.; Tai, T. B.; Ngan, V. T.; Nguyen, M. T. Structure, Thermochemical Properties, and Growth Sequence of Aluminum-Doped Silicon Clusters Si_nAl_m (n = 1–11, m = 1–2) and Their Anions. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 6867–6882.
- (20) Truong, N. X.; Savoca, M.; Harding, D. J.; Fielicke, A.; Dopfer, O. Vibrational spectra and structures of neutral Si₆X clusters (X = Be, B, C, N, O). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22364–22372.
- (21) Pham, H. T.; Tam, N. M.; Jeilani, Y. A.; Nguyen, M. T. Structural evolution and bonding of phosphorus-doped silicon clusters Si_nP_m^{-/0/+} with n = 1–10, m = 1, 2. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1107*, 115–126.
- (22) Schäfer, S.; Assadollahzadeh, B.; Mehring, M.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Structure and Electric Properties of Sn_N Clusters (N = 6–20) from Combined Electric Deflection Experiments and Quantum Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12312–12319.
- (23) Heiles, S.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Bismuth-doped tin clusters: Experimental and theoretical studies of neutral Zintl analogues. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7756–7764.
- (24) Götz, D. A.; Heiles, S.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Note: Gas phase structures of bare Si₈ and Si₁₁ clusters from molecular beam electric deflection experiments. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 186101.
- (25) Rohrmann, U.; Schäfer, R. Stern-Gerlach experiments on Mn@Sn₁₂: Identification of a Paramagnetic Superatom and Vibrationally Induced Spin Orientation. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 133401.
- (26) Rohrmann, U.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Atomic domain magnetic nanoalloys - interplay between molecular structure and temperature dependent magnetic and dielectric properties in

- manganese doped tin clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23952–23966.
- (27) Majumder, C.; Kumar, V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. Atomic and electronic structures of neutral and cation Sn_n ($n = 2\text{--}20$) clusters: A comparative theoretical study with different exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, No. 035401.
- (28) Oger, E.; Kelting, R.; Weis, P.; Lechtken, A.; Schooss, D.; Crawford, N. R.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M. Small tin cluster anions: Transition from quasispherical to prolate structures. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124305.
- (29) Drebov, N.; Oger, E.; Rapps, T.; Kelting, R.; Schooss, D.; Weis, P.; Kappes, M. M.; Ahlrichs, R. Structures of tin cluster cations Sn_3^+ to Sn_{15}^+ . *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 224302.
- (30) Raghavachari, K. Theoretical study of small silicon clusters: Equilibrium geometries and electronic structures of Si_n ($n = 2\text{--}7, 10$). *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5672–5686.
- (31) Ho, K.-M.; Shvartsburg, A. A.; Pan, B.; Lu, Z.-Y.; Wang, C.-Z.; Wacker, J. G.; Fye, J. L.; Jarrold, M. F. Structures of medium-sized silicon clusters. *Nature* **1998**, *392*, 582–585.
- (32) Fielicke, A.; Lyon, J. T.; Haertelt, M.; Meijer, G.; Claes, P.; De Haeck, J.; Lievens, P. Vibrational spectroscopy of neutral silicon clusters via far-IR-VUV two color ionization. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 171105.
- (33) Lyon, J. T.; Gruene, P.; Fielicke, A.; Meijer, G.; Janssens, E.; Claes, P.; Lievens, P. Structures of silicon cluster cations in the gas phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1115–1121.
- (34) Haertelt, M.; Lyon, J. T.; Claes, P.; De Haeck, J.; Lievens, P.; Fielicke, A. Gas-phase structures of neutral silicon clusters. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, No. 064301.
- (35) Chen, X.; Deng, K.; Liu, Y.; Tang, C.; Yuan, Y.; Tan, W.; Wang, X. The geometric, optical, and magnetic properties of the endohedral stannaspherenes $\text{M}@\text{Sn}_{12}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, No. 094301.
- (36) Cui, L. F.; Huang, X.; Wang, L. M.; Li, J.; Wang, L. S. Endohedral stannaspherenes $\text{M}@\text{Sn}_{12}$ —: A rich class of stable molecular cage clusters. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 742–745.
- (37) Cui, L. F.; Huang, X.; Wang, L. M.; Zubarev, D. Y.; Boldyrev, A. I.; Li, J.; Wang, L. S. Sn_{12}^{2-} : Stannaspherene. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8390–8391.
- (38) Heiles, S.; Schäfer, R. In *Dielectric Properties of Isolated Clusters*; Maroulis, G., Ed.; Springer: 2014.
- (39) Collings, B. A.; Amrein, A. H.; Rayner, D. M.; Hackett, P. A. On the vibrational temperature of metal cluster beams: A time-resolved thermionic emission study. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4174.
- (40) Maguire, L. P.; Szilagyi, S.; Scholten, R. E. High performance laser shutter using a hard disk drive voice-coil actuator. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 3077.
- (41) Schäfer, S. Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster. Ph.D. thesis, TU Darmstadt: 2008.
- (42) Shayeghi, A.; Götz, D.; Davis, J. B. A.; Schäfer, R.; Johnston, R. L. Pool-BCGA: a parallelised generation-free genetic algorithm for the ab initio global optimization of nanoalloy clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2104–2112.
- (43) Heiles, S.; Logsdail, A. J.; Schäfer, R.; Johnston, R. L. Dopant-induced 2D–3D transition in small Au-containing clusters: DFT-global optimization of 8-atom Au–Ag nanoalloys. *Nanoscale* **2012**, *4*, 1109–1115.
- (44) Giannozzi, P.; Baroni, S.; Bonini, N.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Chiarotti, G. L.; Cococcioni, M.; Dabo, I.; et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
- (45) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (46) Methfessel, M.; Paxton, A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1989**, *40*, 3616–3621.
- (47) Rappe, A. M.; Rabe, K. M.; Kaxiras, E.; Joannopoulos, J. D. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1990**, *41*, 1227–1230.
- (48) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–305.
- (49) Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. Small-core multiconguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- (50) Perdew, J. P.; Tao, J.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Meta-generalized gradient approximation: Explanation of a realistic nonempirical density functional. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6898–6911.
- (51) Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; Van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; et al. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477–1489.
- (52) Zdzetsis, A. D. Rationalizing and functionalizing stannaspherene: Very stable stannaspherene “alloys”. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 224310.
- (53) Götz, D. a.; Shayeghi, A.; Johnston, R. L.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Influence of spin-orbit effects on structures and dielectric properties of neutral lead clusters. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 164313.
- (54) Götz, D. A.; Shayeghi, A.; Johnston, R. L.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Structural evolution and metallicity of lead clusters. *Nanoscale* **2016**, *8*, 11153–11160.
- (55) Peterson, K. A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099–11112.
- (56) Peterson, K. A.; Puzzarini, C. Systematically convergent basis sets for transition metals. II. Pseudopotential-based correlation consistent basis sets for the group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, *114*, 283–296.
- (57) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (58) Perdew, J. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824.
- (59) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- (60) Heiles, S. Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster durch evolutionäre Algorithmen in Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen. Ph.D. Thesis, TU Darmstadt: 2012.
- (61) Dugourd, P.; Antoine, R.; El Rahim, M. A.; Rayane, D.; Broyer, M.; Calvo, F. Molecular dynamics simulations of molecular beam deflection experiments. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 13–16.
- (62) Heiles, S.; Schäfer, S.; Schäfer, R. On the rotational temperature and structure dependence of electric field deflection experiments: A case study of germanium clusters. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, No. 034303.
- (63) Furuse, S.; Koyasu, K.; Atobe, J.; Nakajima, A. Experimental and theoretical characterization of MSi_{16}^- , MGe_{16}^- , MSn_{16}^- , and MPb_{16}^- ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{and Hf}$): the role of cage aromaticity. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, No. 064311.
- (64) Tai, T. B.; Tam, N. M.; Nguyen, M. T. Evolution of structures and stabilities of zincdoped tin clusters Sn_nZn , $n = 1\text{--}12$. Three-dimensional aromaticity of the magic clusters Sn_{10}Zn and Sn_{12}Zn . *Chem. Phys.* **2011**, *388*, 1–8.
- (65) Heiles, S.; Hofmann, K.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Nine-atom tin-bismuth clusters: Mimicking excess electrons by element substitution. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 532–535.
- (66) Rohrmann, U.; Schäfer, R. Stern-Gerlach Experiments on $\text{Fe}@\text{Sn}_{12}$: Magnetic Response of a Jahn-Teller Distorted Endohedrally

Doped Molecular Cage Cluster. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10958–10961.

(67) Kast, S. M.; Schäfer, S.; Schäfer, R. Thermally induced polarizabilities and dipole moments of small tin clusters. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 134320.

(68) Xu, X.; Yin, S.; Moro, R.; De Heer, W. A. Distribution of magnetization of a cold ferromagnetic cluster beam. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *78*, No. 054430.

(69) Billas, I. M. L.; Becker, J. A.; de Heer, W. A. Atoms, Molecules and Clusters Magnetic properties of iron clusters in a molecular beam: resolution of a controversy. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1993**, *26*, 325–327.

(70) Götz, D. A. Die Entwicklung dielektrischer Eigenschaften in Metall- und Halbleiterclustern. Ph.D. thesis, TU Darmstadt: 2016.

(71) Müller-Plathe, F. Biby Cluster Resources. <http://www.chemie.tu-darmstadt.de/mueller-plathe/home/index.en.jsp>.



Cite this: DOI: 10.1039/c9nr03233a

Gold doping of tin clusters: exo- vs. endohedral complexes†

 Martin Gleditzsch,^a Lukáš F. Pašteka,^b Daniel A. Götz,^a Armin Shayeghi,^c Roy L. Johnston^d and Rolf Schäfer^a

We present molecular beam electric deflection experiments on neutral gold-doped tin clusters. The experimental Sn_NAu ($N = 6\text{--}16$) cluster beam profiles are interpreted by means of classical trajectory simulations supplied, with cluster structures generated by a genetic algorithm based on density functional theory. The combined experimental and theoretical analysis confirms that at least nine tin atoms are necessary to form a cage that is capable of encapsulating a gold atom, with high symmetry only marginally distorted by the gold atom. Two-component DFT calculations reveal that for some clusters spin-orbit effects are necessary to properly describe these species. Partial charge analysis methods predict the presence of charge transfer effects from the tin host to the dopant, resulting in a negatively charged gold atom.

 Received 15th April 2019,
Accepted 12th June 2019

DOI: 10.1039/c9nr03233a

rsc.li/nanoscale

1 Introduction

The discovery of fullerenes¹ followed by their synthesis and macroscopic assembly, have confirmed that materials composed of clusters are very different from those composed of atoms or small molecules.² In C_{60} this results from an increased stability due to the spherical π -bonding of the carbon p electrons which makes them suitable for the assembly of even larger stable aggregates. This stability is attributed to spherical aromaticity,³ where electrons are delocalised over the entire cage structure. Fullerenes have been generated in pure and doped form by laser vaporization sources.^{1,4} The heavier homologues of carbon are able to form cage structures as well; for example, lead based cage structures have been predicted⁵ and reported in the gas phase⁶ as well as in the solution.⁷ The Sn_{12}^{2-} cluster⁸ was found to be a remarkably stable cage with high I_h -symmetry, which allows its 5p electrons to delocalise over the complete cage and form π -bonds.⁸ The bonding pattern was reported to be similar to the valence-isoelectronic $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ molecule, which was the first synthesis⁹ based on the stability prediction by molecular orbital theory.¹⁰

The spherical aromaticity *i.e.*, the spherical π -bonding, is the reason why the heavier group 14 clusters are discussed as the inorganic analogues of fullerenes.^{8,11,12} The examination of isolated Sn_{12}^{2-} and Pb_{12}^{2-} in the gas phase was not possible up to now, even though a positive electron binding has been theoretically predicted.⁸ Stabilization with an alkali metal atom is necessary and results in an endohedral incorporation of the dopant. The formation of K@Sn_{12}^- or K@Pb_{12}^- was observed in mass spectra and further investigated by photoelectron spectroscopy.⁸ Formally, the stability of Sn_{12}^{2-} or Pb_{12}^{2-} can be justified in terms of the ionic resonance structures $\text{K}^+\text{@Sn}_{12}^{2-}$ or $\text{K}^+\text{@Pb}_{12}^{2-}$, respectively. The Sn_{12}^{2-} cage was reported to have a diameter of 6.1 Å and is thus only slightly smaller than the C_{60} fullerene, which has a diameter of 7.1 Å². This is theoretically large enough to accommodate not only main group elements but also transition metals of the d- or even f-block elements.¹³

Doping with alkaline earth metals leads to neutral species, *e.g.* of the type Mg@Sn_{12} or Mg@Pb_{12} . Electric deflection experiments show these species to be endohedral complexes with vanishing electrical dipole moments.¹⁴ Typical transition metals such as manganese or iron are encapsulated in the same type of cage structure.^{15,16} Though, for Fe@Sn_{12} density functional theory (DFT) calculations and magnetic deflection measurements indicate that the iron dopant is not located exactly in the centre of the cage. However, doping with group 15 elements give examples to an entirely different behaviour. Here, the dopants are not endohedrally encapsulated but form part of the cluster cage, formally contributing an additional electron, leading to the overall structure mimicking the geometries of tin clusters with an increased negative charge.¹⁷ The same observation applies to doping with bismuth.¹⁸

^aTechnische Universität Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: gleditzsch@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

^bDepartment of Physical and Theoretical Chemistry & Laboratory for Advanced Materials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, Ilkovicova 6, 84215 Bratislava, Slovakia

^cVienna Center for Quantum Science and Technology (VCQ), Faculty of Physics, University of Vienna, Boltzmannngasse 5, A-1090 Vienna, Austria

^dSchool of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9nr03233a

In this study, we have analysed the effect of late transition metal doping on the structure of tin clusters in detail. Specifically, we have examined the coinage metal gold. Similarly to alkali metals, coinage metals tend to form mono-charged cations, this suggests that clusters of the type $\text{Au}@Sn_{12}$ might be also described by an ionic structure such as $\text{Au}^+@Sn_{12}^-$. However, one needs to take the high electro-negativity of gold into account. Whether this prevents the encapsulation of gold and leads to the formation of an ionic resonance structure, is the subject of this study. In this context, it is interesting to note that the cluster $[\text{Au}@Pb_{12}]^{3-}$ has been recently synthesized.¹⁹ The quantum chemical investigation indicates that the mesomeric structure could be described as $\text{Au}^-@Pb_{12}^{2-}$, again indicating the formation of a Pb_{12}^{2-} cage.

In this article, a detailed study of the size-dependent evolution of the dielectric properties of neutral tin clusters doped with a single gold atom is presented. Electric deflection molecular beam profiles of Sn_NAu clusters have been recorded at the nozzle temperature $T = 20$ K for $N = 7$ –16 and at $T = 40$ K for $N = 6$ –16. The experimental results are supported by the DFT calculations for geometries obtained by a global geometry optimization based on a pool genetic algorithm.²⁰ Classical beam profile simulations based on the obtained geometries and their calculated dipole moments allow structural assignment.

2. Experimental details

2.1 General

Electric beam deflection measurements have been established^{15,21} as a reliable tool to probe the dielectric properties of neutral clusters in molecular beams. The presence of an inhomogeneous, electric field results in a deflection of the cluster beam. This beam deflection is due to both the permanent and the induced electric dipole moments, with the latter depending on the polarizability of the cluster.

However, it is not possible to extract directly the dielectric properties of the clusters from the measured beam profiles with and without electric field. The dielectric response depends on the shape of the cluster, *i.e.* the three moments of inertia, and on the magnitude of the interaction energy with the electric field strength with respect to the average rotational energy of the clusters. It is only possible to extract the approximate dielectric properties of the clusters with a perturbational theory approach. For a spherical, rigid rotor first order perturbation theory (FOPT)²² can be applied, if the perturbation caused by the electric field is sufficiently small. In that case, the broadening of the cluster beam induced by the electric field allows one to determine the permanent electric dipole moment μ and the average beam deflection gives the value of the electronic polarizability α .²¹ If FOPT is no longer justified, the obtained values for μ are still confident, but the extracted values of α are wrong because the permanent dipole moment contributes significantly to the observed average beam deflection.²³ Therefore, reliable values for α could be only obtained

if the clusters possess no permanent dipole moment. If the clusters are not spherical in shape, which is in almost all cases true, an analytical analysis of the measured beam profiles is not possible anymore.²⁴ Therefore, an approach based on the simulation of the rotational dynamics in the electric field has been developed. For that purpose the moments of inertia of the investigated cluster as well as the rotational temperature T_{rot} of a canonical cluster ensemble are needed as input parameters. The exact value of the rotational temperature is not known. It is, however, possible to narrow down the extent of the rotational temperatures influence by systematically studying the impact of T_{rot} on the beam profiles. Therefore the simulations allow one to predict the influence of the electric field taking quantum-chemically calculated moments of inertia into account. In this way the shape of the cluster and also the dielectric properties could be determined.²²

But, this approach still requires that the clusters could be treated as rigid rotors. If this is not the case, *i.e.* the clusters are vibrationally excited, the influence of the permanent electric dipole moment on the measured beam profiles is reduced and the beam broadening is partially quenched.²¹ Thus, the vibrational temperature needs to be sufficiently cooled down. This effect is analysed in this work by measuring beam deflections for two different nozzle temperatures. If the measured beam profiles are only slightly influenced by the variation of the nozzle temperature this indicates that the clusters are nearly rigid and the measured beam profiles could be well compared with the trajectory simulations. Additionally, it has been shown that the velocity v_x of the clusters in the direction of the molecular beam is an indicator of T_{vib} .²⁶ Therefore, it is possible to estimate the vibrational temperature and to compare this value with typical frequencies of the vibrational normal modes calculated by quantum chemistry in order to decide if vibrational excitation is relevant for the performed experiments.

2.2 Details

The experimental setup has been described in detail elsewhere,¹⁵ only a brief overview is given here. Gold-doped tin clusters are generated by pulsed laser vaporization of an alloy target (15 atom% Au in Sn). Helium is used as the carrier gas which enables cluster formation in an aggregation chamber. The cluster-helium mixture is cooled *via* a cryogenic nozzle (nozzle temperature $T_{\text{nozzle}} = 20$ K and 40 K) and expanded into high-vacuum. The supersonic expansion cools the various degrees of freedom of the clusters inside the molecular beam to a different extent. Under current experimental conditions, the rotational temperature T_{rot} is approximately 10 K.¹⁵ However, vibrational degrees of freedom are less efficiently cooled.²⁷

It has been previously reported¹⁵ that in our current experimental setup the assumption that the vibrational temperature T_{vib} is equal to T_{nozzle} is reasonable down to $T_{\text{nozzle}} = 30$ K. However, for lower values of T_{nozzle} thermalisation is not complete, probably due to short dwell times. The velocity v_x is measured with a mechanical chopper based on a solid state

disk.^{28,29} After expansion, the molecular beam passes two conical skimmers and is shaped into a rectangular profile by two collimating slits and afterwards enters an electric deflection unit (deflection voltage $U = 20$ kV). After deflection, the clusters arrive at a scanning slit aperture, are photoionised by an F_2 excimer laser (7.9 eV) and are subsequently detected in a time-of-flight mass spectrometer.

3 Computational details

To support the experimental data, a thorough global minimum search for each cluster size has been performed using the pool-Genetic-Algorithm (pool-GA),²⁰ based on the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA).³⁰ The genetic algorithm (GA) is coupled with the plane-wave self-consistent field density functional theory (PWscf DFT) module of the Quantum Espresso package.³¹ Ultrasoft Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos pseudopotentials³² are employed to describe 54 core electrons for gold and 36 for tin. The remaining electrons are described explicitly with a cutoff energy of 40 Ry. Nonlinear corrections are applied and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation (xc) functional³³ is used within the framework of spin restricted DFT. Additionally, a Methfessel–Paxton smearing³⁴ is used to improve the efficiency of electronic convergence. The geometry optimizations during the GA calculations are performed with an electronic self-consistency criterion of 10^{-6} eV, and total energy and force convergence threshold values of 10^{-4} eV and 10^{-3} eV \AA^{-1} , respectively. Convergence of the pool is achieved, when the minimum energy of the structures changes by less than 10^{-6} eV within 1000 structures. The generated structural candidates are then sorted by energy, interatomic distances and moments of inertia. All structural candidates within 0.5 eV of the energetic pool minimum are then subjected to further local optimization employing spin unrestricted orbital based DFT. These calculations are carried out at the scalar relativistic level with PBE0³⁵/cc-PVTZ-PP,^{36,37} and its corresponding effective small core pseudo-potential with the NWChem package.³⁸ This basis set has been benchmarked against pure neutral and charged as well as against phosphorus-doped tin clusters¹⁷ and all-electron scalar relativistic benchmark calculations.^{36,37} The PBE0 functional is reported to ‘perform exceedingly well’³⁹ and to give good agreement with experimental beam deflection data and coupled cluster calculations for pure neutral tin clusters.^{21,40} These results were compared with calculations employing the def2-TZVPP^{41,42} basis set and the TPSS⁴³ and B3P86^{44,45} functionals. The electric dipole moments are calculated and vibrational analysis is performed. As the calculated relative energies depend on the level of theory, all isomers within a range of 0.1 eV are considered as possible experimental candidates or ground states. The calculated values of the electric dipole moments μ have to be treated carefully, since coupled cluster singles, doubles and perturbative triples (CCSD(T)) calculations for different Si_8 and Si_{11} isomers indicate that

the results obtained by DFT calculations using various xc functionals vary from 10–20% with respect to the CCSD(T) benchmark calculations.⁴⁶

Classical beam deflection simulations^{24,47} are applied using the calculated values of the electric dipole moment μ_i and moments of inertia I_i ($i = x, y, z$) for all structural candidates. The simulations describe the rotational dynamics of an ensemble of rigid rotors (of any type) in an electric field for a given value of T_{rot} . This yields the dipole moment distribution function, which is convoluted with the experimental deflected beam profile⁴⁶ to generate the simulated beam profile. The latter can be compared to the experimental beam profiles to discriminate between structural candidates. To investigate the possible spin–orbit (SO) effects, two-component DFT calculations are performed using the DIRAC17 program package⁴⁸ for different iterations of the all-electron Dyal basis set family (v2z/v3z/av3z)^{49–51} and the PBE0 functional.³⁵

4 Results and discussion

4.1 Electric deflection measurements

In the mass spectrometric analysis of the tin–gold system, clusters with $N = 6$ –16 tin atoms and 0–1 gold atoms can be observed. An exemplary mass spectrum is shown in the ESI.† Smaller doped species with $N = 6$ –9 appear with low intensities in the mass spectra. Starting with ten tin atoms, the doped clusters are more stable in the mass spectrum. Larger as well as double-doped species are also abundant, but cannot be measured due to the low intensity in the beam and the broad isotopic distribution of tin. However, electric deflection experiments of Sn_NAu were successfully carried out for $N = 7$ –16 at $T_{\text{nozzle}} = 20$ K and $N = 6$ –16 at $T_{\text{nozzle}} = 40$ K. The corresponding experimental Sn_NAu beam profiles have been shown in Fig. 1. Here the discrete experimental values of the beam profiles are fitted with a Gaussian, to acquire a continuous beam profile. It is important to consider possible thermal (vibrational) excitation, which would result in a fully or partially quenched electric dipole moment.²⁵ Thus, the experimentally obtained values for μ based on the beam broadening should be considered as lower limits on the true values. As mentioned in section 2, the vibrational temperature T_{vib} of the clusters can be estimated based on their velocities. This analysis indicates that T_{vib} is up to 10 K higher than the corresponding T_{nozzle} . Fig. 1 supplies further information on the extent of vibrational excitation. Since the species with $N = 9$ –12 and $N = 8, 13, 14, 16$ are shown to display no or minor thermal excitation between 20 K and 40 K, they are quite likely only negligibly vibrationally excited at 20 K. Thus, they can be considered as rigid at 20 K and thermal excitation is not expected to hinder the structural assignment *via* the trajectory simulations in section 3.

The electric dipole moments extracted by first order perturbation theory (FOPT) for $T_{\text{nozzle}} = 40$ K are listed in Table 1. The FOPT analysis is only valid for spherical or weak sym-

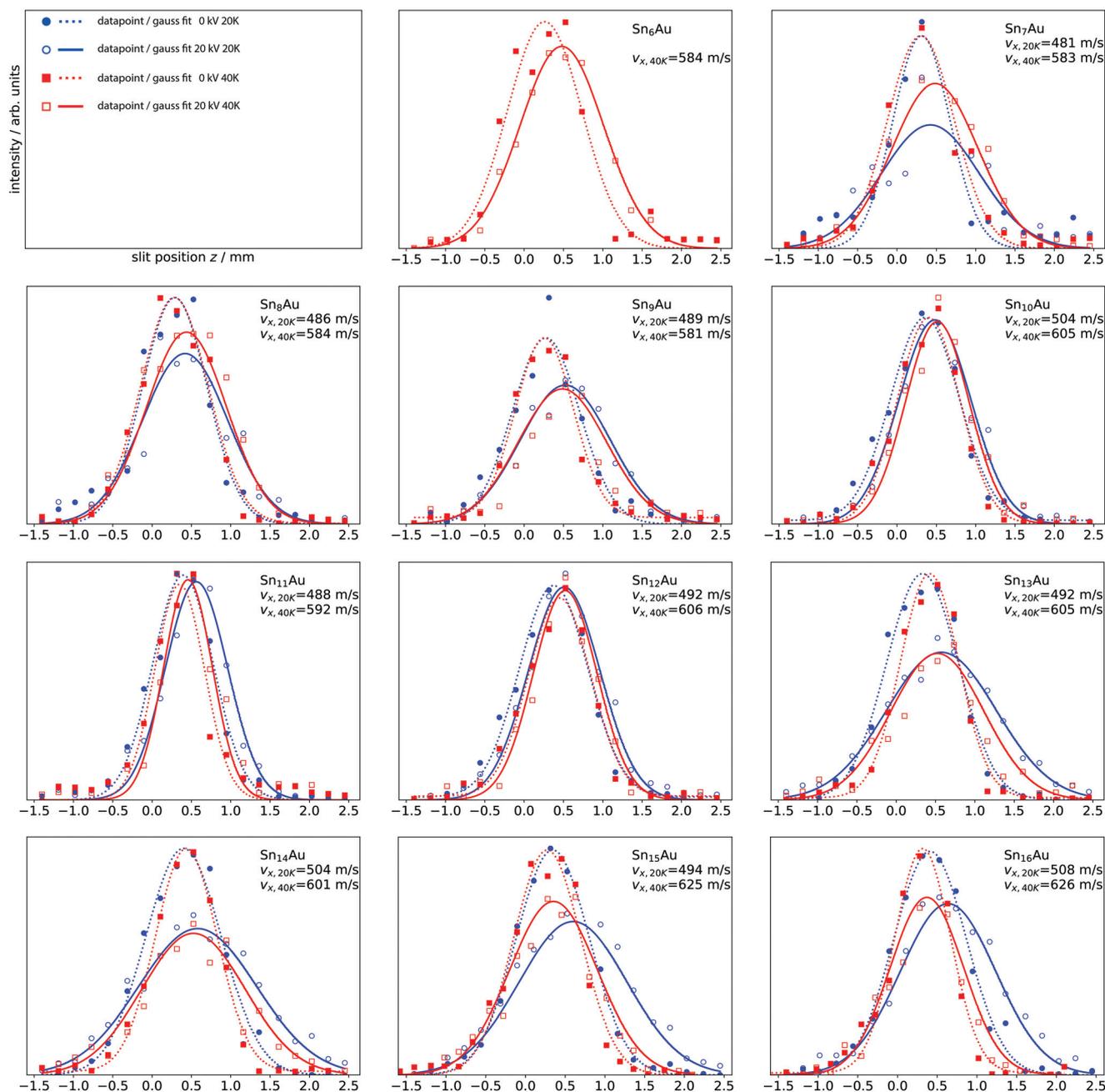


Fig. 1 Experimental electric deflection results for Sn_NAu , with $T_{\text{nozzle}} = 20$ K (blue) and 40 K (red). The intensity profiles with electric field switched on (solid line) and off (dashed line) are fitted with Gaussians in order to extract the electric dipole moment by FOPT. The comparison of the beam profiles for different temperatures allows to draw conclusions on the extent of vibrational excitation which would result in a reduced broadening of the beam profile. While the species $N = 9$ – 12 and $N = 8, 13, 14, 16$ show no and minor thermal excitation, respectively, $N = 7, 15$ show a pronounced thermal effect. It is thus unlikely for most clusters to be vibrationally excited at 20 K and they can be considered as rigid when compared with the trajectory simulations.

metrical rotors and if the perturbation caused by the deflection field (\vec{E}) is sufficiently small ($|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| \ll k_{\text{b}} T_{\text{rot}}$). For highly symmetrical or asymmetrical rotors and for species with strong dipole moments, the extracted values are incorrect. The measured beam profiles and the FOPT extracted values of μ at 40 K, already allow a few basic conclusions to be drawn. As the clusters Sn_{10}Au and Sn_{12}Au do not show beam broadening,

they do not possess electric dipole moments. This indicates symmetrical structures where the gold atom is encapsulated in a highly symmetrical cage. The species $N = 9$ – 12 show no thermal excitation, while $N = 8, 13, 14, 16$ show only negligible thermal excitation. For $N = 7, 15$, there is a distinct influence of the nozzle temperature, which indicates the electric dipole moment to be at least partially quenched at 40 K, *i.e.* the

Table 1 Results from the FOPT analysis of the experimental beam profiles at 40 K nozzle temperature. The average value ($\bar{\mu}$) of the electric dipole moment μ and its respective standard deviation σ_{μ} in debye (D) have been taken over at least five different beam profiles, such as those shown in Fig. 1. Since the FOPT approximation assumes a spherical shape for the clusters, its application is questionable for symmetrical or asymmetrical rotors

Cluster	$\bar{\mu}$	σ_{μ}
Sn ₆ Au	0.12	0.11
Sn ₇ Au	0.27	0.15
Sn ₈ Au	0.20	0.14
Sn ₉ Au	0.20	0.18
Sn ₁₀ Au	0.12	0.14
Sn ₁₁ Au	0.23	0.21
Sn ₁₂ Au	0.18	0.21
Sn ₁₃ Au	0.43	0.21
Sn ₁₄ Au	0.52	0.30
Sn ₁₅ Au	0.43	0.31
Sn ₁₆ Au	0.39	0.22

obtained values for $\bar{\mu}$ based on FOPT for $N = 7, 15$ are larger at 20 K up to 30%. Starting with $N = 13$, significantly higher values of μ are observed, which suggests less symmetrical structural motifs for the clusters. In order to interpret these findings quantitatively, classical trajectory simulations need to be carried out.

4.2 Structural data I – scalar relativistic calculations

Fig. 2 depicts all calculated structural isomers with energies up to 0.1 eV above the predicted ground states (GS) for Sn_NAu clusters with $N = 6-16$. Structures up to 0.5 eV above the GS and a collection of all calculated cluster properties, are shown in the ESI.† All structures display doublet multiplicities, as quartet isomers are at least 0.7 eV higher in energy. The vibrational modes of the predicted GS are depicted in Fig. 3. Most species display their softest vibrational mode above 40 cm⁻¹ and thus should not be thermally excited under the experimental conditions with $T_{\text{nozzle}} = 20$ K. However, at 40 K, thermal excitation of soft vibrational modes is possible. The cluster Sn₆Au ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 21$ cm⁻¹) is an exception. The smaller clusters with $N = 6-8$ are shown to embed the gold dopant in their cage structure and seem to resemble the structures of Sn_{N+1}^{0/+} to some extent.^{21,52} This results in asymmetrical rotors for $N = 6-8$, which would make the application of FOPT to extract values of μ for these species problematic. Starting with $N = 9$, the gold dopant is endohedrally encased in the tin cage. Most of the endohedral GS structures are nearly-symmetrical rotors with two principle moments of inertia being almost equal. The species with $N = 12$ (spherical) and $N = 11, 14, 16$ (asymmetrical) are exceptions. The GS tin cage motifs of $N = 9-12$ resemble the anionic GS for Sn₉⁻, Sn₁₀⁻, Sn₁₁⁻, Sn₁₂⁻ (ref. 53) and for $N = 9-13$ manganese-doped tin clusters.¹⁵ The dipole moments of the gold-doped species with $N = 9, 11, 13$, however, are smaller than their manganese-doped counterparts. Since the species Sn₁₂Au has the same structure as the hypothetical Sn₁₂⁻Au⁺, which would support the previously mentioned assumption where the gold dopant behaves simi-

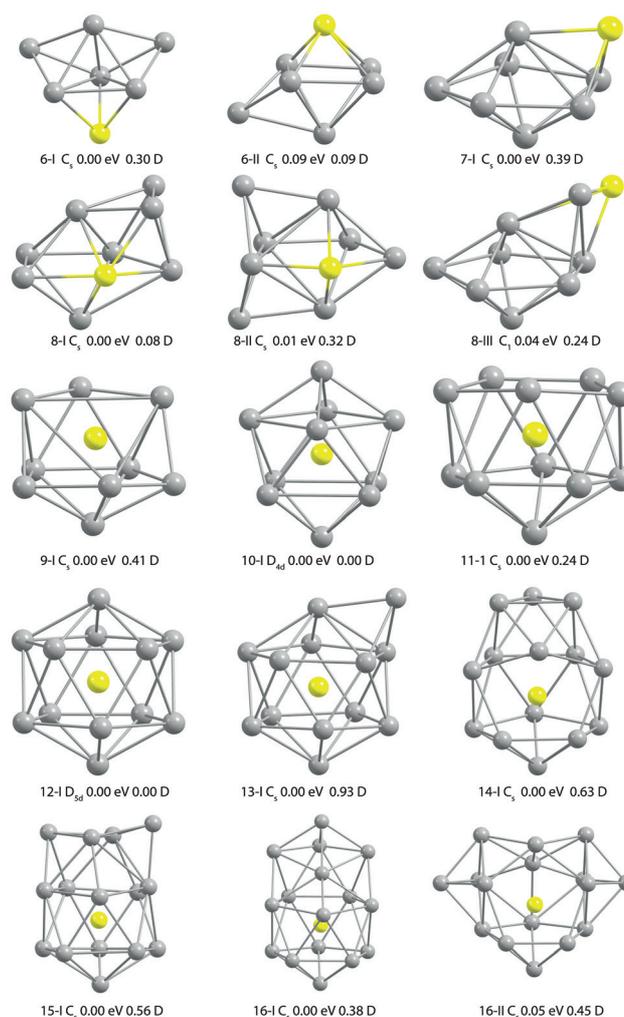


Fig. 2 Energetically low-lying isomers, up to 0.1 eV above the GS, for Sn_NAu with $N = 6-16$ as obtained at the PBE0/cc-PVTZ-PP scalar relativistic level of theory. The first number displays the number (N) of tin atoms, while the roman numeral denotes the isomer and is followed by its symmetry in Schönflies notation, its relative energy in electronvolt (eV) and its absolute dipole moment in debye (D). Smaller clusters with $N < 9$ form exohedral structures and mimic to some extent pure tin clusters, with gold acting as a tin atom. Starting with $N = 9$ tin cages develop endohedral complexes with the gold dopant and mimic their manganese-doped counterparts from $N = 9-13$. Starting with $N = 14$, the tin cages take different shapes around the gold dopant.

larly to an electro-positive alkali metal surrounded by a negative tin cage. However, in contrast to manganese, the heavier gold atom reduces the symmetry of the overall GS structure, resulting in a C_s point group for $N = 9, 11, 13-16$.

The ground state (GS) of Sn₆Au is a tricapped tetrahedron, with Au as one of the capping atoms. The energetically close isomer II is a tin-capped octahedron, with gold forming part of the octahedron. For Sn₇Au the GS is a pentagonal bipyramid with capping gold atom. This corresponds to a gold-capped Sn₇^{0/+} GS or the Sn₈^{0/+} GS with gold taking the place of the capping tin atom. The isomers of Sn₈Au are all based on pentagonal bipyramids and mimic the different Sn₉^{0/+} isomers. In

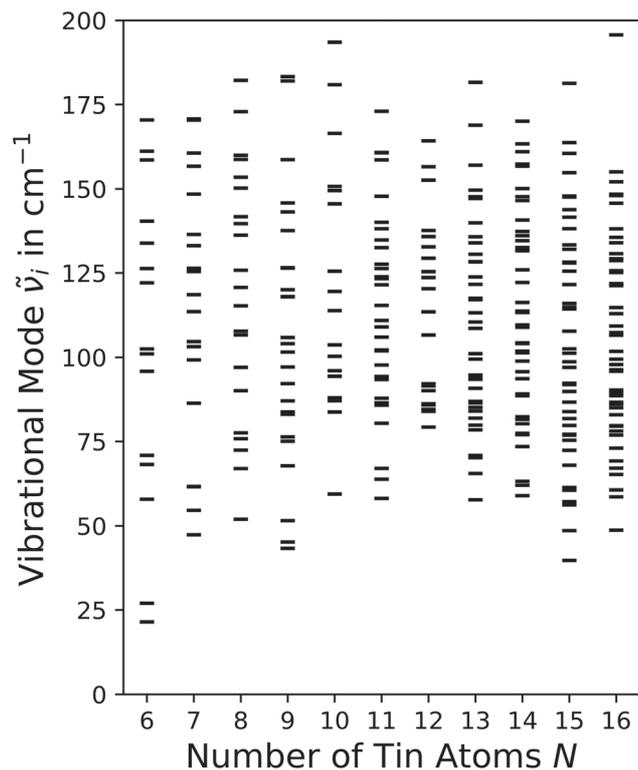


Fig. 3 Vibrational modes $\tilde{\nu}_i$ for Sn_NAu with $N = 6\text{--}16$ at the PBE0/cc-PVTZ-PP scalar relativistic level of theory. Most species display their softest vibrational mode above 40 cm^{-1} and thus should not be strongly thermally excited under experimental conditions at $T_{\text{nozzle}} = 20\text{ K}$. The species Sn_6Au , however, is an exception and might display thermal excitation under experimental conditions, resulting in a reduced beam broadening.

case of the GS and isomer II the gold dopant lies in the equatorial plane, resulting in the Sn_9^+ GS and isomer II, respectively. Isomer III is a permutational isomer (homotop) of the GS. Starting with $N = 9$, the gold dopants are endohedrally inserted resulting in tin cages which do not imitate the neutral or cationic pure tin analogues. For Sn_9Au , the tin cage closely mimics the Sn_9^- and Sn_9Mn GS. The Sn_{10}Au GS also closely resembles the Sn_{10}^- and Sn_{10}Mn GS, which results in a highly symmetric D_{4d} structure and a vanishing dipole moment. The same structural trend can be seen for the Sn_{11}Au and Sn_{12}Au GS, which also resemble the anionic pure tin and manganese-doped tin clusters.

Starting with $N = 13$, the structural motif differs from the Sn_N^- species. While Sn_{13}Au , which is a tin-capped icosahedron, still resembles the manganese-doped structures, the GS of Sn_{14}Au represents a new structure. Here, the tin cage is more distorted and the additional tin atom is moved to the top, which results in a more asymmetrical rotor. The additional tin atom of the Sn_{15}Au GS is added to the top and results in a near-symmetrical rotor. The structural motif of the Sn_{16}Au GS is very similar to this, however again the additional tin atom at the top results in a more pronounced asymmetry of the principle moments of inertia. The low lying isomer II is also an asymmetrical rotor.

4.3 Structural assignment with trajectory simulation

Trajectory simulations have been carried out for each isomer with rotational temperatures in the range $T_{\text{rot}} = 5\text{--}25\text{ K}$. As shown in the ESI,[†] the influence of the value of T_{rot} is only minor. Thus, a value of $T_{\text{rot}} = 10\text{ K}$ is applied which conforms to the previous work¹⁶ and justifies the classical description of the rotational dynamics. As mentioned in section 1, thermal excitation might quench the experimental beam broadening. This is clearly visible for most of the beam profiles at $T_{\text{nozzle}} = 40\text{ K}$ (which exhibit $T_{\text{vib}} \approx 40\text{--}50\text{ K}$) and is supported by the results of the frequency analysis in Fig. 3. However, with the exception of Sn_6Au , the trajectory simulations were compared with the 20 K measurements and, therefore, for those species, no or negligible thermal excitations are expected. The differences between experimentally deflected and simulated beam profiles are quantified with the sum of squares due to error (SSE) method. Fig. 4 shows the simulated beam profiles and comparison with the experimental beam profiles at $T_{\text{nozzle}} = 20\text{ K}$.

The simulated beam profiles for both Sn_6Au isomers match the experimental profiles reasonably well with SSE value of 0.023 for both. Because the experimental profile was recorded at 40 K and the cluster shows soft modes, a possible thermal effect has to be considered. However, both isomers only have relatively low dipole moments. Therefore, the thermal effect is quite small and a good agreement is obtained between experiment and theory. It is, thus, not possible to favour one candidate. For Sn_7Au , the sole predicted candidate describes the experimental beam profile well and is, therefore, a good candidate for the experimentally generated cluster. The simulated profile is not a proper Gaussian, which further indicates that FOPT is not entirely appropriate for this cluster under the experimental conditions of $T_{\text{nozzle}} = 20\text{ K}$. In the case of Sn_8Au , the GS profile with a SSE value of 0.150 can be excluded, while isomers II (0.081) and III (0.107) both describe the experiment equally well and are possible candidates. However, the lower energy of isomer II (only 0.01 eV above the putative GS) means this may be a better candidate. For Sn_9Au , the GS describes the experimental beam profile well and is a good candidate for the experimental structure. The deviation between experimental and simulated beam profile might be caused by the slight thermal excitation or the semi-empirical nature of the DFT functional. While both beam profiles for Sn_{10}Au and Sn_{12}Au show a vanishing dipole moment and perfectly matched by their theoretical GS, the beam profile for Sn_{11}Au and Sn_{13}Au are not properly described by the trajectory simulations. In both cases, the DFT dipole moments of the only possible candidates are considerably higher than the experimental dipole moments. Because the differences in measured beam profiles between $T_{\text{nozzle}} = 20\text{ K}$ and 40 K are not pronounced enough, thermal effects are unlikely to be responsible for this. As shown in the ESI,[†] the only identified isomer of Sn_{13}Au with a low dipole moment is located over 0.4 eV above the GS. However, since gold is known for its relativistic properties, SO effects will be

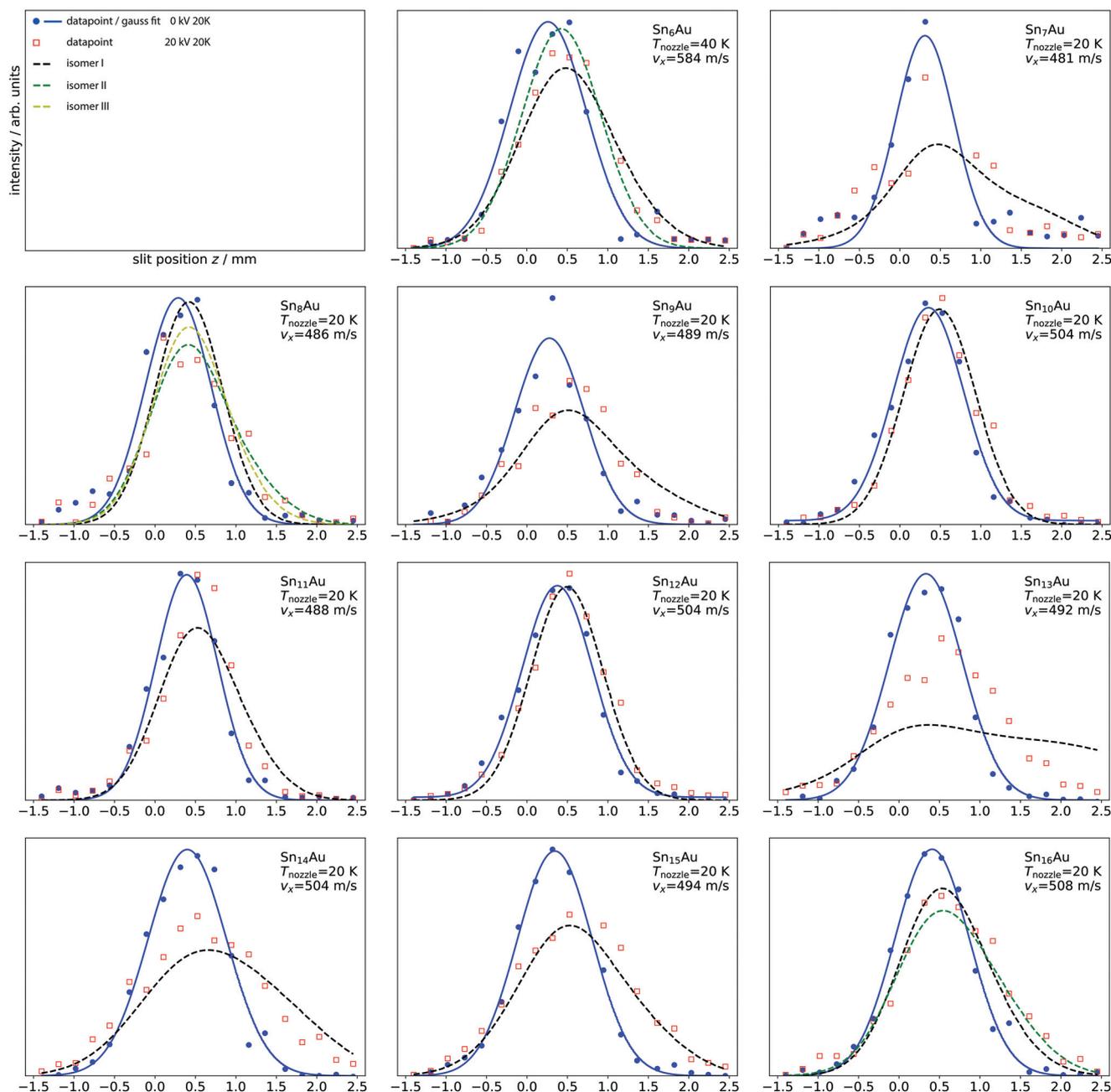


Fig. 4 Experimental electric deflection results, with $T_{\text{nozzle}} = 20$ K and, with the simulated beam profiles for the different isomers gold-doped tin clusters at the scalar-relativistic level of theory. The experimental data points with field switched off (blue) are fitted with a Gaussian (solid blue line). The experimental data points with field switched on (red) are compared with the different simulated beam profiles (dashed lines with the colours black, green and yellow). The results are quantified with the sum of squares due to error (SSE) method. The SSE values are mentioned in the corresponding text. Clear matches are visible for $N = 7, 9, 10, 12, 14, 15$ and there are multiple possible candidates for $N = 6, 8, 16$. In the case of $N = 11, 13$, it is not possible unambiguously to assign the experimental structure at the scalar-relativistic level of theory.

analysed and discussed in section 4, particularly for Sn_{11}Au and Sn_{13}Au . For Sn_{14}Au , the simulation again describes the experimental beam profile quite well. Again, the slight difference might either be low thermal excitation or the semi-empirical nature of the DFT functional. While for Sn_{15}Au the GS gives a near perfect match to the experimental profile and is, therefore, a good candidate for the experimental structure,

in the case of Sn_{16}Au it is not possible to distinguish between the GS (0.089) and isomer II (0.052). Both isomers describe the experimental profile well and are thus both possible candidates.

To summarize these results: starting from $N = 9$ the gold atom is endohedrally encased in the tin cage and forms analogous structures to electropositive dopants.

4.4 Structural data II – spin orbit and basis set effects

The results of the two-component DFT calculations as well as the scalar relativistic cc-pVTZ-PP and Dyall-v3z calculations are summarized in Table 2. At the two-component level, the clusters retain the same structural motifs as in the scalar relativistic calculations, with only small differences in bond lengths observed. Consequently, the two-component calculations reveal only minor differences in relative energies and dipole moments (0–18%). While these changes are of the same magnitude as the DFT functionals error, the effect of changing the basis set from cc-pVTZ-PP to Dyall-v3z (0–68%) is more pronounced. Since the latter is a decontracted all-electron basis set, it is considered more flexible for an accurate description of the system. However, the error of the pseudo-potential approximation as in cc-pVTZ-PP is expected to be smaller than the overall error of the correlation part due to the used DFT functionals.⁵⁴

For Sn₆Au isomer II, the dipole moment grows with basis set change to Dyall-v3z and also increases slightly at the two-component level of theory. This makes isomer II a closer match to the experimental beam profile. However, as in section 3, both candidates are too similar to be distinguished

Table 2 Comparison of the cc-pVTZ-PP-1c results with Dyall-v3z at the 1c and 2c level of theory. The first column shows the label of the cluster, followed by ΔE the energy relative to the minimum in electron volt (eV) and the electric dipole moment in debye (D) for each level of theory, respectively. The table reveals for most species only minor SO effects and a pronounced basis set effect. Noticeable exceptions are isomer 8-III, with an SO induced effect on the relative energy and 11-I, with an SO induced lowering of the dipole moment. The latter is especially interesting, since it is necessary to explain the experimental results for Sn₁₁Au

Label	cc-pVTZ-PP-1c		Dyall-v3z-1c		Dyall-v3z-2c	
	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D	$\Delta E/\text{eV}$	μ/D
6-I	0.00	0.30	0.00	0.30	0.00	0.29
6-II	0.09	0.09	0.07	0.15	0.07	0.18
7-I	0.00	0.39	0.00	0.48	0.00	0.40
8-I	0.00	0.08	0.01	0.09	0.01	0.10
8-II	0.01	0.32	0.00	0.33	0.00	0.33
8-III	0.04	0.24	0.08	0.27	0.10	0.26
9-I	0.00	0.41	0.00	0.47	0.00	0.46
10-I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11-I	0.00	0.24	0.00	0.18	0.00	0.15
12-I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13-I	0.00	0.93	0.00	0.91	0.00	0.88
14-I	0.00	0.63	0.00	0.65	0.00	0.64
15-I	0.00	0.56	0.00	0.58	0.00	0.57
16-I	0.00	0.38	0.00	0.39	0.00	0.41
16-II	0.05	0.45	0.01	0.41	0.06	0.41

based on the measured beam profiles. In Sn₇Au, the basis set change enlarges the dipole moment which is nearly fully compensated by the SO effect. For Sn₈Au, the energetic order of the nearly degenerated isomers I and II is already switched for Dyall-v3z at the scalar relativistic level. While the SO effect on the values of the dipole moments is nearly zero, isomer III is energetically slightly shifted out of the 0.1 eV range and is thus not considered anymore as a potential experimental species. This leaves isomer I as the only possible experimental structure for Sn₈Au. In the case of Sn₉Au, the basis set effect is again far more pronounced (16%) compared to the SO effect (2%), which results in an increased dipole moment. While this is not reflected in the experimental beam profile, low thermal excitation might partially quench the beam broadening. The Sn₁₁Au cluster however displays a pronounced basis set and SO effect, both resulting in a significantly reduced dipole moment. The structure is more symmetrical at the two-component level of theory, which results in a reduced dipole moment. This is clearly reflected in the experimental beam profiles. The mismatch between the experiment and the scalar relativistic level of theory is thus not caused by thermal excitation, as already suggested in section 3. The importance of SO effects for this species is quite interesting, but not clearly understood, since the other clusters do not show any such effect. Thus, much like Sn₉Au and Sn₁₃Au the cluster display a lower dipole moment than its manganese-doped counterpart.

For Sn₁₃Au, neither the basis set nor the SO effects are pronounced. Since thermal excitation also cannot explain the mismatch between theory and experiment, a likely explanation is that the GA was unable to find the isomer observed in the experiment. Thus, the structural assignment of Sn₁₃Au remains a challenge. For Sn₁₄Au and Sn₁₅Au, basis set and SO effects are negligible so the structural assignment is already possible at the cc-pVTZ-PP-1c level of theory. For Sn₁₆Au, both isomers I and II display a slight basis set dependence, resulting in closer dipole moment values of both species with Dyall-v3z. Thus, even more so than on the scalar cc-pVTZ-PP-1c level, both isomers are experimentally indistinguishable. To summarize, it is thus possible to describe all gold-doped tin clusters with the exception of Sn₁₃Au at the two-component level very well. A clear identification of the GS is in principle possible. However, in the cases of Sn₈Au and Sn₁₆Au, two isomers fit the experiment equally well.

5 Discussion and conclusions

We have investigated the dielectric properties of isolated neutral gold-doped tin clusters Sn_NAu ($N = 6-16$) for different nozzle temperatures (20 K and 40 K). The electric beam deflection experiments reveal pronounced thermal excitations for $N = 7, 15$ between 20 K and 40 K, which is in good agreement with the frequency analysis of the predicted ground states. This emphasizes the need for cryogenic conditions, as already at 40 K, the thermal excitation hinders the structural assignment.

Two component DFT calculations reveal for most species only minor SO effects. However, for Sn_8Au , the energy shift allows the experimentally detected species to be distinguished. Interestingly, the Sn_{11}Au cluster shows a more pronounced SO effect, which leads to a more symmetric structure with a reduced dipole moment. This is also reflected in the experimental beam profile and was previously attributed to possible thermal excitation. The structural assignment of Sn_{13}Au , however, remains a challenge, as neither the thermal excitation nor SO effects explain the deviation between theory and experiment. A likely explanation is that the GA was unable to find the experimental isomer. Deflection experiments on copper-doped tin clusters are in preparation, as the less electronegative and lighter dopant might result in a different charge distribution in the clusters. Additionally, the comparison of Sn_{11}Au and Sn_{11}Cu would allow the dopant-induced and host-inherent SO effects to be distinguished.

The experimental investigations of Sn_NAu , together with the dielectric rotational dynamics simulation, show that with increasing cluster size the gold-dopant is endohedrally encapsulated for $N \geq 9$. It is interesting that the electric dipole moments do not reflect this structural change. Exceptions are the two highly symmetric clusters Sn_{10}Au and Sn_{12}Au , with D_{4d} and D_{5d} symmetry, respectively, which for reasons of symmetry cannot possess an electric dipole moment. Otherwise, exo- and endohedral gold-doped tin clusters show similar values of the electric dipole moments. This does not initially correspond to expectation, since in a comparable binding situation the exohedral clusters should be significantly more polar. In order to better understand this situation, the charge distribution in the clusters was studied more accurately employing quantum chemical methods. This was done using the latest variant of the density derived electrostatic and chemical (DDEC6) approach, in order to calculate the net atomic charges (NAC) and bond orders.⁵⁵ It has already been shown in the literature that this procedure is well suited to describe endohedrally-doped fullerene clusters.⁵⁶ Fig. 5 shows how these properties change with the number of tin atoms N . It is striking that in the exohedral cluster structures the Au atoms have only very low negative NAC values. Thus, the observed dipole moments of these species do not result from particularly polar Au–Sn bonds, but additionally from the uneven charge distribution across the tin atoms. In the endohedrally-doped clusters, the central gold atom is much more negatively charged. However, the observed dipole moments here depend on how much the symmetry of the tin cage deviates from an ideal-spherical charge distribution. As a result, as for Sn_{10}Au and Sn_{12}Au , the dipole moments may disappear completely or have similar numerical values, as in the case of the exohedral cluster structures. The dipole moments not being deductible from the structural transition is due to the fact that the NACs of the Au are smaller in the exohedral structures than in the endohedral-doped clusters, and thus the effects of the structural transition on the dipole moment are masked. The altered bonding situation is also noticeable in the sum of the bond orders (SBO) of the gold atom. Starting with the exohedral clusters Sn_6Au or

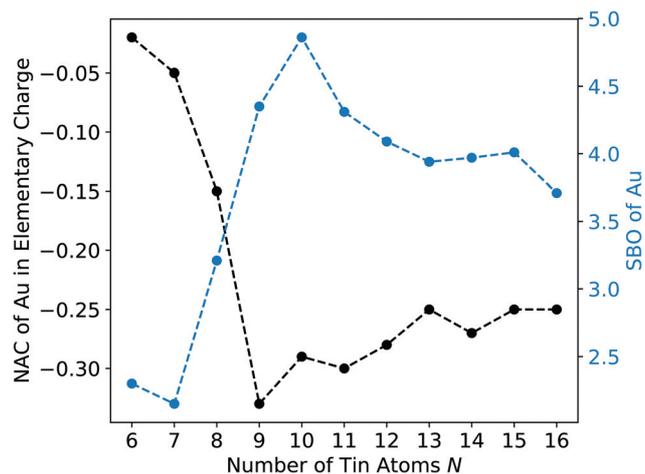


Fig. 5 Net atomic charges (NAC, black) and sum of the bond order (SBO, blue) for the gold dopants as obtained by the density derived electrostatic and chemical (DDEC6) approach as a function of the number of tin atoms N . The gold dopants display consistently negative NAC, however, they are relatively low for exohedral clusters in particular and thus, the electric dipole moments of the clusters are not caused by a particularly high polarity of the Au–Sn bonds, but additionally by an uneven charge distribution in the tin host. The SBO of the gold atom further reflects the structural transition with the gold atom being higher coordinated in the endohedral complexes. Thus, both properties reflect the change from exohedral to endohedral complexes.

Sn_7Au SBO values close to two are found, in contrast the SBOs of Au for all endohedrally doped clusters from Sn_9Au to Sn_{16}Au are close to four or even higher. The SBO of the tin atoms do not reflect any dependency on the cluster size, as its average values stay consistently between two and three. Additionally, the structural transition is also evident from the spin densities, since for exohedral clusters significantly increased values are predicted. In contrast, the endohedral compounds, with the exception of Sn_9Au , show virtually no spin density at the doping atom. Moreover, the values of the predicted spin densities are also very consistent if a different approach is chosen for the partial charge analysis techniques (see ESI†) and are therefore particularly meaningful parameters for the observed change in the structural motif. This does not apply to the same extent for the calculation of NACs (see ESI†). Although the NACs of Löwdin, natural bond order (NBO) and Bader charge analysis⁵⁷ show that the gold atoms are negatively charged, and they also show the same trend, namely that the value of the negative charge increases when the structural motif changes, but the absolute values are distinctly different. For the Bader and NBO approach in particular, significantly larger negative NACs are predicted for the dopant atom. To return to the initial question whether a cluster of the $\text{Au}@\text{Sn}_{12}$ type is formed and whether the charge distribution is similar to that of an electropositive doping atom, it can be concluded that the combination of electrical deflection measurements and global structure optimization can clearly prove that the gold atom in Sn_{12}Au is endohedrally located. However, the value of the partial charge at the central

gold atom cannot be unambiguously determined by the procedure employed. Quantum chemical studies on the bonding situation, however, indicate that the Au atom differs fundamentally from electropositive metals, and thus the initially postulated mesomeric resonance structure $\text{Au}^+\text{@Sn}_{12}^-$ does not correctly reflect the charge distribution.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We acknowledge financial support by the DFG (SCHA 885/15-1). The calculations reported here were performed on the Lichtenberg high performance computer of the TU Darmstadt, ARCHER, the UK National Supercomputing Service via membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/L000202), the Biby cluster resources⁵⁸ and the HPC cluster Peregrine of the Center for Information Technology, University of Groningen. LFP acknowledges the support from the Slovak Research and Development Agency (APVV-15-0105). A. S. acknowledges funding by the Austrian Science Fund (FWF) within the Lise-Meitner fellowship M 2364. We are thankful to G. G. Rondina for useful discussions and technical support.

References

- 1 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162–163.
- 2 P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 1432–1442.
- 3 A. Hirsch, Z. Chen and H. Jiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2834–2838.
- 4 J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Z. Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley and H. W. Kroto, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 7779–7780.
- 5 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10169–10172.
- 6 S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. V. R. Schleyer and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 163401–163401.
- 7 E. N. Esenturk, J. Fettinger, Y.-F. Lam and B. Eichhorn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2132–2134.
- 8 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li and L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390–8391.
- 9 A. R. Pitochelli and F. M. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3228–3229.
- 10 H. Longuet-Higgins and M. d. V. Roberts, *Proc. R. Soc. London*, 1955, **230**, 110–119.
- 11 X. Chen, K. Deng, Y. Liu, C. Tang, Y. Yuan, W. Tan and X. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 094301.
- 12 S. Furuse, K. Koyasu, J. Atobe and A. Nakajima, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 064311.
- 13 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li and L. S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 742–745.
- 14 S. Schäfer and R. Schäfer, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 1925–1929.
- 15 U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **12**, 23952–23966.
- 16 U. Rohrmann and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 10958–10961.
- 17 M. Gleditzsch, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2019, 1434–1444.
- 18 S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–7764.
- 19 L. J. Li, F. X. Pan, F. Y. Li, Z. F. Chen and Z. M. Sun, *Inorg. Chem. Front.*, 2017, **4**, 1393–1396.
- 20 A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 2104–2112.
- 21 B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 22 S. Heiles and R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, Springer, 2014.
- 23 M. Schnell, C. Herwig and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 1003–1030.
- 24 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 25 S. M. Kast, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 134320.
- 26 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 27 B. A. Collings, A. H. Amrein, D. M. Rayner and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4174.
- 28 L. P. Maguire, S. Szilagyi and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077.
- 29 S. Schäfer, *Ph.D. Thesis*, TU Darmstadt, 2008.
- 30 S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1109–1115.
- 31 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.
- 32 A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 1227–1230.
- 33 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 34 M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 3616–3621.
- 35 J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 6898–6911.

- 36 K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11099–11112.
- 37 K. A. Peterson and C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.*, 2005, **114**, 283–296.
- 38 M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. De Jong, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 1477–1489.
- 39 M. Bühl, C. Reimann, D. A. Pantazis, T. Bredow and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, 1–21.
- 40 P. S. Behnam Assadollahzadeh and S. Schäfer, *J. Comput. Chem.*, 2009, **28**, 73–86.
- 41 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 42 B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563–2569.
- 43 J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.
- 44 J. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 45 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 46 S. Heiles, *Ph.D. thesis*, TU Darmstadt, 2012.
- 47 P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13–16.
- 48 H. J. A. Jensen, R. Bast, T. Sau and L. Visscher, *DIRAC16*, 2016, <http://www.diracprogram.org/>.
- 49 K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, 2002, **108**, 335–340.
- 50 K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **115**, 441–447.
- 51 K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, 2004, **112**, 403–409.
- 52 N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 224302.
- 53 E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. Crawford, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 124305.
- 54 P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 3143–3155.
- 55 T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 47771–47801.
- 56 T. A. Manz, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 45552–45581.
- 57 W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 084204.
- 58 Prof. Dr Florian Müller-Plathe, *Biby Cluster Resources*, <http://www.chemie.tu-darmstadt.de/mueller-plathe/home/index.en.jsp>.



Cite this: DOI: 10.1039/c9cp05124d

Received 17th September 2019,
Accepted 28th October 2019

DOI: 10.1039/c9cp05124d

rsc.li/pccp

Doping effects on the geometric and electronic structure of tin clusters^{†‡}

Martin Gleditzsch,^{id}*^a Marc Jäger,^{id}^a Lukáš F. Pašteka,^{id}^b Armin Shayeghi^{id}^c
and Rolf Schäfer^a

Molecular beam electric deflection experiments on neutral single copper-doped tin clusters are presented at different cryogenic nozzle temperatures. The experimental cluster beam profiles Sn_NCu (N = 9–16) are compared with classical rotational dynamic simulations of globally optimized structures obtained by a genetic algorithm based on density functional theory. The formation of endohedral complexes with comparable geometry to manganese- and gold-doped tin is confirmed. Theoretical methods predict ionic structures of the type Cu^{δ-}@Sn_N^{δ+} with electron transfer from the tin cage to the central copper dopant. This behaviour is discussed based on a molecular orbital picture particularly with respect to other transition metal tetrel complexes.

1 Introduction

Tetrel clusters have been receiving much attention^{1–3} due to their ability to form stable and hollow cage-like structures. They represent intriguing model species for size and doping effects with the aim of understanding and fine-tuning properties of nanosystems to create new materials.⁴ In particular, the clusters Sn₁₂²⁻ ('Stannaspherene'⁵) and Pb₁₂²⁻ ('Plumbaspherene'⁶) cages are discussed being especially interesting due their high stability, chemical bonding and cage sizes similar to fullerenes. These ionic structures have not been synthesized isolated yet as they seem to need stabilization by means of a central metal atom.⁷ Their enhanced stability has been attributed to the ability to distribute electron density over their three dimensional structure by forming π-bonds. This is sometimes phrased as quasi or spherical aromaticity.⁸ Several elements^{7,9–13} have been embedded or encapsulated in tin clusters. Anionic cage structures Sn₁₂M⁻ with M = (Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Gd, Hf, Ta, Pt, Au) have been generated *via* laser vaporization and studied by photoelectron spectroscopy.⁷ Structural candidates with perfect or near icosahedral symmetry (in analogy to Stannaspherene) were proposed for the experimental results. The charge distribution was assumed to correspond formally to ionic resonance

structures of the type [Sn₁₂²⁻M¹⁺] and [Sn₁₂²⁻M²⁺] for the anionic and neutral species, respectively. This was interpreted as the intrinsic ability of Stannaspherene to stabilize itself without central metal atom and is supported by the general tendency of group 14 elements to form polyanionic structures.¹

Previous work of our group analysed the influence of different dopants on the formation of tin clusters. While doping with early transition metals like manganese¹² or iron¹³ seems to support the tendency to form the proposed endohedral ionic resonance structures, group 15 dopants like phosphorus¹⁴ or bismuth¹¹ have been shown to embed in the host, acting like an additional tin atom with a localized negative charge. More recently, we showed that doping with the highly electro-negative gold¹⁵ results in analogues of manganese-doped tin, whereas the charge distribution seems to be reversed corresponding to Au^{δ-}@Sn_N^{δ+}. The reversed polarity in the endohedral tin-gold-complexes questions the nature of the stability of these endohedral complexes. Is it based on the distribution of excess charge like in polyanionic tetrel structures? Or is the formal charge of the tin cage not of importance, since the stabilization of the transition metal in the ligand cage might be decisive. The experiments on Au@Sn_N suggests no ionic resonance structure with a particularly stabilized Sn₁₂²⁻ dianion. On the contrary, it seems that the tin cage is positively charged. Since this observation seems to correlate with differences in electronegativity (EN) between tin host and dopant, employing a dopant with comparable EN to tin might provide further insight and validate this.

This raises the question whether the reversed charge distribution in tin-gold is related to the exceptional behaviour of golds chemistry or if this is typical for late transition- or coinage metals. To address this issue, we provide a detailed study on the dielectric properties of single copper-doped tin clusters in this

^a Technische Universität Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: gleditzsch@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

^b Department of Physical and Theoretical Chemistry & Laboratory for Advanced Materials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 84215 Bratislava, Slovakia

^c Vienna Center for Quantum Science and Technology (VCQ), Faculty of Physics, University of Vienna, Boltzmannsgasse 5, A-1090 Vienna, Austria

[†] To the memory of Roy. L. Johnston.

[‡] Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cp05124d

article. Electric deflection beam profiles of Sn_NCu clusters have been recorded at the nozzle temperature $T = 20$ K, 40 K and 60 K for $N = 9$ –16. The possible structures are obtained by global geometry optimization based on a pool genetic algorithm and density functional theory (DFT). Classical trajectory simulations allow for structural assignment. A comparison with our previous work using manganese and gold as dopants reveals differences in electronic structure and stability.

2 Experimental details

A detailed description of the experimental setup can be found in our previous work,¹² only a brief overview is given here. Copper-doped tin clusters are generated by pulsed laser vaporization of an alloy target ($\text{Sn}/\text{Cu} = 5$ atom%). The target was prepared with a low atom percentage of copper in tin in order to reduce possible multi doping. Since mass signal overlapping with neighbouring species can result in a slight modification of the beam profile, the beam profiles have been carefully evaluated for different peak integration limits. Because the deflection behaviour was consistent for narrow and wide limits, the mass peaks are considered to contain no significant contaminants. Helium is used as carrier gas which enables the formation of clusters in an aggregation chamber. The cluster-helium mixture is cooled *via* a cryogenic nozzle with the nozzle temperature $T_{\text{nozzle}} = 20$ K, 40 K and 60 K before a molecular beam is formed by supersonic expansion into a differentially pumped high vacuum chamber. The supersonic expansion further cools the various degrees of freedom of the clusters inside the molecular beam, however, to a different extent. Under current experimental conditions the rotational temperature T_{rot} is approximately 10 K.¹² The vibrational degrees of freedom denoted as vibrational temperature T_{vib} are less efficiently cooled.¹⁶ It has been previously reported¹² that in our current experimental setup the assumption $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ is reasonable down to $T_{\text{nozzle}} = 30$ K. For lower values of T_{nozzle} thermalization is not complete, probably due to short dwell times in the cryogenic nozzle. It has been shown that the velocity v_x of the clusters in direction of the molecular beam is an indicator for the values of the vibrational temperature T_{vib} .¹⁷ The velocity is measured with a mechanical chopper based on a solid state disk.^{18,19} After expansion the molecular beam passes two conical skimmers and is shaped to a rectangular profile by two collimating slits and then enters an electric deflection unit (deflection voltage $U = 20$ kV). After deflection, the molecular beam passes a scanning slit aperture, the clusters are photoionized by an F_2 excimer laser (7.9 eV) and are subsequently detected in a time-of-flight mass spectrometer. Mass spectra are recorded in dependence of the slit position with electric field switched on and off, respectively. The resulting beam profiles can be compared with classical trajectory simulations, which input structures are based on the DFT candidates. This approach allows the discrimination of the cluster geometries generated in the molecular beam experiments. The experimental beam profiles further allow dielectric properties to be

approximately extracted from a rigid-rotor model for spherical and weakly-symmetric rotors *via* first order perturbation theory (FOPT).²⁰

3 Computational details

The experiments are supported by a thorough global minimum search for each cluster size. For this purpose the pool-Genetic-Algorithm (pool-GA)²¹ based on the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA)²² has been applied. It is coupled with the plane-wave self-consistent field density functional theory (PWscf DFT) module of the Quantum Espresso package (QE).²³ The Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) exchange–correlation (xc) functional²⁴ is employed within the framework of spin restricted DFT. Additionally, a Methfessel–Paxton smearing²⁵ and nonlinear corrections are applied. An ultrasoft Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos pseudopotentials²⁶ is employed to describe 18 core electrons for copper and 36 for tin. The remaining electrons are described explicitly with an energy cutoff of 40 Ry of the plane-wave basis. The geometry optimizations during the GA calculations are performed with an electronic self-consistency criterion of 10^{-6} eV, total energy and force convergence threshold values of 10^{-4} eV and 10^{-3} eV \AA^{-1} , respectively. Convergence of the pool is achieved, when the minimum energy of the structures changes by less than 10^{-6} eV within 1000 structures. The generated pool structures are then sorted regarding energy, bond distances and moments of inertia to discern structural candidates. The global optimization represents a rough screening of possible candidates on a lower level of theory. Thus, all identified candidates within 0.5 eV of the energetic pool minimum are considered for further local optimization using a more refined level of theory with spin unrestricted Gaussian-orbital based DFT. These calculations are carried out at the scalar relativistic level with PBE0²⁷/cc-pVTZ-PP,^{28,29} and its corresponding effective small core pseudo-potential with the NWChem package 6.8.1.³⁰ The structures of Sn_{12}Mn and Sn_{12}Au are obtained from ref. 13 and 15.

The basis set and xc functional used here have been previously successfully employed for phosphorus-doped¹⁴ as well as gold-doped tin clusters.¹⁵ Calculations employing the def2-TZVPP^{31,32} basis set and the TPSS³³ and B3P86^{34,35} functionals further confirm the results. The electric dipole moment of the clusters as well as partial charges (Löwdin, NPA, Bader,³⁶ DDEC6³⁷) of the atoms are calculated. Vibrational frequency analysis is performed, to ensure all geometries correspond to true minima. Since Sn_{11}Au was shown to display a pronounced spin–orbit (SO) effect, the ground state of Sn_{11}Cu was further optimized with two-component DFT calculations using the DIRAC17 program package³⁸ with cc-pVTZ-PP-2c and the all-electron Dyall basis set v3z.³⁹ Compatible spin–orbit potentials for cc-pVTZ-PP-2c were acquired from ref. 32 and 40.

Subsequently, geometries relaxed at orbital-based scalar relativistic level of theory are further employed in classical trajectory simulations⁴¹ introduced by Dugourd and co-workers.⁴² The simulation required the calculated values of the electric dipole moment μ_i and moments of inertia I_i ($i = x, y, z$). It describes the rotational dynamics of an ensemble of rigid rotors in an electric

field, carried out for an adjustable rotational temperature T_{rot} . The simulation yields the dipole moment distribution function, which is convoluted with the experimental undeflected beam profile⁴³ to represent the simulated beam profile. The latter can be compared to the experimentally measured deflected beam profiles to discriminate structural candidates. All isomers within a range of 0.1 eV are considered as possible experimental candidates or ground states, since the calculated relative energies depend on the level of theory. Furthermore, benchmark calculations for different Si_8 and Si_{11} isomers indicate that the results obtained by DFT calculations using various xc functionals may vary from 10–20% with respect to the coupled cluster singles, doubles and perturbative triples (CCSD(T)) calculations.⁴³

4 Results and discussion

4.1 Electric deflection measurements

In the mass spectrometric analysis of the copper–tin system, clusters with $N = 9–16$ for Sn_NCu could be observed with high

enough intensity for the deflection experiments. Smaller doped species $N < 9$ appear with low intensity in the mass spectrum but could not be measured due to a high signal-to-noise-ratio and the broad isotopic distribution of tin. An exemplary mass spectrum is provided in the ESI.† Electric beam deflection experiments of Sn_NCu were successfully carried out for $N = 9–16$ at $T_{\text{nozzle}} = 20$ K, 40 K and 60 K. However, the experimental conditions are not identical to the gold-doped species as cluster velocities are on average 30 m s^{-1} faster.¹⁵ This correlates with a slightly higher internal temperature. Structural discrimination based on the trajectory simulations is discussed in Section 4.3.

The experimental beam profiles for different values of T_{nozzle} are shown in Fig. 1. The discrete experimental values are fitted with Gaussians to acquire a continuous beam profile. To better understand the experimental results, it is important to consider two points:

(1) Thermal (vibrational) excitation might result in a fully or partially quenched electric dipole moment,^{14,44} depending on the individual cluster. Thus, even at 20 K the observed beam

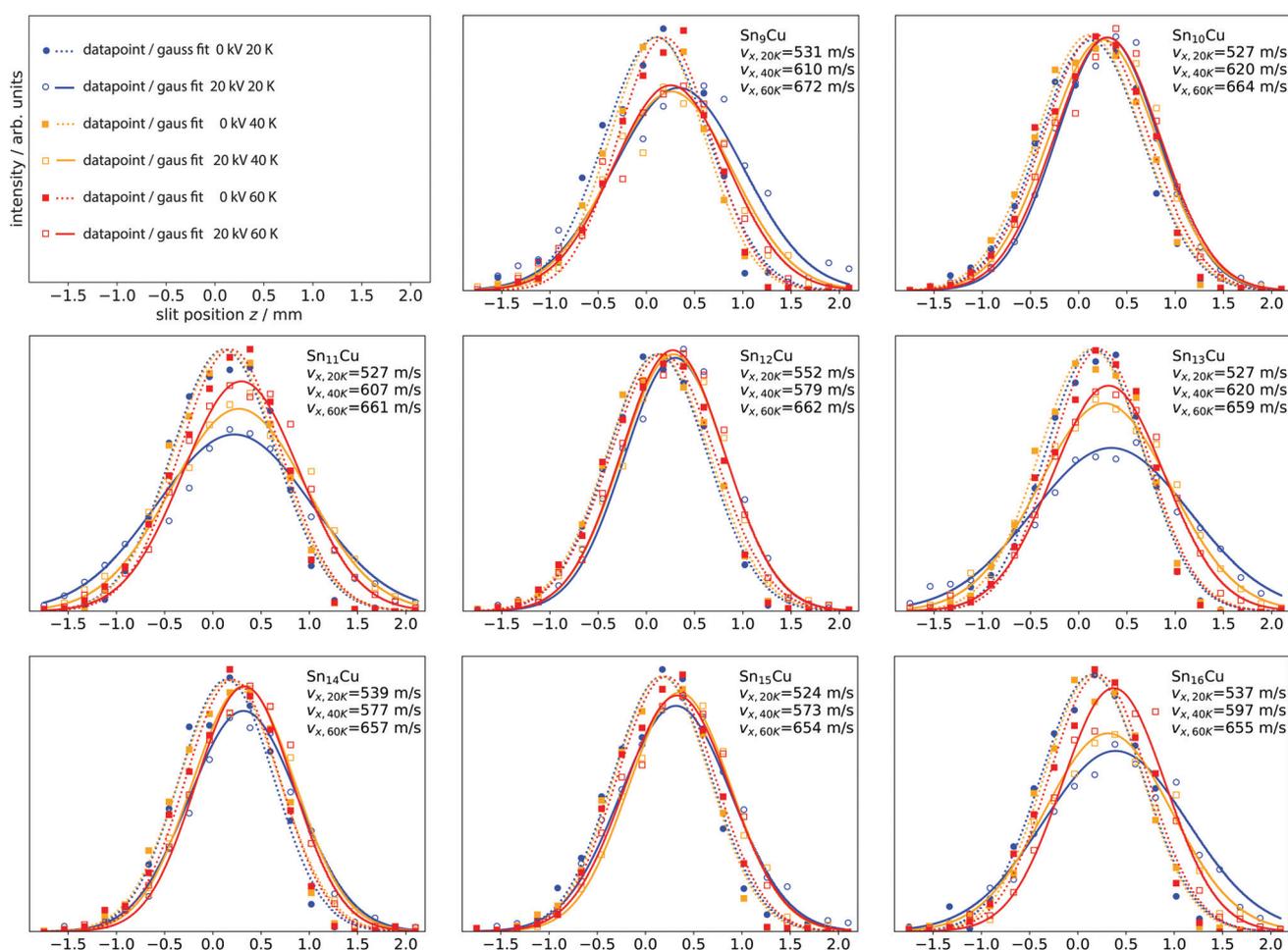


Fig. 1 Experimental electric deflection results for Sn_NCu , with different nozzle temperatures $T_{\text{nozzle}} = 20$ K (blue), 40 K (orange) and 60 K (red). The intensity profiles with electric field switched on (solid lines) and off (dashed lines) are fitted with Gaussians to acquire continuous beam profiles. The beam profiles for different T_{nozzle} allow estimating the effect of thermal (vibrational) excitation on the clusters, which would result in a reduced broadening of the deflected profiles. While the species $N = 9, 10, 12$ and $N = 14, 15$ show no and minor thermal excitation effects, respectively, clusters with $N = 11, 13, 16$ show a pronounced thermal effect.

broadening and extracted dipole moments should be regarded as a lower limit to the exact dipole moments. As mentioned in Section 2, the vibrational temperature T_{vib} of the clusters can be estimated based on their velocity and is up to 15 K higher than the corresponding nozzle temperature. The effect of possible thermal excitation can be analysed by comparing beam profiles for the same species with different T_{nozzle} . The beam profiles reveal for $N = 9, 10, 12, 14, 15$ no or only negligible thermal excitation, while the species $N = 11, 13, 16$ already show a pronounced thermal effect at 40 K. The temperature influence is particularly strong for Sn_{11}Cu and Sn_{13}Cu .

(2) It is not possible to directly extract the dielectric properties from the deflected beam profiles, as this requires *a priori* information about the cluster shapes. The FOPT approach is only valid for spherical (or weakly symmetric) rotors and only if the perturbation caused by the deflection field \vec{E} is sufficiently small ($|\vec{\mu} \cdot \vec{E}| \ll k_{\text{b}} T_{\text{rot}}$). Consequently, for highly symmetric or asymmetric rotors and for species with strong dipole moments, the extracted values based on FOPT are wrong. A qualitative analysis, however, is still possible as the FOPT results have been shown to deviate typically by 5–30% from the results of the trajectory simulations mentioned in Section 4.3.^{20,41} The FOPT results are illustrated in Fig. 2 for the magnitude of the electric dipole moments μ . This reveals for $N = 9$ –13 a similar alternation as found for the gold–tin system. This is already an indication that copper-doped tin clusters have comparable structures to gold–tin clusters. Particularly, for $N = 11$ and 13 tin atoms large electric dipole moments are observed.

4.2 DFT results and discussion of the geometric structure

The predicted ground states (GS) for Sn_NCu ($N = 9$ –16) are displayed in Fig. 3. As there are no further candidates within

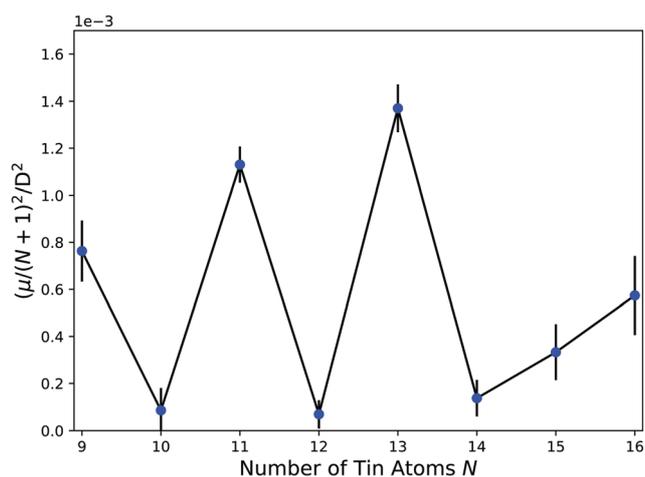


Fig. 2 Measured squared dipole moment per atom $(\mu/(N+1))^2$ in D^2 (squared Debye) of Sn_NCu ($N = 9$ –16), as extracted from electric field deflection *via* FOPT at a nozzle temperature of 20 K. The error bars represent the respective standard deviation and have been taken over at least five different beam profiles, such as those shown in Fig. 1. As this approach assumes a spherical shape for the clusters, only a qualitative analysis is possible. This reveals a similar alternation as found for the gold–tin system.

0.1 eV relative to the GS, no other isomers could be identified as possible experimental candidates. All structures up to 0.5 eV and a collection of all calculated cluster properties are shown in the ESI.† Much like their gold-doped counterparts, the copper-doped tin clusters display doublet electronic spin multiplicity. Quartet variants exhibit a significantly higher energy with respect to the corresponding GS. The DFT predicted cluster growth pattern is near identical to gold-doped tin with most GS being virtually the same structure and even many isomers are additionally being found for both dopants. Only the GS for $N = 14, 16$ differ and mimic the energetically next higher isomer of the gold–tin-system. Furthermore, their tin cages mimic the GS of the Sn_{14} and Sn_{16} clusters,⁴⁵ respectively. Thus, all tin cages with $N = 9$ –16 fully encapsulate the copper dopant, resulting in endohedral structures and slightly asymmetric rotors. Noticeable exceptions to this are $N = 10, 12$ (symmetric).

The tin cages for $N = 9$ –13 have been previously reported¹² for manganese-doped tin as well and correspond to the Sn_N^- clusters for $N = 9$ –12. However, although comparable in size to manganese, the Cu dopant distorts the overall symmetry of the clusters similarly to gold as result of a Jahn–Teller effect. This results for most structures ($N = 9, 13$ –16) in C_s symmetry while the clusters $N = 10$ (D_{4d}), $N = 11$ (C_{2v}) and $N = 12$ (D_{5d}) exhibit higher point groups. The vibrational modes $\tilde{\nu}_i$ of the GS obtained *via* frequency analysis are summarized in Fig. 4. Most clusters show lower frequencies than their gold doped analogues and might be vibrationally excited under experimental conditions. The vibrational modes can be further used to calculate P_0 , the fraction of the clusters being in the vibrational ground state.

The predicted Sn_9Cu GS and the other isomers (9-II and 9-III, as shown in the ESI.†) are identical in structure and energetic order to their gold doped analogues. However, the differences in energy relative to the GS are much higher for copper. The GS is identical to Sn_9Au and Sn_9Mn GS and, thus, their tin cages mimic the Sn_9^- cluster. While the gold- and copper-doped species exhibit a virtually identical electric dipole moment, the Sn_9Mn GS displays a higher one. For Sn_{10}Cu , the GS represents the typical biccapped quadratic antiprism structure with a vanishing dipole moment. While the GS of Sn_{11}Cu (C_{2v}) closely resembles Sn_{11}Au (C_s), Sn_{11}Mn (C_{5v}), it displays a approximately four times higher dipole moment than its gold-doped counterpart. The tin cage mimics the $\text{Sn}_{11}^{1-/2-}$ (C_{2v}) GS.⁴⁶ The predicted Sn_{12}Cu GS resembles a slightly distorted icosahedron with a vanishing dipole moment. As a result of a Jahn–Teller effect, two opposing tin atoms are pulled closer to the central atom, resulting in a cage diameter of 5.58 Å instead of 5.98 Å. Thus, the neutral $\text{Cu}@Sn_{12}^0$ cluster differs from its anionic $\text{Cu}@Sn_{12}^-$ counterpart which like $\text{Au}@Sn_{12}^-$ is reported⁵ to display perfect icosahedral symmetry.

The GS of Sn_{13}Cu represents a tin-capped icosahedron which results in a pronounced dipole moment. Again, the absolute value of the dipole moment is higher than for Sn_{13}Au , but slightly smaller than for Sn_{13}Mn . Other predicted isomers are energetically much less favourable and are located above 0.36 eV relative to the GS. In contrast, the predicted GS for

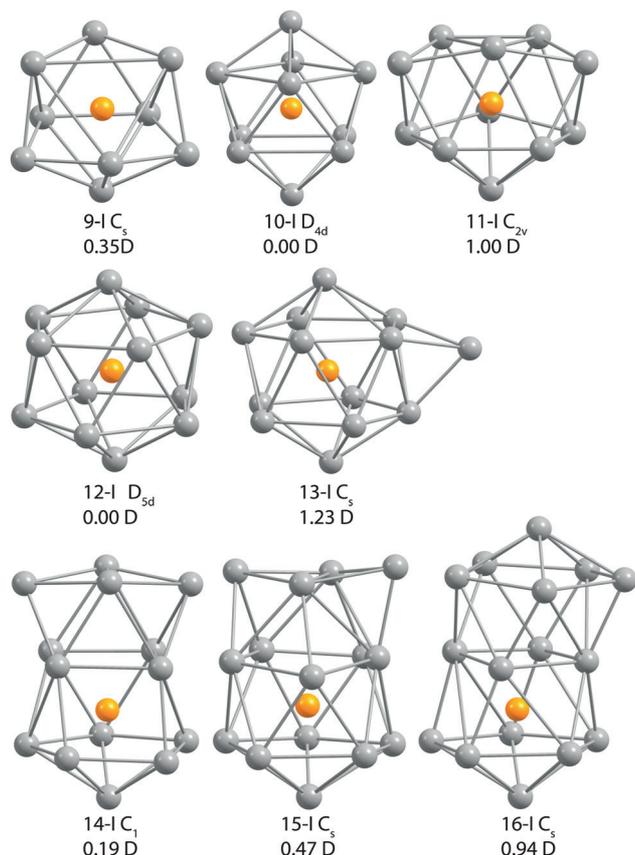


Fig. 3 Energetically low-lying isomers, up to 0.1 eV above the GS, for Sn_NCu with $N = 9-16$ as obtained at the PBE0/cc-pVTZ-PP scalar relativistic level of theory. The first number displays the number (N) of tin atoms, while the Roman numeral denotes the isomer and is followed by its symmetry in Schönflies notation and absolute values of the dipole moment in Debye (D). Analogous to their manganese and gold counterparts, the copper-doped tin cages in the range $N = 9-16$ form endohedral complexes. For $N = 9-13$ and $N = 9-13$, 15 they even coincide with manganese- and gold-doped tin, respectively. The tin cages for $N = 14, 16$ mimic the pure tin clusters.

$Sn_{14}Cu$ displays a relative low dipole moment. Its tin cage resembles a distorted version of the neutral Sn_{14} cluster. The energetically next isomer II (as shown in the ESI†) already displays a much larger dipole moment, but is located above 0.1 eV. Both isomers resemble their gold doped analogues, however, their energetic order is reversed and, thus, the GS differ for copper- and gold-doped tin. The structural motif of the $Sn_{15}Cu$ coincides again with its gold analogue and differs from $Sn_{14}Cu$ by insertion of the additional tin atom in the middle section. This results in a structure with a comparable dipole moment to $Sn_{15}Au$. For the $Sn_{16}Cu$ GS, the structure differs again from the gold-doped GS, which results in a GS structure with a higher dipole moment and the tin cage corresponding to the neutral Sn_{16} GS. Both also coincide with isomer VI of $Sn_{16}Au$, which in turn displays a higher dipole moment than the $Sn_{16}Cu$ GS.

To summarize: the growth pattern of Sn_NCu is very similar to Sn_NAu , however, the copper-doped species with $N = 11$ and $N = 13$ tin atoms display noticeably larger absolute values of the dipole moment. This can be explained by reviewing the partial charges introduced in Section 4.4. The positive partial charges

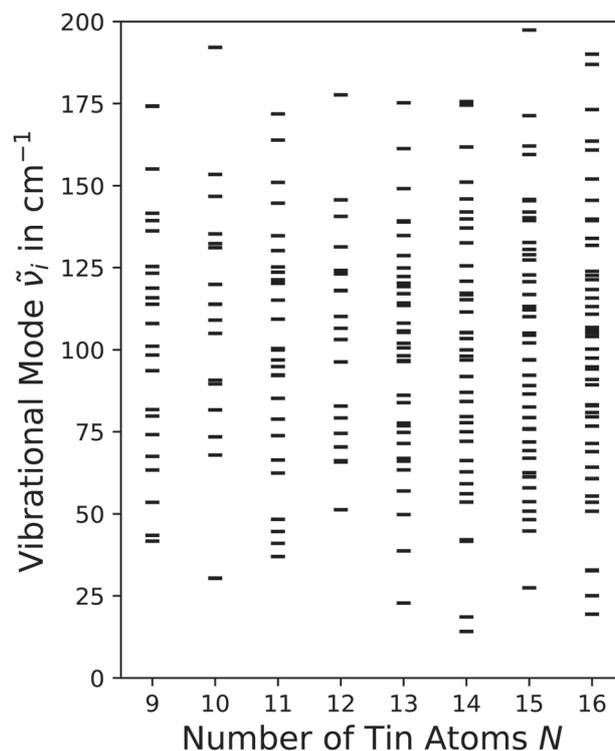


Fig. 4 Vibrational modes $\tilde{\nu}_i$ for the Sn_NCu GS with $N = 9-16$ at the cc-pVTZ-PP/PBE0 scalar relativistic level of theory. Most species display their softest vibrational mode above 20 cm^{-1} and could already be excited under experimental conditions at $T_{\text{nozzle}} = 20\text{ K}$. This could hint at an experimentally reduced beam broadening which in turn would hinder the structural assignment in Section 4.3. The calculated modes appear to be quite robust, as calculations with different functional (B3P86) or basis set (def2-TVZPP) result in a maximum difference of $\Delta\tilde{\nu}_{\text{min}} = 7.5\text{ cm}^{-1}$ for the position of the lowest vibrational modes.

on the tin cages of Sn_NCu are distributed differently compared to Sn_NAu . The tin atoms in the vicinity of the copper dopant have lower partial charge values, while the tin atoms further away from the cage centre display larger values. This effect in combination with longer Sn–Cu bond distances leads to a larger value for the dipole moment of $Sn_{11}Cu$. In $Sn_{13}Cu$ the difference is less pronounced compared to its gold-doped counterpart, giving a slightly larger value for the dipole moment.

To investigate SO-effects, the $Sn_{11}Cu$ cluster was exemplary chosen, as its gold-doped counterpart displays a pronounced SO-effect. Two-component DFT calculations have been performed with the cc-pVTZ-PP-2c and Dyall-v3z-2c basis sets on $Sn_{11}Cu$. The results are summarized in Table 1, which reveals that basis set and SO effect are both with 2% quite negligible for the picked species. Subsequently, opposed to gold-doped tin, the copper-doped tin system can be described on a scalar relativistic level of theory quite well. This further allows to conclude that the SO effect in $Sn_{11}Au$ is mainly caused by the gold dopant and not by the tin host.

4.3 Structural assignment via trajectory simulation

Trajectory simulations have been carried out for a range of rotational temperatures T_{rot} . The effect on the simulated beam

Table 1 Comparison of scalar relativistic and two-component PBE0 calculations with the basis sets cc-pVTZ-PP and Dyall-v3z on the case study Sn₁₁Cu. Basis set and SO effect are both negligible small. Subsequently, opposed to gold-doped tin, the copper-doped tin system can be described on a scalar relativistic level of theory reasonably

Basis set	$\frac{1c}{\mu/D}$	$\frac{2c}{\mu/D}$
	cc-pVTZ-pp	1.00
Dyall-v3z	0.98	0.97

profiles is found to be only minor in the range of 5–20 K and exemplary illustrated in the ESI.‡ Thus, a value of $T_{\text{rot}} = 10$ K is applied which is in conformance with previous work^{13–15} and justifies the classical description of the rotational dynamics. Fig. 5 displays the experimental beam profiles for $T_{\text{nozzle}} = 20$ K with their simulated counterparts (black, dashed line).

The experimental beam profile of Sn₉Cu can properly reproduce the simulated beam profile based on the DFT predicted GS. The slight deviation is well inside the in Section 3

mentioned semi-empirical uncertainty of the DFT calculations. For Sn₁₀Cu and Sn₁₂Cu both simulations of the GS show beam profiles with vanishing dipole moments which coincides well with the experiment. The assignment for Sn₁₁Cu and Sn₁₃Cu, however, is not certain, as the only respective DFT candidate exhibits a far larger dipole moment. This was observed for the scalar-relativistic description of tin-gold as well, where a pronounced SO-effect reduced the dipole moment for Sn₁₁Au. However, the two-component calculations in Section 4.2 reveal that Sn₁₁Cu displays only negligible SO effects. At the same time, the experimental beam profiles for different nozzle temperatures in Fig. 1 show pronounced thermal effects for both copper clusters. This and the low vibrational mode for Sn₁₁Cu ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 37$ cm⁻¹, $P_0 = 0.29$) and for Sn₁₃Cu ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 23$ cm⁻¹, $P_0 = 0.18$) suggest that both clusters might already be thermally (vibrationally) excited at $T_{\text{nozzle}} = 20$ K, as the corresponding velocity v_x of the cluster indicates vibrational temperatures of $T_{\text{vib}} = 30$ –40 K. The thermal excitation results in a partially, *i.e.* a significantly reduced beam broadening compared to predictions of the simulation. Further attempts have been done to

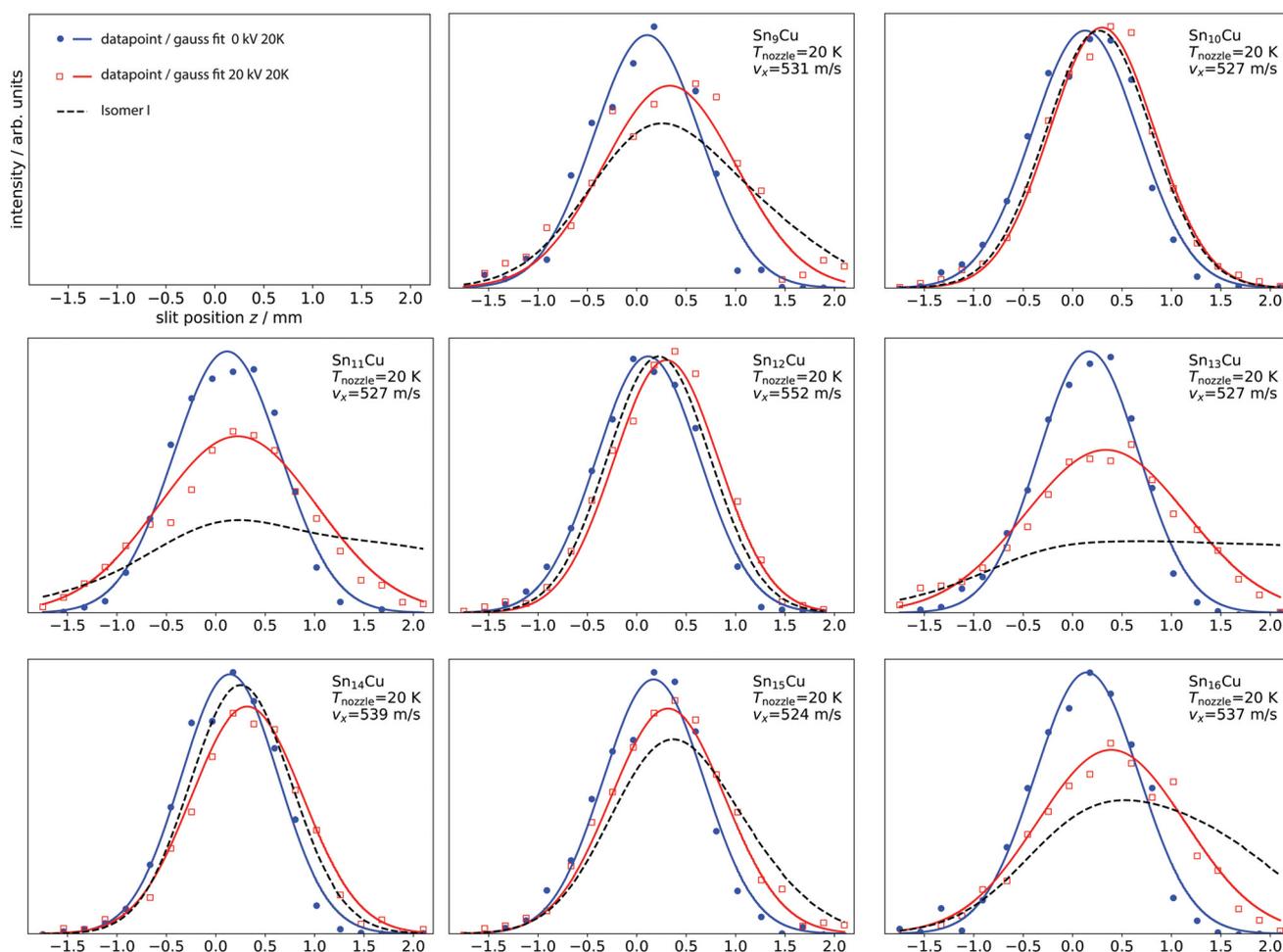


Fig. 5 Experimental electric deflection results, with $T_{\text{nozzle}} = 20$ K and, with the simulated beam profiles for the different isomers gold-doped tin clusters at the scalar-relativistic level of theory. Clear matches are visible for $N = 9, 10, 12, 14$ – 16 . In the case of $N = 11, 13$, it is not entirely possible to assign the experimental structure. This is likely related to vibrational excitation effects which have been observed to have a stronger impact on clusters with pronounced dipole moments.

obtain other potential experimental candidates. For Sn_{13}Cu permutational isomers as well as $N = 14, 15$ -GS based structures were locally optimized. However, the resulting structures were above 0.5 eV and are thus realistically not experimentally present. The assignment of Sn_{14}Cu is more straightforward as the GS describes the experimental profile very well. The same can be said for the GS of Sn_{15}Cu , although the deviation could be additionally explained by a slight thermal excitation. For Sn_{16}Cu , again the GS exhibits a more pronounced dipole moment than experimentally observed. However, the simulated beam profile can reproduce the experimental beam profile reasonably well.

This is interesting, as the vibrational modes predicted by DFT in Section 4.2 indicate even lower modes for Sn_{16}Cu ($\tilde{\nu}_{\text{min}} = 18 \text{ cm}^{-1}$, $P_0 = 0.07$) than for Sn_{13}Cu . With both structures exhibiting similar soft vibrational modes and dipole moments of the same magnitude, both should be similarly sensitive to thermal excitation in electrical deflection experiments. In order to analyse the influence of thermal excitation on these species, the simple two-component-fit model first proposed for phosphorus-doped tin clusters¹⁴ is employed. It assumes that a fraction P_0 representing rigid clusters exhibits the full DFT dipole moment, while the other fraction P_1 is assumed to be flexible, resulting in a vanishing dipole moment. The results are displayed in the ESI† and reveal similar levels of thermal excitation for Sn_{11}Cu ($P_1 = 55\%$), Sn_{13}Cu ($P_1 = 53\%$) and Sn_{16}Cu ($P_1 = 43\%$). This is in accordance with our previous work, as the more pronounced dipole moments of Sn_{11}Cu and Sn_{13}Cu result in the species being slightly more sensitive to thermal excitation.

To summarize these results: It is possible to describe copper-doped tin clusters on the scalar relativistic level of theory. While the Boltzmann distribution supplied by the DFT vibrational modes indicates that most species should be at least partially vibrationally excited, clear structural assignment is possible, except for $N = 11, 13$. However, the thorough global optimization explained in Section 3 strongly implies the predicted GS to be present. Additionally, while vibrational modes indicate $N = 16$ to be thermally excited as well, the experimental beam profile matches the simulated beam profile.

4.4 Discussion of the electronic structure

In order to understand the stability of endohedrally doped tin clusters, it is illustrative to focus on species with a similar geometry and analyse the effect of different transition-metal dopants on the electronic structure. In the context of DFT this can be done by analysing the composition of the spin-polarized Kohn–Sham molecular orbitals (MO). Each MO can be occupied by a single electron with the corresponding wave function being formed by linear combinations of atomic orbitals (AO) from the basis set. While it is not possible to attribute an electron to an AO, the contributions of the AO to the MO can be employed to qualitatively describe its behaviour. The MOs with a high contribution from the tin basis function can be interpreted as ligand MOs, while those with a dominant dopant percentage as central atom MO. Since we focus on the chemical aspects of

inorganic coordination complexes in this section, we will refer to the clusters as a central atom (transition metal dopant) surrounded by the ligand (tin cage). Just like the valence electrons are regarded as decisive for the chemistry of a cluster, the energetically less stable, *i.e.* higher occupied MOs reveal insight into the nature of the chemical bonding. Thus, the composition of the frontier orbitals is analysed.

As an example, the discussion on the Sn_{12}M species with $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Au}$ is made as a prototype. They illustrate the difference between middle and late transition-metal doping. Fig. 6 compares their MO diagrams in the range of $-(10.2-2.82)$ eV, as the more stable, lower MO appear to be nearly identical in composition and stability. The corresponding numerical values which are used to discuss the MO character are listed in the ESI.† The MO diagram of Sn_{12}Mn (sextet electronic spin multiplicity) reveals a five fold degenerate $6\text{H}_g\alpha\text{-Mn}$ HOMO with a small central-atom (Mn) d-character. Like all of the frontier orbitals above -8.4 eV, the HOMO displays a pronounced ligand-p character, *i.e.* it is of the ligand type. The HOMO is followed by the three fold degenerate $5\text{T}_u\alpha\text{-Mn}$ whose central atom contribution is of a distinct p-character. The $4\text{G}_u\alpha\text{-Mn}$ MO, however, has no central atom contribution and thus can be seen as a purely ligand MO. This is followed by the non-degenerate $3\text{A}_g\alpha\text{-Mn}$ which has a distinct central-atom s-character. Up to this point, the β spin-orbitals mirror their α analogues with nearly identical composition and slight differences in energy. However, the five fold $2\text{H}_g\alpha\text{-Mn}$ with a pronounced d-character of the central-atom and a reduced ligand character does not have a β MO counterpart. This indicates that the d-electrons of the central atom can be mainly attributed to this MO. The five-fold degeneration correlates with five unpaired-electrons necessary for a sextet electronic spin multiplicity and the low position in the diagram stabilizes the manganese valence d-electrons. The $1\text{T}_u\alpha\text{-Mn}$ again has no significant central atom contribution and can be thus considered as ligand MO. Its β counterpart has a comparable composition. The MO diagram suggests the manganese atom to mostly maintain its valence electrons, resulting in an endohedral complex with either slightly positive or vanishing partial charge at the central atom.

A direct comparison with the MO diagram of Sn_{12}Cu (doublet electronic spin multiplicity) reveals the effect of substituting the manganese dopant with copper, *i.e.* doping with a coinage metal. This leads to a Jahn–Teller effect and splitting of the HOMO into the $13\text{A}_g\alpha\text{-Cu}$ HOMO and the two-fold degenerate $12\text{E}_g\alpha\text{-Cu}$ and $11\text{E}_g\alpha\text{-Cu}$ MO. All five MOs retain their central atom d-character and pronounced ligand p-character (as shown in the ESI.†). Regarding the β MOs, however, the coinage metal doping results in a more pronounced effect. The previously unoccupied $6\text{H}_g\beta\text{-Mn}$ LUMO splits into the fully occupied and strongly stabilized $5\text{A}_g\beta\text{-Cu}$, $4\text{A}_g\beta\text{-Cu}$ $3\text{E}_g\beta\text{-Cu}$ MO. This now forms the previously missing counterpart β for $2\text{H}_g\alpha\text{-Mn}$ with a pronounced central atom d-character. The occupation and stabilization of this MO with strong central-atom d-character means that the central Cu atom possesses 10 d-electrons. Simultaneously, the five-fold

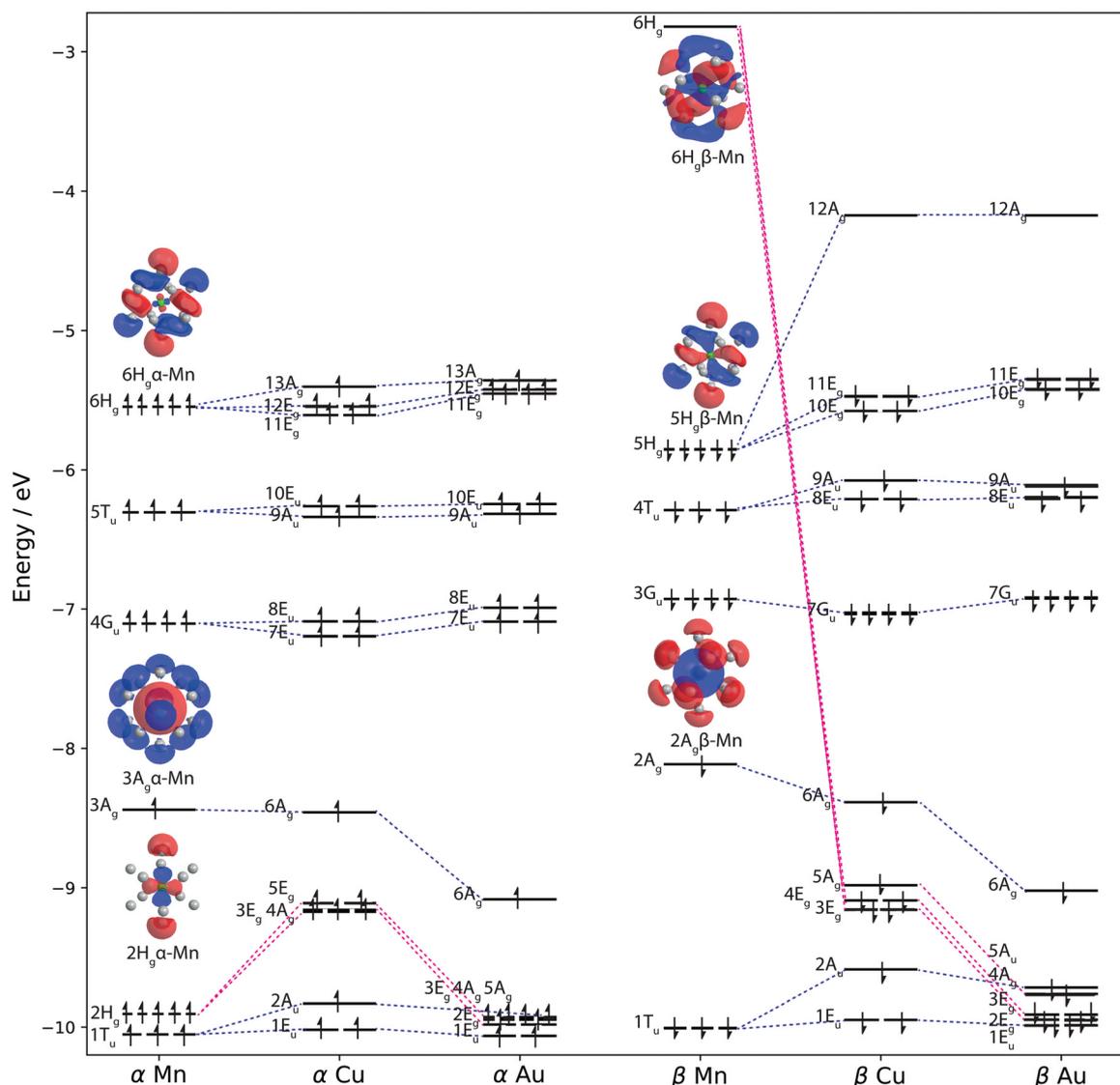


Fig. 6 The spin-polarized Kohn–Sham MO diagram for $M@Sn_{12}$ with $M = Mn, Cu, Au$ (PBE0/cc-pVTZ-PP (Sn, Au) and PBE0/cc-pVTZ (Mn, Cu)) illustrates how both coinage dopants have a similar effect on the MOs of the clusters. Coinage metal doping of the tin cage leads to a destabilization of the p-electron ligand MO as well as the loss of an associated electron, which is accompanied by the stabilization and occupation of the $6H_g\beta$ -Mn LUMO. This effect can be qualitatively explained by an electron transfer effect from the ligand to the coinage metal. This and the results from the partial charge analysis in Fig. 7 reveal a completely different electronic structure for $Mn@Sn_{12}$ and the coinage metal doped species. The corresponding numerical values which are used to discuss the MO character are listed in the ESI.†

degenerate $5H_g\beta$ -Mn splits into the unoccupied $12A_g\beta$ -Cu LUMO and the two occupied $11E_g\beta$ -Cu and $10E_g\beta$ -Cu MO which also retain their pronounced p-ligand character. Both $3A_g\alpha$ -Mn and $2A_g\beta$ -Mn with central-atom s-character are stabilized by the copper doping, indicating that the copper maintains its s-electron. The strong stabilization of the central-atom MO with s-character suggest the copper atom to not only maintain its original valence electrons but also to be able to stabilize additional electrons from ligand. This finally corresponds together with the hole in the ligand dominated MO $12A_g\beta$ -Cu to an electron transfer from the Sn ligands to the copper atom and suggests an endohedral complex with a negatively charged copper central atom surrounded by a positive tin ligand cage.

The MO diagram of $Sn_{12}Au$ (doublet electronic spin multiplicity) shows a very similar behaviour to $Sn_{12}Cu$. The $6H_g\beta$ -Mn LUMO is again splitted and fully occupied, although the MOs are much stronger stabilized by the gold dopant than by copper. The highest occupied spin orbitals with pronounced ligand p-character are slightly further destabilized, leading to the $11E_g\beta$ -Au being the HOMO. It is energetically only slightly higher positioned than its α counterpart. The slight destabilization of the α ligand d-character MO for copper is reversed, leading to an additional stabilization for $4A_g\alpha$ -Au, $3E_g\alpha$ -Au and $2E_g\alpha$ -Au. The ligand character of $5A_g\alpha$ -Au and $5E_u\alpha$ -Au reveal their correspondence to $2A_u\alpha$ -Cu and $1E_u\alpha$ -Cu. Interestingly, the $6A_g\alpha$ -Au and $6A_g\beta$ -Au with pronounced gold s-character are

much more stabilized than for the analogous MO of the copper species. This is likely related to the relativistic attributes of gold. The MO diagrams thus reveal a fundamental difference between manganese and coinage metal doping with both copper and gold displaying the same qualitative behaviour. The general effect, however, is far more pronounced for the gold dopant. Analogous to copper, the MO diagram suggests a negatively charged central gold atom and a hole in the ligand tin cage. As the effect is stronger for the gold species, the charge separation induced by the gold dopant is expected to be larger. The destabilization of the occupied ligand HOMO and HOMO-1 $11E_g\beta$ and $10E_g\beta$ suggest the coinage metal complexes to be less stable. This is accompanied by distinct differences in the bond energies for the dopants. They reveal manganese to be more stable (6.68 eV) than its copper (5.41 eV) or gold (5.45 eV) counterparts. Since both effects coincide, they are likely related.

To compare the qualitative results from the MO diagrams, the charge distribution was investigated with a range of different partial charge techniques. The results for all employed methods are summarized in the ESI.† We focus on the density derived electrostatic and chemical (DDEC6) approach,³⁷ as it is shown in the literature to be well suited to describe endohedrally-doped fullerene clusters.⁴⁷ The resulting net atomic charges (NACs) and total spin density on the dopant are illustrated in Fig. 7 in dependency on the number of tin atoms N . The sum of bond order (SBO) is not displayed because, as with gold-doped tin clusters, it shows no size dependence for $N = 9-16$. The NACs on the copper dopant appear to be negatively charged for all species, while the total spin density seems to vanish (with the exception of Sn_9Cu). As the free copper atom exhibits an unpaired electron, the vanishing spin density at the dopant in the cluster indicates

an electron transfer effect. However, the negative NACs clearly predict a negatively charged copper dopant within a positive tin host and thus, an electron transfer effect to the dopant. This means that the charge distribution in copper-doped tin is very similar to gold-doped tin and is not a consequence of gold's unique chemical behaviour. However, the NACs predicted by DDEC6 are smaller than for gold. This agrees with the qualitative tendency derived from the MO diagram, where gold shows the same trend as copper but more pronounced. While all methods reveal negative partial charges at the copper dopant, the absolute value differs. Thus, the formation of an ionic resonance structure of the type $Cu^{\delta-}@Sn^{\delta+}$ is unambiguously predicted, but not the magnitude δ of the electron transfer effect or the exact electron configuration. Furthermore, the spin density is very consistently predicted by all employed methods to be vanishing at the copper dopant. The DDEC6 results for $Sn_{12}Mn$ are shown in the ESI.† The spin density at the manganese does not correspond to exactly five unpaired electrons. This agrees with the slightly positive charge which is predicted for manganese. Thus the electron configuration of the dopant is not exactly the same as in the manganese atom with one of the electrons being partially distributed over the tin ligand, resulting in a slightly enhanced stabilization of the endohedral complex.

To summarize: while doping with Mn, Cu or Au results in similar geometries, their electronic structure differs. A qualitative analysis of the MO diagram and partial charge techniques confirm that this effect is not a unique result of gold's chemistry but rather typical for coinage metal dopants. Gold displays the same behaviour as copper as a dopant, but the effect is larger. Manganese doping of tin clusters is accompanied by an electron transfer from the central atom to the tin ligand, resulting in a more stable, slightly negatively charged tin cage. Coinage metal doping is revealed to reverse the charge distribution by stabilizing the central atom MOs, while destabilizing their ligand MOs. While endohedral complexes are formed by these positive tin cages, bond energies and the destabilizing of the ligand $6H_g\alpha$ -Mn and $5H_g\beta$ -Mn suggest these complexes to be less stable.

5 Conclusions

We have addressed questions regarding the cause of the stability of metal-doped endohedral tin complexes and if the effect of gold doping in tin clusters is caused by a unique chemical behaviour or a general tendency for coinage metal dopants. To answer these questions, we have investigated the dielectric properties of isolated neutral copper-doped tin for Sn_NCu ($N = 9-16$) by means of electric beam deflection with different nozzle temperatures (20 K, 40 K, 60 K) as well as with globally optimized DFT structural candidates and classical trajectory simulations.

The comparison of the experimental beam profiles for different nozzle temperature reveals a similar even-odd behaviour for $N = 9-13$ with slightly more pronounced dipole moments as well as higher sensitivity to vibrational excitation.

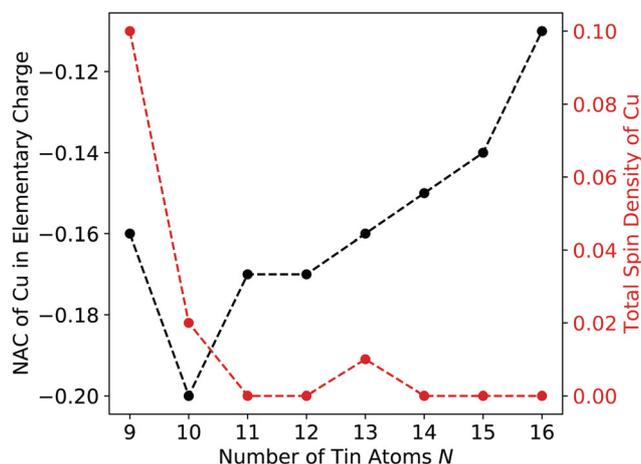


Fig. 7 Net atomic charges (NACs, black) and total spin density (red) for the copper dopants as obtained by the density derived electrostatic and chemical (DDEC6) approach as a function of the number of tin atoms N . The copper dopants display consistently negative NAC values overall cage sizes and with the exception of Sn_9Cu a vanishing spin density. Both suggest an electron transfer effect from the tin cage to the copper dopant. The vanishing spin density and the sign of the NACs are consistent with other partial charge techniques, however, the absolute values of the latter varies depending on the method.

In the case of $N = 11, 13$, even at 20 K vibrational excitation seems to hinder an unambiguous structural assignment. However, the DFT results indicate, that the predicted GS are the most likely candidates generated in the experiment. The Boltzmann distribution supplied by the DFT vibrational modes indicates, that most species should be at least partially vibrationally excited. This supports the observation from previous work,¹⁴ where species with a more pronounced electric dipole moment like $N = 11, 13, 16$ seem to be more easily susceptible to a thermally induced quenching of the experimental beam broadening. Structural assignment confirms the DFT predicted growth pattern, which is nearly identical in the recorded range $N = 9–16$ with gold-doped tin. Only the species $N = 14, 16$ differ, as they correspond to the energetically next isomer in gold-doped tin. Their tin cages also closely resemble the GS of neutral tin clusters. Some of the copper-doped tin clusters have been shown to display higher absolute values of the dipole moment than their gold counter parts, which can be attributed to differences in Sn–Cu bond distances and tin partial charges. Two-component calculations for Sn_{11}Cu reveal only negligible spin–orbit effects. With both coinage metals causing nearly identical geometries to manganese-doped tin, their comparison allows to discern differences in the electronic structure. This has been done by calculating the bond energies and analysing the MO composition for Sn_{12}M with $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Au}$ as well as employing a range of different partial charge techniques. The bond energies reveal the manganese doped cluster to be more stable than its coinage metal doped counterpart. This agrees well with the qualitative picture which can be derived from the MO diagrams. There, the coinage metal doping is revealed to cause a destabilization of ligand MOs as well as the loss of an associated electron, while stabilizing and occupying central atom MOs. Consequently, the MO diagrams suggest a slightly positive manganese dopant, while copper and gold are predicted to stabilize and attract an additional electron leaving a hole in the tin cage. Partial charge techniques support this, as they reveal negative partial charges at the copper dopant and a vanishing spin density. While the latter confirms an electron transfer and with that the formation of an ionic endohedral complex, the former proves a negative central atom and a mesomeric resonance structure $\text{Cu}^{\delta-}@\text{Sn}_N^{\delta+}$ as well. Only the magnitude δ of the electron transfer effect and with that the exact electron configuration cannot be predicted, as the values of the partial charges vary drastically depending on the method or implementation. On average, the magnitude of the partial charge seems to be lower for copper than for gold. The spin density, however, is consistent for all applied techniques. Thus, with both coinage metals inducing a charge reversal in endohedral tin complexes, they are confirmed to behave very different from earlier d-metal dopants like manganese. The electronegativity (EN) mentioned in the introduction thus only turns out to be a rough indicator for qualitative but not quantitative predictions. While EN differences between Mn and Cu are comparable to Cu and Au, the copper dopant behaves quite similar to gold in endohedral tin complexes.

The reversed charge distribution is not a result of gold's unique chemistry. However, the effect is differently pronounced for both. Doping with gold leads to a stronger charge separation and stabilization of central atom MOs. The stability of the endohedral complexes is not caused by polyanionic tendencies of tetrels, as even endohedral complexes with positive tin cages are stable. However, it enhances their stability, since the lesser bonding energy for the coinage metals as well as destabilization of ligand MOs suggest these species to be less stable.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We acknowledge financial support by the DFG (SCHA 885/15-1). The calculations reported here were performed on the Lichtenberg high performance computer of the TU Darmstadt, the Biby cluster resources⁴⁸ and the HPC cluster Peregrine of the Center for Information Technology, University of Groningen. L. F. P. acknowledges the support from the Slovak Research and Development Agency (APVV-15-0105). A. S. acknowledges funding by the Austrian Science Fund (FWF) within the Lise-Meitner fellowship M 2364. M. J. acknowledges the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. for a scholarship. We are thankful to G. G. Rondina for useful discussions and technical support.

Notes and references

- 1 S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier and T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3630–3670.
- 2 V. Arcisauskaitė, X. Jin, J. M. Goicoechea and J. E. McGrady, Electronic Properties of Endohedral Clusters of Group 14, in *The Chemical Bond I. Structure and Bonding*, ed. D. Mingos, Springer, Cham, 2016, vol. 169, DOI: 10.1007/430_2015_209.
- 3 X. Jin and J. E. McGrady, *Structure and bonding in endohedral transition metal clusters*, Elsevier Inc., 1st edn, 2019, vol. 73, pp. 265–304.
- 4 P. Jena and Q. Sun, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 5755–5870.
- 5 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li and L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390–8391.
- 6 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 10169–10172.
- 7 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li and L. S. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 742–745.
- 8 A. Hirsch, Z. Chen and H. Jiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 2834–2838.
- 9 S. Furuse, K. Koyasu, J. Atobe and A. Nakajima, *J. Chem. Phys.*, 2009, **129**, 064311.
- 10 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 247–253.

- 11 S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–7764.
- 12 U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **12**, 23952–23966.
- 13 U. Rohrmann and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 10958–10961.
- 14 M. Gleditzsch, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2019, 1434–1444.
- 15 M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, R. L. Johnston, D. A. Götz, A. Shayeghi and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2019, **11**, 12878–12888.
- 16 B. A. Collings, A. H. Amrein, D. M. Rayner and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 4174.
- 17 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 18 L. P. Maguire, S. Szilagyí and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077.
- 19 S. Schäfer, PhD thesis, TU Darmstadt, 2008.
- 20 S. Heiles and R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, Springer, 2014.
- 21 A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 2104–2112.
- 22 S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1109–1115.
- 23 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.
- 24 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 25 M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 3616–3621.
- 26 A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 1227–1230.
- 27 J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 6898–6911.
- 28 K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11099–11112.
- 29 K. A. Peterson and C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.*, 2005, **114**, 283–296.
- 30 M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. De Jong, *Comput. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 1477–1489.
- 31 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 32 B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563–2569.
- 33 J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**, 146401.
- 34 J. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 35 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648–5652.
- 36 W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 084204.
- 37 T. A. Manz and N. G. Limas, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 47771–47801.
- 38 H. J. A. Jensen, R. Bast, T. Sau and L. Visscher, *DIRAC16*, 2016, <https://www.diracprogram.org/>.
- 39 K. G. Dyall, *Theor. Chem. Acc.*, 2006, **115**, 441–447.
- 40 D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg and H. Stoll, *Chem. Phys.*, 2005, **311**, 227–244.
- 41 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 42 P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13–16.
- 43 S. Heiles, PhD thesis, TU Darmstadt, 2012.
- 44 S. M. Kast, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 134320.
- 45 B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 46 E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. Crawford, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 124305.
- 47 T. A. Manz, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 45552–45581.
- 48 Prof. Dr. Florian Müller-Plathe, Biby Cluster Resources, <https://www.chemie.tu-darmstadt.de/muller-plathe/home/intex.en.jsp>.

6 Ausblick

In der vorgelegten Arbeit und den in ihr enthaltenen Veröffentlichungen wurde der Einfluss von verschiedenen Dotierungsatomen auf die geometrische und elektronische Struktur sowie die dielektrischen Eigenschaften von Zinn-Clustern detailliert untersucht. Dies erfolgte mit einem kombinierten Ansatz aus elektrischen Ablenkmessungen, störungstheoretischen Modellen, quantenchemischen Rechnungen und klassisch-numerischen Trajektorie-Simulationen.

Dabei bestätigt sich, dass elektrische Ablenkmessungen eine wirkungsvolle Methode zur Untersuchung von dotierten Zinn-Clustern sind. Allerdings hängt die Aussagekraft der Ergebnisse stark von der Abkühlung und Thermalisierung der Cluster im Experiment ab. So reagieren manche in dieser Arbeit untersuchten Clusterspezies bereits unter den verwendeten experimentellen Bedingungen empfindlich auf eine nicht-vollständige Thermalisierung. Es zeigte sich, dass elektrische Ablenkmessungen prinzipiell weniger empfindlich als magnetische sind. Allerdings zeigen insbesondere Cluster mit hohen elektrischen Dipolmomenten Anzeichen einer thermischer Anregung und somit unvollständige Thermalisierung. Die für tiefe Düsentemperaturen unvollständige Thermalisierung wird einer zu geringen Verweilzeit der Cluster in der Düse zugeschrieben. Dies ließe sich eventuell durch eine Veränderung des Aufbaus wie beispielsweise eine Verlängerung der Düse oder ein Vorkühlen des Trägergases verbessern. Auch die quantitative Auswertung der experimentellen Daten über die Trajektorie-Simulationen geht von rigiden Clustern aus. Zwar ist die FOPT-Interpretation der experimentellen Strahlprofile intuitiv, allerdings stellt sie für nicht-sphärische Rotatoren und stärkere Feldwechselwirkung nur eine Näherung dar und entspricht damit einer qualitativen Analyse. So ist es, wie bei Gold-dotierten Zinn-Clustern gezeigt, nicht immer möglich, über das mit FOPT bestimmte Dipolmoment auf die strukturelle Entwicklung der Cluster zu schließen. Auch die Trajektorie-Simulation bietet Verbesserungsmöglichkeiten. So wäre es sinnvoll, sie auf nicht-rigide Rotatoren zu erweitern. Allerdings müsste hierfür der funktionelle Zeitverlauf der Trägheitsmomente und des Dipolmomentes in Abhängigkeit von der Schwingungs-Anregung bekannt sein. Hierfür gibt es allerdings noch kein allgemein gültiges Vorgehen, da dieses für jeden Cluster spezifisch wäre und auch von der Art und Anzahl der angeregten Schwingungen abhängt. Es existiert aber bereits ein einfaches Modell, welches versucht, den Effekt der Schwingungs-Anregung auf Trägheits- und Dipolmomente in den Eulerschen Kreiselgleichungen durch eine Modellschwingung zu erfassen.¹⁹³ Entsprechend wäre es von experimenteller Seite sinnvoll, einen Cluster zu identifizieren, bei dem gezielt nur eine Schwingungsmode angeregt wird.

Auch eine Verbesserung des genetischen Algorithmus ist sinnvoll, da es immer noch eine Herausforderung ist, die Potentialhyperfläche unvoreingenommen abzusuchen. Dies liegt einerseits daran, dass der Algorithmus sich in lokale Minima verfangen kann, sodass es keine Garantie gibt, das globale Minimum zu finden. Andererseits kann auch die Modellierung der Potentialhyperfläche problematisch sein. So zeigt bereits die Nachoptimierung von Mangan-, Gadolinium- oder Europium-dotiertem Zinn deutliche Unterschiede in den relativen Energien der möglichen Strukturisomere. In dieser Arbeit wird dies durch das Erzeugen eines möglichst großen Pools und eine Nachoptimierung vieler Strukturkandidaten teilweise ausgeglichen. Eine entsprechend genauere Modellierung der Hyperfläche wäre allerdings computertechnisch sehr aufwendig und damit nicht praktikabel. So deuten erste Testrechnungen an, dass die Berücksichtigung des elektronischen Spins in *Plane Wave* DFT-Rechnungen keine Verbesserung für der Vorhersage der genannten Cluster-Strukturen bietet. Gauß-Orbital-basierte DFT-Rechnungen mit kleinen Basissätzen führen sogar zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Eine sinnvolle Erweiterung des GAs wäre es, ihn an Methoden des maschinellen

Lernens (ML) zu koppeln wie beispielsweise künstliche neuronale Netzwerke (KNN). Diese haben sich in den letzten Jahren als vielversprechende Alternativen zu traditionellen Optimierungsmethoden hervorgetan.^{148,194} Hierfür muss allerdings eine Möglichkeit gefunden werden, die Cluster möglichst unabhängig von ihrer Anzahl Atome in ein für das KNN verständliches Format darzustellen. Auch für die quantenchemische Modellierung der Hyperfläche oder der Nachoptimierung wird sich zeigen, inwiefern neue Methoden mit verbesserter Genauigkeit und Effizienz entstehen oder ob die aktuellen Multi-Referenz-Methoden durch bessere Rechenleistung auch für Systeme wie dotierte Zinn-Cluster anwendbar werden. Vor allem die kleineren Gadolinium-dotierten Zinn-Cluster deuten Probleme in der Verwendung der DFT an. Auch an dieser Stelle scheinen Techniken aus dem Bereich des Maschinellen Lernens einen interessanten Lösungsansatz zu bieten. So ist es Gegenstand aktueller Forschung, die Schrödingergleichung direkt über ML-Methoden zu lösen oder verbesserte DFT-Funktionale mit ihnen zu generieren.^{150,195,196}

Nach der Untersuchung der n-Dotierung mit Phosphor und Bismut stellt sich die Frage, welchen Effekt eine p-Dotierung auf Zinn-Cluster hat. Zwar könnte beispielsweise das elektropositive Aluminium oder Gallium die Ausbildung von endohedralen Komplexen analog zu Übergangsmetallen fördern, allerdings wäre auch ein Einbetten des Dotierungsatoms in das Zinn-Gerüst analog zur n-Dotierung und die Nachahmung der Struktur der kationischen Zinn-Cluster denkbar. Zum Stand dieser Arbeit liegen bereits erste experimentelle und theoretische Ergebnisse zur p-Dotierung mit Aluminium und Gallium vor. Entsprechend befinden sich bereits erste theoretische Vorhersagen zu $M@Sn_{12}$ mit $M = Al, Ga$ in Abschnitt 4.2. Die globale Optimierung ergibt für beide $M@Sn_{12}$ -Spezies eine quasi-ikosaedrische Struktur mit partiell positiv geladenem Zentralatom. Die KS-MO-Analyse zeigt allerdings qualitativ deutliche Unterschiede in der Dotierung mit Al und P. So besitzen die Grenzorbitale in $Al@Sn_{12}$ nur einen geringen Aluminium-Charakter, während bei der n-Dotierung die p-Basisfunktionen des Phosphors, vergleichbar zum Zinn, an allen Grenzorbitalen beteiligt sind. D.h. Phosphor wird im Gegensatz zu Aluminium wie ein Zinnatom im Gerüst des Clusters eingebettet. Da sich keine Spindichte am Al-Zentralatom befindet, findet offensichtlich ein Elektronentransfer zum Zinnkäfig statt, bei dem die überschüssige Ladung gleichmäßig über den Zinn-Käfig verteilt werden kann. Die MOs von $Sn_{12}Ga$ unterscheiden sich deutlich von denen in $Sn_{12}Al$. So besitzen die Grenzorbitale einen definierten d-Elektron-Charakter und erinnern damit in Form und Zusammensetzung deutlich an $Sn_{12}Cu$. Eine experimentelle Bestätigung der Struktur motive von $Sn_N M$ für $M = Al, Ga$ wäre ein wichtiger Schritt, um die DFT-Vorhersagen zu validieren. Entsprechend wäre es auch interessant, das Element zwischen Cu und Ga zu untersuchen, da für Zink als Dotierungsatom von DFT vorhergesagt wird, dass es besonders stabile, hoch-symmetrische Strukturen mit Zinn bildet.¹⁹⁷ Um den Einfluss der 3d-Elektronen weiter zu untersuchen, wäre ein Vergleich von Calcium mit Scandium-dotierten Zinn-Clustern sinnvoll. Da Calcium keinerlei d-Elektronen besitzt, sollten sich bei Dotierung deutliche Unterschiede in der elektronischen und geometrischen Struktur zu Scandium-dotierten Zinn-Clustern zeigen. Bereits die Dotierung mit Mangan und Eisen zeigt, welchen Einfluss nur ein zusätzliches d-Elektron auf einen Zinn-Cluster und seine Eigenschaften haben kann.

Ebenfalls interessant ist der Einfluss, den 4f-Elektronen der Seltenen Erden auf Zinn-Cluster haben könnten. Zum Zeitpunkt dieser Arbeit liegen bereits theoretische Vorhersagen zur Dotierung mit Gadolinium und Europium sowie experimentelle Ergebnisse zu Gadolinium vor. Die DFT-Ergebnisse suggerieren für beide Seltenen Erden, dass die 4f-Elektronen nahezu vollständig am Gadolinium oder Europium verbleiben und nicht mit dem Zinnkäfig wechselwirken. Allerdings zeigen auch hier Studien zur Partiaalladung und der Spindichte, dass ein Elektronentransfer zum Zinn-Käfig stattfindet. Die Analyse der MOs suggeriert, dass die Wechselwirkung mit dem Käfig stark über d-Orbitale erfolgt. Entsprechend ist es interessant, die Dotierung mit Gd den Ergebnissen der Mn-Dotierung gegenüberzustellen. Abbildung 6.1 stellt zeigt die FOPT-Dipolmomente für die Dotierung von Zinn

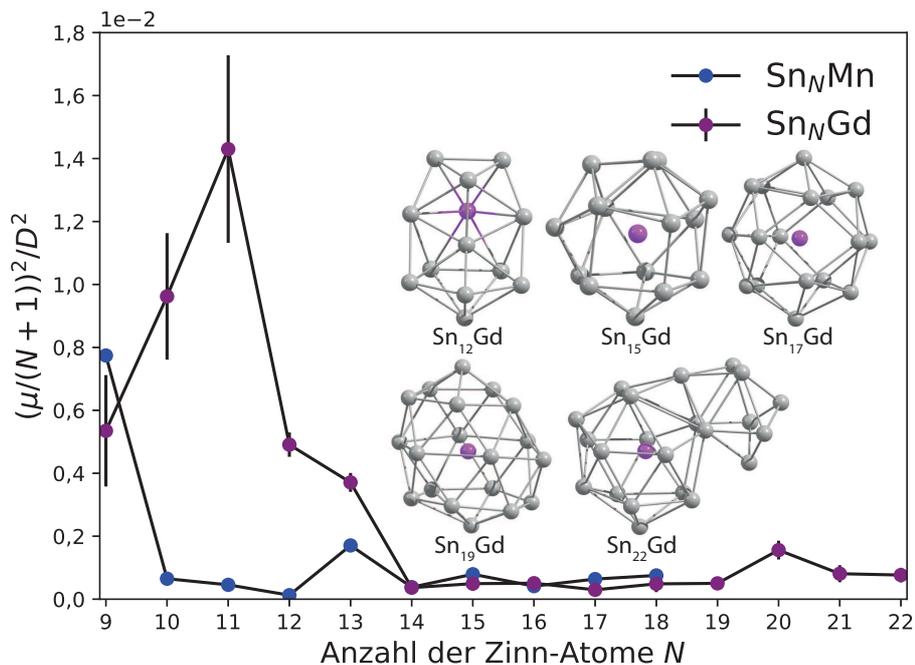


Abbildung 6.1: Der Vergleich der Dipolmomente aus der FOPT für Gadolinium- und Mangan-dotierte Zinn-Cluster⁸¹ weist ein deutlich unterschiedlichen Verlauf auf. So muss sich das Wachstumsmuster der Cluster im Bereich $N = 9 - 13$ unterscheiden, da hier bei einer Dotierung mit Gadolinium sehr hohe Werte für das Dipolmoment auftreten. Damit liegt Sn_{12}Gd , anders als bei Dotierung mit Mangan, nicht in ikosaedrischer Form vor. Weiterhin scheint es bei Sn_NGd erst ab $N = 14$ zur Ausbildung von endohedralen Zinn-Komplexen zu kommen. Ab einer Zinnanzahl von $N = 20$ nehmen die Dipolmomente erneut leicht zu, was eine Änderung im Strukturmotiv nahe legt. Bei den beispielhaft gezeigten Strukturen (PBE0/def2-TZVPP) handelt es sich um die vorhergesagten Grundzustände aus der globalen Optimierung.

mit Gadolinium und Mangan.⁸¹ Dabei ergeben sich vor allem im Bereich von neun bis dreizehn Zinnatomen deutliche Unterschiede in den Dipolmomenten, die auf ein unterschiedliches Wachstumsverhalten hindeuten.

Auch Untersuchungen bezüglich Reaktivität und katalytischer Aktivität der dotierten Zinn-Cluster wären interessant, um mögliche superatomare Eigenschaften zu identifizieren. Die Zugabe eines Reaktants kann direkt über das Trägergas oder eine zusätzliche Düse erfolgen. Weiterhin wäre die Messung der Ablenkprofile über eine Kombination aus einem ortssensitiven Detektor, z.B. über den bereits verwendeten MCP sowie einem Kamera-Auslesesystem, sinnvoller, als die bisherige Verwendung einer ortsabhängigen Schlitzblende. Ein Vorteil wäre hier, dass das Strahlprofil eines einzelnen Massenpeaks in einer Messung quasi kontinuierlich aufgenommen werden könnte. Damit wäre die Dipolmoment-Verteilungsfunktion direkt aus dem experimentellen Strahlprofil zugänglich.

Literaturverzeichnis

- [1] P. Jena und Q. Sun, *Chem. Rev.* **118**, 5755 (2018).
- [2] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer-Verlag, 52. Auflage, 1994.
- [3] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583 (2006).
- [4] Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 533 (1986).
- [5] P. Jena, *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1549 (2015).
- [6] R. P. Gupta, *Phys. Rev. B* **23**, 6265 (1981).
- [7] F. Cleri und V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [8] S. Heiles und R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, Springer, 2014.
- [9] R. L. Johnston, *Dalt. Trans.* , 4193 (2003).
- [10] D. Schooss, P. Weis, O. Hampe und M. M. Kappes, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1211 (2010).
- [11] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou und M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2141 (1984).
- [12] S. N. Khanna und P. Jena, *Chem. Phys. Lett.* **219**, 479 (1994).
- [13] S. N. Khanna und P. Jena, *Phys. Rev. B* **51**, 13705 (1995).
- [14] A. W. Castleman und S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2664 (2009).
- [15] E. Roduner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 23812 (2018).
- [16] D. E. Bergeron, A. W. C. Jr., T. Morisato und S. N. Khanna, *Science (80-.)*. **304**, 84 (2004).
- [17] D. E. Bergeron, A. W. Castleman, T. Morisato und S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **121**, 10456 (2004).
- [18] D. E. Bergeron, P. J. Roach, A. W. Castleman, N. O. Jones und S. N. Khanna, *Science (80-.)*. **307**, 231 (2005).
- [19] M. Willis, M. Götz, A. K. Kandalam, G. F. Ganteför und P. Jena, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 8966 (2010).
- [20] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [21] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Z. Y. Liu, R. F. Curl, F. K. Tittel, R. E. Smalley und H. W. Kroto, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [22] A. A. Popov, S. Yang und L. Dunsch, *Chem. Rev.* **113**, 5989 (2013).
- [23] W. Kraetschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [24] B. B. P. Melinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Perez, P. Jensen, A. Hoareau, J.P. Perez, J. Tuaille, M. Broyer, J.L. Vialle, M. Pellarin und J. Lerme, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 339 (1995).

-
- [25] P. Jena, S. N. Khanna und B. K. Rao, *Mater. Sci. Forum* **232**, 1 (1996).
- [26] S. A. Claridge, A. W. Castleman, S. N. Khanna, C. B. Murray, A. Sen und P. S. Weiss, *ACS Nano* **3**, 244 (2009).
- [27] M. Qian, A. C. Reber, A. Ugrinov, N. K. Chaki, S. Mandal, H. M. Saavedra, S. N. Khanna, A. Sen und P. S. Weiss, *ACS Nano* **4**, 235 (2010).
- [28] A. Perez et al., *J. Phys. D. Appl. Phys.* **30**, 709 (1997).
- [29] V. Arcisauskaite, X. Jin, J. M. Goicoeachea und J. E. McGrady, Electronic Properties of Endohedral Clusters of Group 14, in *Chem. Bond I*, pages 181–197, Springer, Cham, 2016.
- [30] Schultz M.L, *Infrared Phys.* **4**, 93 (1964).
- [31] Y. Li, A. Fielicke, P. Lievens und E. Janssens, *Structural Identification of Doped Silicon Clusters*, volume 62, 1985.
- [32] X. Zhang, G. Li und Z. Gao, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **15**, 1573 (2001).
- [33] V. Kumar und Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 859 (2002).
- [34] P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, T. N. Vu, T. N. Minh und P. Lievens, *ChemPhysChem* **9**, 703 (2008).
- [35] A. Fielicke, J. T. Lyon, M. Haertelt, G. Meijer, P. Claes, J. De Haeck und P. Lievens, *J. Chem. Phys.* **131**, 171105 (2009).
- [36] J. T. Lyon, P. Gruene, A. Fielicke, G. Meijer, E. Janssens, P. Claes und P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1115 (2009).
- [37] J. T. Lau, M. Vogel, A. Langenberg, K. Hirsch, J. Rittmann, V. Zamudio-Bayer, T. Möller und B. Von Issendorff, *J. Chem. Phys.* **134**, 1 (2011).
- [38] M. Haertelt, J. T. Lyon, P. Claes, J. De Haeck, P. Lievens und A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **136**, 064301 (2012).
- [39] D. König, D. Hiller, S. Gutsch, M. Zacharias und S. Smith, *Sci. Rep.* **7**, 46703 (2017).
- [40] A. Lehr, M. Jäger und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C* **124**, 1070 (2020).
- [41] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, *Phys. Rev. A* **60**, 1235 (1999).
- [42] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 615 (2000).
- [43] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2530 (2000).
- [44] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki und Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **64**, 233405 (2001).
- [45] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki und Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **71**, 035401 (2005).
- [46] K. Joshi, D. G. Kanhere und S. A. Blundell, *Phys. Rev. B* **67**, 235413 (2003).
- [47] G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao und M. F. Jarrold, *Phys. Rev. B* **71**, 073410 (2005).
- [48] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li und L. S. Wang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 742 (2007).
- [49] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li und L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8390 (2006).

-
- [50] L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, J. Li und L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10169 (2006).
- [51] A. Hirsch, Z. Chen und H. Jiao, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40**, 2834 (2001).
- [52] Z. Badri, S. Pathak, H. Fliegl, P. Rashidi-Ranjbar, R. Bast, R. Marek, C. Foroutan-Nejad und K. Ruud, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4789 (2013).
- [53] Z.-M. Sun, C. Liu, A. I. Boldyrev, Z. Chen und I. A. Popov, *Chem. - A Eur. J.* **24**, 14583 (2018).
- [54] E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. Crawford, R. Ahlrichs und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **130**, 124305 (2009).
- [55] N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **133**, 224302 (2010).
- [56] A. Lechtken, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes und D. Schooss, *J. Chem. Phys.* **132**, 1 (2010).
- [57] A. Wiesel, N. Drebov, T. Rapps, R. Ahlrichs, U. Schwarz, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes und D. Schooss, *PCCP* **14**, 234 (2012).
- [58] O. Sander und P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **123**, 1675 (2019).
- [59] A. Lechtken, *Elektronenbeugung in der Gasphase zur Strukturbestimmung von Metallclusterionen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2009.
- [60] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **96**, 3319 (1992).
- [61] L. F. Cui, L. M. Wang und L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **126**, 44 (2007).
- [62] M. B. Knickelbein und G. M. Koretsky, *J. Phys. Chem. A* **102**, 580 (1998).
- [63] C. Kerpel, D. J. Harding, D. M. Rayner, J. T. Lyon und A. Fielicke, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10869 (2015).
- [64] X. Li, P. Claes, M. Haertelt, P. Lievens, E. Janssens und A. Fielicke, *PCCP* **18**, 6291 (2016).
- [65] M. Savoca, A. Lagutschenkov, J. Langer, D. J. Harding, A. Fielicke und O. Dopfer, *J. Phys. Chem. A* **117**, 1158 (2013).
- [66] N. X. Truong, M. Haertelt, B. K. Jaeger, S. Gewinner, W. Schöllkopf, A. Fielicke und O. Dopfer, *Int. J. Mass Spectrom.* **395**, 1 (2016).
- [67] N. X. Truong, B. K. A. Jaeger, S. Gewinner, W. Schöllkopf, A. Fielicke und O. Dopfer, *J. Phys. Chem. C* **121**, 9560 (2017).
- [68] A. Shayeghi, R. L. Johnston und R. Schäfer, *PCCP* **15**, 19715 (2013).
- [69] M. Jäger, J. Schneider und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **124**, 185 (2020).
- [70] M. Broyer, R. Antoine, E. Benichou, I. Compagnon, P. Dugourd und D. Rayane, *Comptes Rendus Phys.* **3**, 301 (2002).
- [71] R. Moro, X. Xu, S. Yin und W. A. D. Heer, *Science (80-.)*. **1265**, 1265 (2007).
- [72] R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer und P. Dugourd, *AIP Conf. Proc.* **1148**, 733 (2009).
- [73] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).

-
- [74] L. Ma, R. Moro, J. Bowlan und W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 1 (2014).
- [75] N. Guggemos, P. Slavicek und V. V. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* **043401**, 043401 (2015).
- [76] M. Broyer, R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane und P. Dugourd, *Phys. Scr.* **76**, C135 (2007).
- [77] I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer und P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 253001 (2002).
- [78] D. J. Merthe und V. V. Kresin, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4879 (2016).
- [79] P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer und F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13 (2006).
- [80] S. Heiles, R. L. Johnston und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7756 (2012).
- [81] U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *PCCP* **12**, 23952 (2014).
- [82] U. Rohrmann und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C* **119**, 10958 (2015).
- [83] U. Rohrmann und R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 133401 (2013).
- [84] D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **136**, 186101 (2012).
- [85] A. U. Haq, S. Askari, A. McLister, S. Rawlinson, J. Davis, S. Chakrabarti, V. Svrcek, P. Maguire, P. Papakonstantinou und D. Mariotti, *Nat. Commun.* **10**, 817 (2019).
- [86] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, Springer, 4. Auflage, 2010.
- [87] S. Schäfer, *Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster*, Dissertation, TU Darmstadt, 2008.
- [88] S. Heiles, *Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster durch evolutionäre Algorithmen in Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen*, Dissertation, TU Darmstadt, 2012.
- [89] U. Rohrmann, *Das magnetische Verhalten Mangan-dotierter Zinncluster*, Dissertation, TU Darmstadt, 2014.
- [90] D. A. Götz, *Die Entwicklung dielektrischer Eigenschaften in Metall- und Halbleiterclustern*, Dissertation, TU Darmstadt, 2016.
- [91] T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **74**, 6511 (1981).
- [92] X. Xu, *The Magnetism of Free Cobalt Clusters Measured in Molecular Beams*, Dissertation, Georgia Institute of Technology, 2007.
- [93] H. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I - Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams*, 2000.
- [94] G. Scoles, D. R. Miller, W. R. Gentry, H. Pauly, D. Bassi, U. Hefter, K. Bergmann, M. Zen und J. Reuss, *Atomic and Molecular Beam Methods Volume 1*, Oxford University Press.
- [95] J. M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, Wiley, 4. Auflage, 2004.
- [96] Schäfer und Bergmann, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5 - Gase Nanosysteme Flüssigkeiten*, de Gruyter, Berlin, 2. Auflage, 2006.
- [97] W. H. Xu und P. Pyykkö, *PCCP* **18**, 17351 (2016).

-
- [98] S. M. Kast, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **136**, 134320 (2012).
- [99] M. Gleditzsch, T. M. Fuchs und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 1434 (2019).
- [100] L. P. Maguire, S. Szilagyí und R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 3077 (2004).
- [101] J. B. Anderson und J. B. Fenn, *Phys. Fluids* **8**, 780 (1965).
- [102] N. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, 1956.
- [103] S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer und P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.* **76**, 1 (2007).
- [104] I. M. W. C. Wiley, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 956 (1955).
- [105] S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12312 (2008).
- [106] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra*, Dover Publications, 2003.
- [107] M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, R. L. Johnston, D. A. Götz, A. Shayeghi und R. Schäfer, *Nanoscale* **11**, 12878 (2019).
- [108] M. Gleditzsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi und R. Schäfer, *PCCP*, 24478 (2019).
- [109] M. Schnell, C. Herwig und J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003).
- [110] S. Schäfer, S. Heiles, J. a. Becker und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **129** (2008).
- [111] J. Bulthuis, J. a. Becker, R. Moro und V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.* **129** (2008).
- [112] J. Bulthuis und V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.* **136**, 014301 (2012).
- [113] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [114] C. Townes und A. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, Dover Publications, 1975.
- [115] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1 - Mechanik und Wärme*, Springer, 6. Auflage, 2012.
- [116] H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, Aula-Verlag Wiesbaden, 1989.
- [117] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik I. Mechanik*, Europa Lehrmittel Verlag.
- [118] D. J. Evans und S. Murad, *Mol. Phys.* **34**, 327 (1977).
- [119] C. W. Gear, *Math. Comput.* **21**, 146 (1967).
- [120] M. Allen und D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1. Auflage, 1991.
- [121] K. D. Sattler, *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, Taylor & Francis Ltd, 1. Auflage, 2010.
- [122] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Springer Fachmedien Wiesbaden, 4. Auflage, 2013.
- [123] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley & Sons Ltd, 2. Auflage, 2006.

-
-
- [124] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [125] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2002.
- [126] R. J. Boyd, *Nature* **310**, 480 (1984).
- [127] S. Fias, S. V. Damme und P. Bultinck, *J. Comput. Chem.* **28**, 1307 (2007).
- [128] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich und R. J. Bartlett, *Chem. Rev.* **112**, 182 (2012).
- [129] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1245 (2010).
- [130] W. Koch und M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, volume 3, 2001.
- [131] O. A. Vydrov, *Correcting the Self-Interaction Error of Approximate Density Functionals*, Dissertation, Rice University, 2007.
- [132] J. Gräfenstein, E. Kraka und D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **120**, 524 (2004).
- [133] A. Grofe, X. Chen, W. Liu und J. Gao, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 4838 (2017).
- [134] P. Giannozzi et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [135] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [136] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras und J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- [137] M. Valiev et al., *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010).
- [138] J. P. Perdew, J. Tao, V. N. Staroverov und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **120**, 6898 (2004).
- [139] F. Weigend und R. Ahlrichs, *PCCP* **7**, 3297 (2005).
- [140] B. Metz, H. Stoll und M. DOLG, *J. Chem. Phys.* **113**, 2563 (2000).
- [141] S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer und R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- [142] A. Shayeghi, D. A. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer und R. L. Johnston, *PCCP* **17**, 2104 (2015).
- [143] J. A. Vargas, F. Buendía und M. R. Beltrán, *J. Phys. Chem. C* **121**, 10982-10991 (2017).
- [144] M. Jäger, R. Schäfer und R. L. Johnston, *to be Publ.* (2019).
- [145] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt und M. P. Vecchi, *Science (80-.)*. **220**, 671 (1983).
- [146] D. J. Wales und J. P. Doye, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997).
- [147] R. Eberhart und James Kennedy, *Sixth Int. Symp. Micro Mach. Hum. Sci.* , 39 (1995).
- [148] O. A. von Lilienfeld, *Angew. Chemie* **130**, 4235 (2018).
- [149] P. C. Jennings, S. Lysgaard, J. S. Hummelshøj, T. Vegge und T. Bligaard, *npj Comput. Mater.* **5**, 46 (2019).
- [150] F. Brockherde, L. Vogt, L. Li, M. E. Tuckerman, K. Burke und K.-R. Müller, *Nat. Commun.* , 1 (2016).

-
- [151] T. K. Patra, V. Meenakshisundaram, J. H. Hung und D. S. Simmons, *ACS Comb. Sci.* **19**, 96 (2017).
- [152] M. S. Jørgensen, U. F. Larsen, K. W. Jacobsen und B. Hammer, *J. Phys. Chem. A* **122**, 1504 (2018).
- [153] P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem* **12**, 3143 (2011).
- [154] R. Van Meer, O. V. Gritsenko und E. J. Baerends, *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 4432 (2014).
- [155] R. Trivedi, K. Dhaka und D. Bandyopadhyay, *RSC Adv.* **4**, 64825 (2014).
- [156] J. Meister und W. H. Schwarz, *J. Phys. Chem.* **98**, 8245 (1994).
- [157] T. A. Manz und N. G. Limas, *RSC Adv.* **6**, 47771 (2016).
- [158] E. Gouaux und R. MacKinnon, *Science (80-.)*. **310**, 1461 (2005).
- [159] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, volume 42, 2004.
- [160] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955).
- [161] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **36**, 3428 (1962).
- [162] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **18**, 365 (1950).
- [163] P. O. Löwdin, *Adv. Quantum Chem.* **5**, 185 (1970).
- [164] P. Politzer und R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **55**, 5135 (1971).
- [165] A. E. Reed, R. B. Weinstock und F. Weinhold, **735** (2010).
- [166] M. Breneman Curt und B. Wiberg Kenneth, *J. Comput. Chem.* **11**, 361 (1990).
- [167] E. Sigfridsson und U. Ryde, *J. Comput. Chem.* **19**, 377 (1998).
- [168] R. F. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, 1994.
- [169] W. Tang, E. Sanville und G. Henkelman, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 084204 (2009).
- [170] W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall und R. F. Bader, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 380 (1987).
- [171] T. A. Manz und D. S. Sholl, *J. Chem. Theor. Comput.* **6**, 2455 (2010).
- [172] T. A. Manz und D. S. Sholl, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2844 (2012).
- [173] F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta* **44**, 129 (1977).
- [174] P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers und R. Carbó-Dorca, *J. Chem. Phys.* **126** (2007).
- [175] T. C. Lillestolen und R. J. Wheatley, *Chem. Commun.* **7345**, 5909 (2008).
- [176] N. G. Limas und T. A. Manz, *RSC Adv.* **6**, 45727 (2016).
- [177] E. Ruiz, J. Cirera und S. Alvarez, *Coord. Chem. Rev.* **249**, 2649 (2005).
- [178] T. M. Fuchs und R. Schäfer, *Phys. Rev. A* **100**, 1 (2019).
- [179] F. Calvo, E. Pahl, M. Wormit und P. Schwerdtfeger, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **52**, 7583 (2013).
- [180] P. Pyykkö, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43**, 4112 (2004).

-
-
- [181] P. Pyykko, *Theor. Exp. Chem.* **31**, 153 (1995).
- [182] K. G. Dyall und K. J. Faegri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, 2007.
- [183] P. Pyykko und J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276 (1979).
- [184] P. Dirac, *Proc. R. Soc. London* **117**, 610 (1928).
- [185] J. Autschbach, S. Siekierski, M. Seth, P. Schwerdtfeger und W. H. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **23**, 804 (2002).
- [186] P. Manninen, *Breit-Pauli Hamiltonian and Molecular Magnetic Resonance Properties*, Dissertation, University of Oulu, 2004.
- [187] G. Breit, *Phys. Rev.* **34**, 553 (1929).
- [188] J. A. Gaunt, *Proc Roy Soc A* **122**, 513 (1928).
- [189] L. L. Foldy und S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.* **78**, 29 (1950).
- [190] T. Nakajima und K. Hirao, *Chem. Rev.* **112**, 385 (2012).
- [191] M. Reiher und A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry The Fundamental Theory of Molecular Science*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2. Auflage, 2017.
- [192] D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *Nanoscale* **8**, 11153 (2016).
- [193] M. Gleditzsch, *Einfluss angeregter Vibrationen auf das elektrische Ablenkverhalten von Clustern*, Masterthesis, TU Darmstadt, 2015.
- [194] M. Haghightalari und J. Hachmann, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **23**, 51 (2019).
- [195] R. Xia und S. Kais, *Nat. Commun.* **9** (2018).
- [196] G. R. Schleder, A. C. M. Padilha, C. M. Acosta, M. Costa und A. Fazzio, *J. Phys. Mater.* **2**, 032001 (2019).
- [197] T. B. Tai, N. M. Tam und M. T. Nguyen, *Chem. Phys.* **388**, 1 (2011).

Danksagung

Ich möchte mich bei allen bedanken, die mir während meiner Promotion und der Anfertigung dieser Dissertation durch fachliche und persönliche Unterstützung zur Seite standen.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer bedanken, der mir die Promotion in seinem Arbeitskreis ermöglichte und mir so einen Einblick in ein spannendes Forschungsgebiet gab. Seine ruhige und geduldige Art lehrte mich viel und ist mir ein Vorbild.

Auch möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen ehemaligen und aktuellen Arbeitskollegen bedanken, die mich freundlich in den Arbeitskreis aufgenommen haben und stets hilfsbereit waren: Dr. Benjamin Elger, Dr. Daniel Götz, Dr. Peter Hörtz, Dr. Stefan Krähling, Dr. Urban Rohrmann, Dr. Oxana Sander, Dr. Alexander Schießler, Dr. Armin Shayeghi, Julian Baranyai, Thomas Fuchs, Marc Jäger, Andreas Lehr, Alexander Macion, Florian Neuberger, Filip Rivic, Torben Schmidt und Heike Hoffmann. Ein besonderer Dank gilt auch ehemaligen Studenten, die ich betreut habe: Dominik Geierhaas, Severine Rupp, Sina Stegmaier und Andreas Widjaja. Prof. Dr. Roy L. Johnston danke ich für die angenehme Zusammenarbeit.

Selbstverständlich bedanke ich mich auch bei der Mechanik- und Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie, ohne deren stete Hilfsbereitschaft und genaue Arbeit es nicht möglich wäre, eine experimentelle Molekularstrahl-Apparatur in Betrieb zu halten. Hier möchte ich mich stellvertretend bei Martin Schwarz und Jürgen Ühlken bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich für den ausführlichen IT-Support, den ich von Gustavo Rondina und Marvin Bernhardt erhalten habe. Durch sie habe ich viel über die Bedienung, Installation und Wartung von Programmen auf Hochleistungsrechner gelernt. Auch dem unermüdlichen Support des Lichtenberg-Hochleistungsrechners der TU Darmstadt möchte ich an dieser Stelle danken.

Zuletzt, aber nicht weniger herzlich, möchte ich mich bei meinen Freunden und meiner Familie bedanken. Ihre Fürsorge und Geduld ermöglichten mir das Chemiestudium und die Promotion. Ein ganz besonderer Dank gilt hier meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Freundin. Ohne sie würde diese Arbeit hier nicht vorliegen. Worte können an dieser Stelle nicht ausdrücken, was ich für sie empfinde.

Erklärungen

Erklärung zur Dissertation

Martin Gleditzsch

Datum _____

Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(Martin Gleditzsch)

Erklärung der Übereinstimmung

Martin Gleditzsch

Datum _____

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

(Martin Gleditzsch)

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Prof. Dr. Rolf Schäfer
Korreferent: Prof. Dr. Vera Krewald

Datum _____

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

1. M. Gleditzsch, T. M. Fuchs, R. Schäfer, *N-Doping at the Sub-Nanoscale: Dielectric and Magnetic Response of Neutral Phosphorus-Doped Tin Clusters*, J. Phys. Chem. A **123**, 1434-1444 (2019).
2. M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, A. Shayeghi, R. L. Johnston, R. Schäfer, *Gold doping of tin clusters: exo- vs. endohedral complexes*, Nanoscale **11**, 12878-12888 (2019).
3. M. Gleditzsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi, R. Schäfer, *Doping effects on the geometric and electronic structure of tin clusters*, PCCP **21**, 24478-24488 (2019).

Referent
(Prof. Dr. Rolf Schäfer)

Korreferent
(Prof. Dr. Vera Krewald)

Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Martin Gleditzsch

Datum _____

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

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 65 %:

M. Gleditzsch, T. M. Fuchs, R. Schäfer, *N-Doping at the Sub-Nanoscale: Dielectric and Magnetic Response of Neutral Phosphorus-Doped Tin Clusters*, J. Phys. Chem. A **123**, 1434-1444 (2019).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 55 %:

M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, A. Shayeghi, R. L. Johnston, R. Schäfer, *Gold doping of tin clusters: exo- vs. endohedral complexes*, Nanoscale **11**, 12878-12888 (2019).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 60 %:

M. Gleditzsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi, R. Schäfer, *Doping effects on the geometric and electronic structure of tin clusters*, PCCP **21**, 24478-24488 (2019).

(Martin Gleditzsch)