

---

# Bindungsverhältnisse und optisches Verhalten kleinster Gold-Silber-Legierungsbausteine

---

**Photodissoziationspektroskopie und Quantenchemie isolierter Metallcluster**  
Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Armin Shayeghi aus Teheran

Darmstadt, 2016 — D 17

---



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Fachbereich Chemie  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische  
und Physikalische Chemie

---



---

Bindungsverhältnisse und optisches Verhalten kleinster  
Gold-Silber-Legierungsbausteine  
Photodissoziationspektroskopie und Quantenchemie isolierter Metallcluster

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Armin Shayeghi  
aus Teheran

Referent: Prof. Dr. Rolf Schäfer  
Korreferent: Prof. Dr. Michael C. Böhm  
2. Korreferent: PD. Dr. Detlef Schooss

Tag der Einreichung: 11. Juni 2015  
Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 2015

Darmstadt 2016

**D 17**

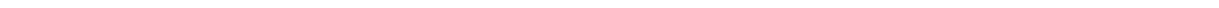
---

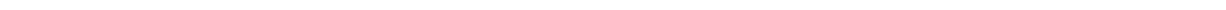




*Den Rest meines Lebens möchte ich damit zubringen,  
darüber nachzudenken, was Licht ist.*

*Albert Einstein*





---

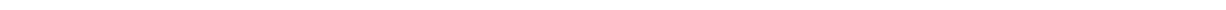
# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Aufbau eines Laserspektroskopieexperimentes für die Aufnahme optischer Absorptionsspektren kleinster Legierungsbausteine in der Gasphase. Anhand dieses Experimentes wird untersucht, inwieweit gemessene Absorptionsquerschnitte dafür geeignet sind, um aus einem Vergleich mit Vorhersagen zeitabhängiger quantenchemischer Methoden geometrische Strukturinformationen zu gewinnen und darüber hinaus etwas über die elektronischen Eigenschaften der untersuchten Spezies zu lernen. Experimentell wird die Photodissoziation ausgenutzt, die es als Sonde für die Photonabsorption ermöglicht optische Übergänge über Dissoziationskanäle zu detektieren. In der quantenchemischen Simulation der Absorptionsspektren kommen geometrische Strukturkandidaten zum Einsatz, die aus einer globalen Optimierungsrechnung gewonnen werden. Hierbei wird ein parallelisierter genetischer Suchalgorithmus vorgestellt, der in einem generationsfreien *pool*-Modus arbeitet und zu einer erheblichen Steigerung der Effizienz des gesamten Verfahrens führt.

Diese Kombination aus Experiment und Theorie wird in der systematischen Untersuchung reiner und gemischter Gold-Silber-Cluster mit bis zu zehn Atomen eingesetzt, die hinsichtlich ihrer geometrischen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Größe, der Zusammensetzung und des Ladungszustandes untersucht werden. Speziell werden experimentelle Absorptionsspektren reiner und gemischter Gold-Silber-Tetramere  $\text{Ag}_N\text{Au}_M^+$  ( $N + M = 4$ ) im Einklang mit quantenchemischen Berechnungen gedeutet, wodurch die Cluster charakterisiert werden können. Im Falle der spektroskopisch bereits gut untersuchten reinen Tetramere  $\text{Au}_4^+$  und  $\text{Ag}_4^+$  werden Rhomben als Grundzustandsstrukturen bestätigt, für den  $\text{Au}_4^+$ -Cluster jedoch zusätzlich der Beitrag einer Y-artigen Struktur zum Absorptionsspektrum diskutiert. Die Gasphasenstrukturen der reinen Silbercluster  $\text{Ag}_6^+$ ,  $\text{Ag}_8^+$  und  $\text{Ag}_{10}^+$  können auf ähnliche Weise aufgeklärt werden. Sie zeigen intensive Absorptionssignale in den Experimenten, in Analogie zu den kollektiven Anregungen der Leitungselektronen metallischer Partikel.

Im Vordergrund dieser Studien steht das optische Verhalten der Cluster, das es aufgrund des hohen Informationsgehaltes ermöglicht Bindungsverhältnisse systematisch zu untersuchen, beispielsweise in Bezug auf den relativistischen Unterschied zwischen Gold und Silber. Eine interessante Frage in diesem Zusammenhang ist, inwiefern relativistische Effekte die Wechselwirkung von Gold-Silber-Clustern mit Edelgasatomen beeinflussen. So kann für Argonkomplexe von  $\text{Ag}_N\text{Au}_M^+$ -Clustern ( $N + M = 3-5$ ) gezeigt werden, dass Argonatome stärker an goldreiche Clusterkationen binden als an Silberreiche, woraus die indirekte Bestätigung einer früheren These folgt, die eine relativistisch erhöhte Kovalenz der Gold-Argon-Bindung im  $\text{Au}^+\cdot\text{Ar}$ -Komplex vermutet. Während diese Wechselwirkung über den Grad der Silberdotierung in gemischten Clustern auch in Abhängigkeit von der Größe, des damit verbundenen Spinzustandes und der Zusammensetzung beobachtet wird, stellt sich die Frage, wie das Zusammenspiel aus relativistisch erhöhter Kovalenz und elektrostatischer Wechselwirkung im Detail interpretiert werden kann.

---



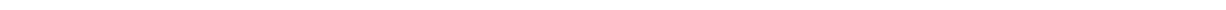


---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Photodissoziationsspektroskopie in Molekularstrahlen</b>	<b>7</b>
2.1	Prinzip der Messung . . . . .	7
2.2	Bedeutung des Absorptionsquerschnittes . . . . .	9
2.3	Experimenteller Aufbau . . . . .	17
2.3.1	Lasersystem . . . . .	17
2.3.2	Molekularstrahlapparatur . . . . .	22
<b>3</b>	<b>Quantenchemische Methoden</b>	<b>27</b>
3.1	Globale Optimierung . . . . .	27
3.2	Simulation von Absorptionsspektren . . . . .	29
3.2.1	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	29
3.2.2	Coupled-Cluster-Theorie . . . . .	36
3.2.3	Vergleich der eingesetzten Methoden . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
<b>5</b>	<b>Resümee und Ausblick</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>

---



---

# 1 Einleitung

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie ist die Grundlage vieler spektroskopischer Verfahren und eine äußerst sensitive Sonde für die Untersuchung der elektronischen und damit eng verbundenen geometrischen Struktur molekularer Systeme. Seit ihren Anfängen im 19. Jahrhundert haben diese Verfahren maßgeblich zu einem besseren Verständnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Atomen, Molekülen und den Festkörpern beigetragen. Insbesondere durch die Entwicklung moderner Lasersysteme ist elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und infraroten Spektralbereich in hoher Intensität und Brillanz zugänglich geworden, was die Weiter- und Neuentwicklung vieler spektroskopischer Methoden für die Untersuchung fundamentaler, molekularer Eigenschaften entscheidend beeinflusst hat.

Ein vielversprechendes Einsatzgebiet moderner spektroskopischer Verfahren ist die Untersuchung von Metall- und Halbleiterclustern, den Agglomeraten einiger weniger bis hin zu vielen tausenden von Atomen oder Molekülen. Als Zwischenstufe zwischen den Atomen und den Festkörpern sind sie ideale Modellsysteme, um größen- und zusammensetzungsabhängige Effekte sowie den Einfluss der Topologie auf die optoelektronischen Eigenschaften zu studieren. Nanoskalige Phänomene können mit ihrer Hilfe auf der atomaren Skala untersucht werden und ermöglichen es den Übergang der zugrunde liegenden Bindungskonzepte, ausgehend von molekularen Systemen bis hin zu den Festkörpern, im Detail zu verstehen.

Cluster können isoliert in der Gasphase untersucht werden,<sup>[1]</sup> oder aber auf Oberflächen präpariert,<sup>[2,3]</sup> beziehungsweise in inerten Matrices immobilisiert werden,<sup>[4]</sup> da sie zur Agglomeration neigen. Molekularstrahlexperimente, in denen die Untersuchungsobjekte wechselwirkungsfrei in einem Überschalldüsenstrahl vorliegen und massenspektrometrisch analysiert werden können, sind daher besonders geeignet, um ihre intrinsischen Eigenschaften zu studieren. Ein breites Spektrum an physikalisch-chemischen Eigenschaften wurde auf diese Weise in Abhängigkeit von der Clustergröße und -zusammensetzung untersucht. Dabei sind insbesondere die optischen Eigenschaften, wie die Lichtabsorption und Fluoreszenz,<sup>[5,6]</sup> aber auch das Verhalten in intensiven, zeitabhängigen Feldern Gegenstand aktueller Forschung.<sup>[7]</sup> Ebenfalls untersucht wurden Bindungsverhältnisse,<sup>[8,9]</sup> katalytische Aktivitäten<sup>[10]</sup> sowie das Verhalten in inhomogenen elektrischen und magnetischen Feldern.<sup>[11,12]</sup> Die wissenschaftliche Motivation dahinter ist stets das bessere Verständnis für die beobachteten Größeneffekte und deren Evolution in der Ausbildung der Eigenschaften makroskopischer Festkörper.

Das Interesse an der Erforschung der Materie in ihrer bislang kleinsten Verarbeitungsform, den Nanopartikeln, hat besonders in den letzten Jahrzehnten einen starken Aufschwung erlebt. Ein historisch sehr prägendes und wissenschaftlich inspirierendes Ereignis in diesem Zusammenhang war Richard P. Feynmans Vortrag von 1959 mit dem Titel: „*There's Plenty of Room at the Bottom*“, in dem er darauf hinwies, dass es viel Spielraum für Variationen auf der Nanometerskala und darunter gibt. Die systematische Untersuchung von Metall- und Halbleiterclustern ist demnach eine ideale Forschungslandschaft, um die Tragweite dieser Aussage zu ergründen.

---

Insbesondere sehr kleine Cluster, bestehend aus einigen wenigen Atomen, weisen diskrete Energieniveaus auf und können nur im Rahmen quantenmechanischer Modelle quantitativ beschrieben werden. Auch wenn elektronische Bandstrukturen mit zunehmender Clustergröße ausgebildet werden, haben Cluster immer noch ein großes Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen, was sie weiterhin von den Festkörpern unterscheidet.<sup>[13]</sup> Kleinere Partikel, aus einigen wenigen Atomen, zeigen demnach ein eher molekulares Verhalten. Ihre elektronischen Eigenschaften können daher anschaulich mit dem Modell des Teilchens im Kasten verstanden werden. Jedes zusätzliche Atom vergrößert die Kastenlänge, wodurch die Energieniveaus zusammenrücken und letztendlich Bänder ausbilden. Durch sukzessives Addieren weiterer Atome vergrößert sich gleichzeitig auch die Anzahl an Valenzelektronen, wodurch sich Schalenprinzipien in Analogie zu den Atomkernen und den Atomen ergeben. Gefüllte Schalen führen zu besonders stabilen Systemen, den sogenannten magischen Clustern.<sup>[14]</sup> Jedes einzelne zusätzliche Atom kann sich deshalb stark auf die beobachteten Eigenschaften der Cluster auswirken, weshalb der Größenzuwachs insbesondere in sehr kleinen Clustern zu einer sprunghaften Änderung der chemischen und physikalischen Eigenschaften führen kann.

Eine solche Größenabhängigkeit, speziell auf die optischen Eigenschaften der Cluster bezogen, kann sehr gut am Beispiel von Natrium verdeutlicht werden. Ausgehend von der bekannten D-Linie des Natriumatoms zeigt das optische Spektrum von  $\text{Na}_3$  molekulare Übergänge mit einer Vibrations- und Rotationsfeinstruktur. Das Absorptionsspektrum von  $\text{Na}_8$  dagegen weist bereits eine einzige sehr intensive kollektive Anregung im sichtbaren Spektralbereich auf. Die hohe Mobilität der Valenzelektronen in solchen metallischen Clustern führt zu diesen sehr intensiven Anregungen, die für kleinere Partikel und Metallcluster als Oberflächenplasmonen bezeichnet werden, da eine Oszillation ihrer Elektronenwolke zu einer schwingenden Oberflächenladung führt.<sup>[15]</sup> Für etwa 10 nm große Na-Partikel in einer Steinsalzmatrix (etwa  $10^6$  Teilchen) wird diese intensive Plasmonenresonanz dann rotverschoben. Die optische Antwort eines etwa 10 nm dicken Na-Filmes dagegen ist vollkommen strukturlos und kann sehr gut mit dem Modell des Freien-Elektronengases beschrieben werden.<sup>[16]</sup>

Freie-Elektronen-Metalle liegen vor, wenn die elektronischen und optischen Eigenschaften im Wesentlichen von den Elektronen des Leitungsbandes bestimmt werden, wie im Falle der erwähnten Alkali- oder zumindest teilweise den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Edelmetallen. Tiefliegende Zustände bilden lokalisierte und schmale Bänder aus, während höherliegende breite Bänder erzeugen, die gegebenenfalls überlappen können. Metallische Zustände werden erreicht, wenn nicht volle Bänder vorliegen, beziehungsweise gefüllte Bänder mit leeren überlappen. Im Vergleich zu solchen *Bulk*-Phänomenen sind die Energieniveaus in kleinen Clustern jedoch stärker separiert und ihr Abstand sagt etwas darüber aus, ob es sich um ein Metall, einen Halbleiter oder um einen Isolator handelt. In metallischen Clustern ist die thermische Energie  $k_B T$  groß gegenüber dem Abstand der Energieniveaus.

Ihre lineare Antwort auf elektromagnetische Felder kann ebenfalls näherungsweise mit dem Modell des Freien-Elektronengases gedeutet werden, in dem der Einfluss elektromagnetischer Strahlung, unter der Annahme einer starken Kopplung zwischen den Leitungselektronen, zu einer kohärenten Reaktion auf die Störung durch das elektromagnetische Feld führt.<sup>[17]</sup> In Alkalimetallen wird das optische Verhalten hauptsächlich durch Übergänge innerhalb des Leitungsbandes kontrolliert, während in anderen Metallen Interbandübergänge von tieferliegenden

---

Bändern in das Leitungsband oder aus diesem heraus in höherliegende Bänder ebenfalls eine Rolle spielen können. Speziell Gold und Silber sind monovalente Metalle, die sowohl kollektive Anregungen als auch Interbandübergänge aufweisen, wodurch eine theoretische Beschreibung ihres optischen Verhaltens erheblich erschwert wird.<sup>[18]</sup>

Eine aus dem klassischen Modell abgeleitete und bewährte Näherung für die Beschreibung der elektronischen Struktur metallischer Cluster ist das sogenannte *Jellium*-Modell,<sup>[19]</sup> eine quantenmechanische Näherung wechselwirkender Elektronen, die sich in einer homogenen, positiven Ladungsverteilung bewegen, die von den Ionenrümpfen (dem sogenannten *jellium*) verursacht wird. In kleinen Metallclustern können zwar prinzipiell ähnliche Effekte wie in metallischen Partikeln auftreten, jedoch sind die Leitungselektronen metallischer Partikel im Wesentlichen im Inneren der Partikel lokalisiert, während in kleinen Clustern ein wesentlicher Anteil dieser an der Oberfläche liegt und das Ionengerüst teilweise überragt (*spill-out*). Dies führt effektiv zu einer Vergrößerung des Clusterradius und dadurch zu erhöhten Polarisierbarkeiten im Vergleich mit Vorhersagen klassischer Modelle.<sup>[15]</sup> Mit dem *Jellium*-Modell lassen sich schließlich die experimentell beobachteten Polarisierbarkeiten kleiner Metallcluster deuten.

Bei der Betrachtung metallischer Cluster sind insbesondere Mischsysteme von großem Interesse. Die sogenannten Nanolegierungen stellen eine eigene Klasse von Clustern dar und haben in der Vergangenheit zunehmend an Bedeutung gewonnen.<sup>[20]</sup> Neben einer Variation der Größe und der Form, bietet die Zusammensetzung und deren Verteilung innerhalb eines Clusters (z.B. Kern-Schale- oder Janus-Partikel) zusätzliche Freiheitsgrade, um die vielfältigen Eigenschaften der Cluster maßschneidern zu können. In diesem Zusammenhang wird den Gold-Silber-Nanolegierungen besonders viel Aufmerksamkeit gewidmet, speziell aufgrund der charakteristischen Plasmonenresonanz von Silberpartikeln, die durch den Grad der Golddotierung kontrolliert werden kann. Dies ermöglichte den Einsatz dieser Systeme in einer Vielfalt moderner Anwendungen wie beispielsweise in der medizinischen Diagnostik,<sup>[21]</sup> in der Sensorik<sup>[22]</sup> und der Katalyse.<sup>[23]</sup> Aufgrund zahlreicher Permutationsisomere eines Strukturmotivs bei gegebener Zusammensetzung (Homotope), ist die theoretische Beschreibung der Mischcluster jedoch komplizierter als die der reinen Systeme. Für eine gegebene Anzahl an Atomen  $N = N_A + N_B$ , mit fester Zusammensetzung  $A_{N_A}B_{N_B}$ , existieren  $N = N! / (N_A! (N - N_B)!)$  Homotope innerhalb eines einzigen Strukturmotivs.<sup>[24,25]</sup> Für einen kleinen  $\text{Ag}_2\text{Au}_2$ -Cluster sind das 6 Isomere, wobei die Anzahl symmetrieäquivalenter Permutationen berücksichtigt werden muss. Für einen zehnatomigen  $\text{Ag}_5\text{Au}_5$ -Cluster ergeben sich bereits 252 Homotope innerhalb eines einzigen Strukturmotivs, was einer enorm schnellen Steigerung der Komplexität der Potentialhyperfläche (engl.: *potential energy surface*; kurz: PES) mit zunehmender Anzahl an Atomen entspricht. Diese Vielfalt macht sich insbesondere bei der Struktursuche bemerkbar und erfordert aufwendige theoretische und experimentelle Verfahren in der Strukturaufklärung.<sup>[26]</sup>

Aus experimenteller Sicht stehen für die Aufklärung der geometrischen Struktur von Clustern zahlreiche Methoden zur Verfügung, die verschiedene chemische und physikalische Effekte ausnutzen, in der Regel aber auf der Untersuchung elektronischer Grundzustände basieren. Beispielsweise kann der Stark-Effekt in Molekularstrahlablenkexperimenten ausgenutzt werden, um in Kombination mit genetischen Algorithmen und quantenchemischen Methoden geometrische Strukturen aufzuklären.<sup>[27,28]</sup> Das Analogon in magnetischen Stern-Gerlach-Ablenkexperimenten ist darüber hinaus in der Lage zwischen Spinzuständen der betrachteten

---

Cluster zu diskriminieren, um deren Einfluss auf die Topologie der Grundzustände zu diskutieren.<sup>[29,30]</sup> Ein weiteres wichtiges Verfahren, das sich in der Strukturaufklärung reiner und gemischter Cluster sehr etabliert hat, ist die Messung von Driftmobilitäten in Molekularstrahlen kombiniert mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT).<sup>[31–34]</sup> Besonders hervorzuheben ist zudem die Elektronenbeugung an geladenen Clustern in Paul-Fallen, die in Kombination mit genetischen Algorithmen und der DFT ein effizientes Werkzeug in der Strukturaufklärung darstellt.<sup>[35–37]</sup> Ebenfalls sehr etabliert hat sich die Fern-Infrarot-Multiphotonendissoziationspektroskopie (FIR-MPD),<sup>[38,39]</sup> die es in Kombination mit der DFT gestattet sowohl geometrische Strukturen aufzuklären als auch die chemische Umgebung von Clustern in Edalgaskomplexen und im Detail die Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkung zu untersuchen.<sup>[40,41]</sup> Die FIR-MPD-Spektroskopie ist jedoch mit einem sehr hohen experimentellen Aufwand verbunden, da Vibrationsfrequenzen von Metallclustern typischerweise unterhalb von  $1000\text{ cm}^{-1}$  liegen und den Einsatz von Freie-Elektronen-Lasern erfordern.

Im Vergleich mit diesen Methoden weist die optische Spektroskopie eine besonders hohe Sensitivität bezüglich der Topologie und der damit verbundenen elektronischen Struktur beziehungsweise der Spinzustände eines Clusters auf. Die Absorptionsspektren haben einen hohen Informationsgehalt, weshalb die optische Spektroskopie ebenfalls in zahlreichen Studien eingesetzt wurde, um Aufschluss über experimentell vorliegende Strukturen zu geben.<sup>[42,43]</sup> Dabei spielt insbesondere die Photodissoziationspektroskopie in Kombination mit der zeitabhängigen DFT (engl.: *time-dependent-DFT*; kurz: TDDFT) eine entscheidende Rolle, die vor allem in der Untersuchung von Gold- und Silberclustern erfolgreich eingesetzt wurde.<sup>[44–47]</sup> Dieses Verfahren erfordert neben dem hohen experimentellen Aufwand auch eine komplizierte theoretische Analyse, da zusätzlich zu der theoretischen Beschreibung der elektronischen Grundzustände auch angeregte Zustände mit beispielsweise der TDDFT oder wellenfunktionsbasierten Verfahren, wie der EOM-CCSD-Methode (engl.: *equation-of-motion coupled cluster singles and doubles*), berücksichtigt werden müssen.<sup>[44,48]</sup> Oftmals sind diese Verfahren jedoch zu aufwendig, um mit ihrer Hilfe zuverlässig und effizient Strukturen in Molekularstrahlen aufzuklären zu können. Hinzu kommt der große Aufwand der betrieben werden muss, um mögliche Strukturkandidaten für die Simulation optischer Absorptionsspektren zu erzeugen. Für kleine Cluster mit einigen wenigen Atomen ist es zwar prinzipiell denkbar Strukturkandidaten nach chemischer Intuition und dem Wissen über ihr Verhalten im Festkörper zu erraten, für Nanolegierungen beziehungsweise größeren Systemen mit vielen Atomen wird dies jedoch praktisch unmöglich und die Verwendung eines Suchalgorithmus wird unerlässlich.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verfahren der Photodissoziationspektroskopie in Kombination mit zeitabhängiger Quantenchemie systematisch ausgenutzt, um einen tiefen Einblick in die geometrische und elektronische Struktur legierter Edelmetallcluster zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde ein kollineares Molekularstrahl-Laserspektroskopieexperiment aufgebaut, das in der Strukturaufklärung verschiedener Clustersysteme eingesetzt werden kann. Bei den untersuchten Objekten handelt es sich sowohl um gemischte Gold-Silber-,<sup>[49]</sup> als auch reine Gold- und Silberclusterkationen.<sup>[50–52]</sup> Das Herzstück des Experimentes ist ein durchstimmbares Lasersystem, das basierend auf optisch nichtlinearen Effekten und speziell der optisch parametrischen Oszillation den sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich abdeckt. Mit Hilfe dieses Experimentes können Absorptionsspektren isolierter Cluster aufgezeichnet werden, jedoch ohne

---

dabei die Lichtabsorption direkt zu messen. Die Photodissoziation der Cluster nach Eintreten der Lichtabsorption wird mit der Photonenabsorption korreliert, woraus Absorptionsspektren konstruiert werden können. Durch einen Vergleich dieser Absorptionsspektren mit quantenchemischen Simulationen des optischen Verhaltens verschiedener Strukturkandidaten, ist es schließlich möglich die Strukturen der experimentell untersuchten Cluster aufzuklären.<sup>[50]</sup>

Zunächst müssen jedoch geeignete Strukturkandidaten generiert werden, was in dieser Arbeit durch den Einsatz eines genetischen Algorithmus (GA) realisiert wird. Die resultierenden Geometrien aus einer GA-Struktursuche werden im Weiteren auf DFT basierend lokal auf der PES optimiert, um anschließend in der Berechnung von Absorptionsspektren, beispielsweise unter Verwendung der TDDFT, eingesetzt zu werden. Dabei stellt sich heraus, dass es für die hier untersuchten reinen und gemischten Gold-Silber-Clusterkationen nicht genügt konventionelle Austausch-Korrelations-Funktionale in der TDDFT einzusetzen, sondern dass langreichweitenkorrigierte (engl.: *long-range corrected*; kurz: LC) Funktionale für eine angemessene Beschreibung ihres optischen Verhaltens notwendig sind.<sup>[53–55]</sup> Bei diesen handelt es sich um eine bestimmte Klasse von Hybrid-Funktionalen, die es mit Hilfe einer geeigneten, reichweitenabhängigen Kombination aus Hartree-Fock-Austausch und DFT ermöglichen eine erhebliche Verbesserung in der Vorhersage experimenteller Absorptionsspektren zu erzielen.<sup>[56–58]</sup> Dadurch wird die Übereinstimmung von experimentell gemessenen mit simulierten Absorptionsspektren erhöht, was eine Aufklärung von Clusterstrukturen effizient ermöglicht. Zusätzlich wird in dieser Arbeit die wesentlich aufwendigere, wellenfunktionsbasierte EOM-CCSD-Methode für die Simulation von Absorptionsspektren eingesetzt. Sie zeigt für die hier untersuchten Systeme eine sehr gute Übereinstimmung mit der LC-TDDFT und dient als zusätzliche Referenz, um den Einsatz dieser mit einer prinzipiell genaueren Methode rechtfertigen zu können. Um diese sehr zeitintensiven theoretischen Verfahren zukünftig effizienter und vor allem auch auf größere Cluster anwendbar machen zu können, wurde zudem ein neuartiger, parallelisierter genetischer Algorithmus entwickelt. Dieser Suchalgorithmus arbeitet in einem generationsfreien *pool*-Modus, der aufgrund einer besseren Ausnutzung verfügbarer Rechenkapazitäten zu einer höheren Effizienz bei der Struktursuche führt und somit die globale Optimierung wesentlich größerer und komplexerer Systeme als bisher ermöglichen kann.<sup>[59]</sup>

Darüber hinaus werden die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden und das umfassende Verständnis für Gold-Silber-Cluster, speziell in Bezug auf die zahlreichen quantenchemischen Berechnungen, in der quantitativen Deutung von FIR-MPD-Experimenten an Argonkomplexen kationischer Gold-Silber-Cluster eingesetzt. Es kann gezeigt werden, dass Argonatome stärker an goldreiche Clusterkationen binden und dabei ihr Vibrationsverhalten beeinflussen, als es bei silberreichen Clustern der Fall ist. Dies legt den Schluss nahe, dass die Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkung nicht von rein elektrostatischer Natur sein kann und dagegen kompliziertere Bindungsverhältnisse mit kovalenten Anteilen in der Gold-Argon-Bindung vorliegen müssen, die auf den Einfluss relativistischer Effekte zurückzuführen sind.<sup>[60,61]</sup>

Im Folgenden soll zunächst näher auf die Photodissoziationsspektroskopie im Allgemeinen eingegangen und dabei der experimentelle Aufbau dieser Arbeit beschrieben werden. Wie schließlich gezeigt werden kann, wird die Kombination aus Experiment und Theorie es letztendlich ermöglichen sowohl elektronische als auch geometrische Strukturinformationen über die experimentell untersuchten Clustersysteme zu gewinnen.





---

## 2 Photodissoziationsspektroskopie in Molekularstrahlen

---

### 2.1 Prinzip der Messung

---

Das hier vorgestellte Experiment setzt sich prinzipiell aus zwei unabhängigen Teilen zusammen, einem durchstimmbaren Lasersystem und einer Molekularstrahlapparatur mit Laserverdampfungsquelle. Das Lasersystem basiert auf der optisch parametrischen Oszillation, die ausgehend von einem gepulsten ns-Nd:YAG-Laser durch computergesteuerte, nichtlineare optische Bauteile in der Lage ist den gesamten UV-VIS-Spektralbereich abzudecken. Bei der Molekularstrahlapparatur handelt es sich um ein differentiell gepumptes Hochvakuumsystem, in dem Metall- und Halbleitercluster durch Laserablation eines Materialstabes erzeugt und in Kombination mit einem Flugzeitmassenspektrometer detektiert werden können. Das Zusammenspiel dieser Bestandteile ermöglicht es kleinste Metallcluster isoliert in Überschalldüsenstrahlen wellenlängenabhängig zu bestrahlen und dabei ihre optische Antwort massenspektrometrisch zu verfolgen. Vervollständigt werden die Untersuchungen durch quantenchemische Vorhersagen über die elektronischen Eigenschaften der Grund- und angeregten Zustände der betrachteten Systeme, worauf näher in Kapitel 3 eingegangen werden soll.

Aufgrund sehr geringer Teilchenzahldichten in gepulsten Molekularstrahlen ist es praktisch unmöglich eine „wahre“ Lichtabsorption zu detektieren. Die im Molekularstrahl wechselwirkungsfreien Cluster haben jedoch, im Gegensatz zu Atomen und Molekülen in Festkörpern, Flüssigkeiten oder anderen dichten Medien, keine chemische Umgebung. Das Fehlen einer chemischen Umgebung und dem damit einhergehenden Mangel an Relaxationsmöglichkeiten führt zu einer starken Aufheizung der Cluster nach eintretender Lichtabsorption.<sup>[62]</sup> Die aufgenommene Photonenenergie verursacht somit eine Dissoziation der Cluster, wobei im einfachsten Fall ein einzelnes Atom abgedampft wird.<sup>[63]</sup> Diese sogenannte Photodissoziation kann massenspektrometrisch sehr gut verfolgt werden und ermöglicht die Aufnahme von Absorptionsspektren, in denen optische Übergänge indirekt über Dissoziationskanäle detektiert werden.<sup>[44,64,65]</sup>

Absorbiert ein  $N$ -atomiger Cluster ein Photon aus dem UV-VIS-Spektralbereich, so wird die absorbierte Energie auf die  $3N - 6$  Schwingungsfreiheitsgrade umverteilt. Diese Energieumverteilung führt, beispielsweise nach der Absorption eines „grünen“ Photons mit einer Wellenlänge von 500 nm (ca. 2.5 eV), zu einer thermischen Aufheizung des Clusters. Für einen vieratomigen Cluster entspricht das einer Temperatur von etwa 4000 K pro Schwingungsfreiheitsgrad. Folglich führt die Absorption eines solchen Photons, bei Abwesenheit nichtdissoziativer Relaxationskanäle, selbst bei einer Gleichverteilung der überschüssigen Energie letztendlich zu einer Fragmentierung. Die entstehenden Fragmente werden isotrop in alle Raumrichtungen abgestrahlt und können mit einer kleinen Blende aus dem Molekularstrahl separiert werden, was eine Verarmung (engl.: *depletion*) des detektierten Massensignals zur Folge hat. Unter der Annahme, dass jede

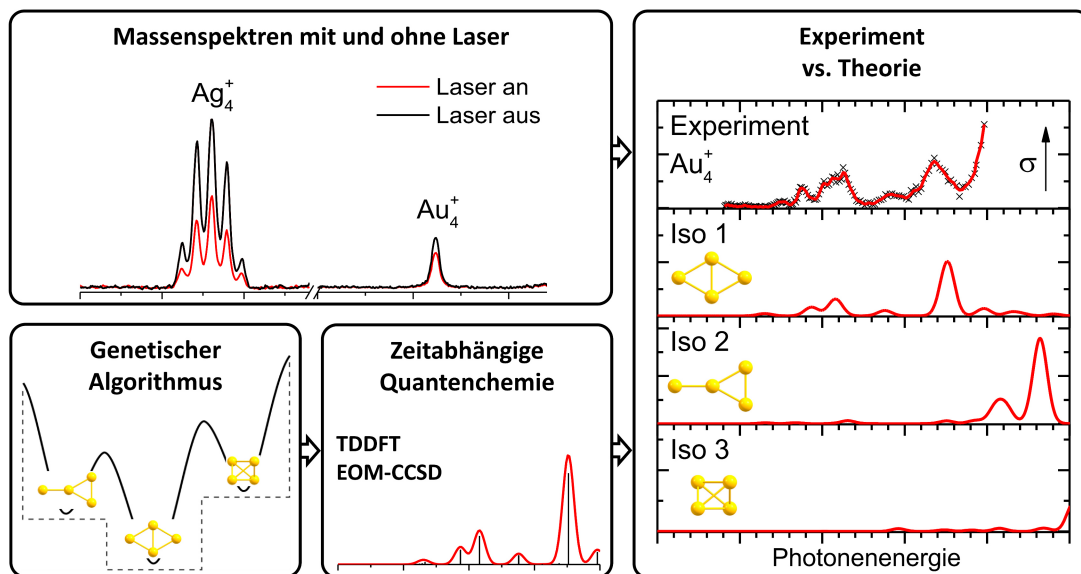
---

Photonenabsorption zu einer Dissoziation der Cluster führt und keine Multiphotonen-Prozesse stattfinden, lässt sich dieser Vorgang durch ein modifiziertes Lambert-Beer-Gesetz

$$\frac{I}{I_0} = (1 - \alpha) + \alpha e^{-(\sigma\phi)} \quad (2.1)$$

beschreiben.<sup>[65]</sup> Hierbei entsprechen  $I$  und  $I_0$  der Signalintensität einer Clusterspezies mit und ohne Dissoziationslaserstrahlung, bei einer gegebenen Photonenenergie. Der Parameter  $\alpha$  berücksichtigt eine nicht perfekte örtliche und zeitliche Überlappung des Clusterstrahls mit der Laserstrahlung. Dieser kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen und überführt Gleichung 2.1 für  $\alpha=1$  somit in das bekannte Lambert-Beer-Gesetz. Die Größe  $\sigma$  entspricht dem Absorptionsquerschnitt, der als Maß für die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons interpretiert werden kann, ausgedrückt als effektive Trefferfläche, worauf im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen wird. Die Photonenfluenz  $\phi$  stellt den integralen Photonenfluss über die Pulsdauer des Laserpulses pro Einheitsfläche dar und gibt Auskunft über die Intensität der Strahlung. Die Cluster im Molekularstrahl bewegen sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 1000 m/s. Auf der Zeitskala des kurzen Laserpulses, mit einer Pulsdauer von etwa 7 ns, ist ihre Bewegung demnach vernachlässigbar, weshalb alle Photonen innerhalb des Laserpulses mit ihrer gesamten Flächendichte, der Fluenz  $\phi$ , auf die Cluster wirken. Eine Messung der Signalintensitäten mit und ohne Dissoziationslaserstrahlung ermöglicht es somit Absorptionsspektren zu konstruieren, wenn  $\sigma$  in Abhängigkeit von der Photonenenergie dargestellt wird.

Ein Überblick über das gesamte Verfahren ist in Abbildung 2.1 am Beispiel des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters gezeigt. Aus integrierten Massensignalen der untersuchten Cluster, mit und ohne Laserstrahlung, werden Absorptionsspektren über das modifizierte Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 2.1) berechnet. Um im nächsten Schritt Absorptionsspektren für einen Vergleich mit diesen Experimenten zu simulieren, bedarf es zunächst möglicher Strukturkandidaten, deren Suche allerdings keine triviale Angelegenheit darstellt. Eine globale Optimierung der betrachteten Systeme liefert geeignete Geometrien, die in der Simulation von Absorptionsspektren eingesetzt werden können. Dazu wird die PES eines Clusters mit einem genetischen Algorithmus auf mögliche Strukturisomere abgesucht. Dieser kann für die energetische Evaluation der jeweiligen Spezies prinzipiell auf jedes beliebige quantenchemische Verfahren zurückgreifen. Es ist aber ebenfalls möglich empirische Potentiale einzusetzen,<sup>[59]</sup> wie beispielsweise das Gupta-Potential.<sup>[66]</sup> Der genetische Algorithmus erzeugt zunächst Atomkoordinaten möglicher Strukturen eines jeweiligen Clusters und übergibt diese an ein Quantenchemieprogramm, das eine lokale Optimierung der Geometrien auf dem gewünschten Theorielevel durchführt. Die auf diese Weise erzeugten Strukturkandidaten werden im nächsten Schritt in der Berechnung von Absorptionsspektren mit Methoden der zeitabhängigen Quantenchemie eingesetzt. Die Simulationen liefern Linienspektren, aufgetragen als Oszillatorenstärken  $f$  (als Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs) in Abhängigkeit von den Übergangsenergien, die mit Gaußfunktionen variabler Halbwertsbreite gefaltet und an die experimentellen Absorptionsspektren angepasst werden können. Das im Rahmen dieser Arbeit überwiegend eingesetzte Verfahren ist die LC-TDDFT-, aktuell jedoch ebenfalls die EOM-CCSD-Methode, worauf in Kapitel 3 näher eingegangen werden soll.



**Abbildung 2.1:** Prinzip des experimentellen und theoretischen Verfahrens. Aus Massenspektren mit und ohne Bestrahlung (beispielhaft für den  $\text{Ag}_4^+$ - und den  $\text{Au}_4^+$ -Cluster gezeigt) werden Absorptionsspektren konstruiert. Eine globale Optimierung liefert mögliche Strukturkandidaten, für die jeweils Absorptionsspektren simuliert werden. Das im Experiment vorliegende Grundzustandsisomer kann schließlich durch einen Vergleich dieser Simulationen mit den experimentellen Absorptionsspektren bestimmt werden, was am Beispiel des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters verdeutlicht wird.

Mit dem hier vorgestellten Verfahren ist es demnach möglich geometrische Strukturen von Clustern anhand eines Vergleiches zwischen Experiment und Theorie aufzuklären. Die Kenntnis dieser Strukturen und das Wissen darüber eine geeignete theoretische Methode gefunden zu haben, führt darüber hinaus zu noch tieferen Einblicken in die zugrundeliegende elektronische Struktur der betrachteten Systeme. Damit diese allgemeine Vorgehensweise jedoch begründet werden kann, soll zunächst die Bedeutung des Absorptionsquerschnittes für das Experiment näher erläutert werden, um anschließend die experimentellen Details diskutieren zu können.

## 2.2 Bedeutung des Absorptionsquerschnittes

Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\omega)$  als experimentelle Messgröße ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit Photonen mit einer Frequenz  $\omega$  zu absorbieren. Im Folgenden soll kurz skizziert werden, wie dieser sowohl quantenmechanisch als auch klassisch interpretiert werden kann, um im Anschluss die Relaxationsmöglichkeiten eines angeregten Zustandes zu diskutieren, von denen die Photodissoziation für das hier vorgestellte Experiment entscheidend ist.

Um einen quantenmechanischen Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\omega)$  zu erhalten, kann ausgehend von der zeitabhängigen Schrödingergleichung eine zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung durchgeführt werden.<sup>[67–69]</sup> Elektromagnetische Strahlung der Form  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})$  wird zum Zeitpunkt  $t=0$  eingeschaltet und wirkt als Störung, die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen  $|j\rangle$  eines Clusters induziert. Dabei beschreibt  $\mathbf{E}_0$  die Amplitude der Strahlung, die sich in Richtung des Wellenvektors  $\mathbf{k}$  ausbreitet. Unter Ver-

nachlässigung von Multipoltermen in der Dipolnäherung  $\cos(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r}) \approx \cos(\omega t)$ , aufgrund der viel größeren Wellenlänge der optischen Strahlung im Vergleich zur Ausdehnung des Clusters ( $\mathbf{k}\mathbf{r} \ll \omega t$ ), folgt für den Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1(t) \quad \text{mit} \quad \hat{H}^1(t) = \hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}_0 \cos(\omega t), \quad (2.2)$$

wobei  $\hat{H}^0$  den Hamiltonoperator des ungestörten Systems und  $\hat{\boldsymbol{\mu}}$  den elektrischen Dipoloperator darstellt. Als Lösungsansatz für die zeitabhängige Schrödingergleichung  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$  wird eine Wellenfunktion der Form

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |j\rangle e^{-iE_j t/\hbar} \quad (2.3)$$

angesetzt, mit den stationären Zuständen  $|j\rangle$  des Systems und zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten  $c_j = c_j(t)$ . Der Exponentialfaktor beschreibt die zeitliche Entwicklung des Zustandes mit der Energie  $E_j$ . Einsetzen von Gleichung 2.3 in die zeitabhängige Schrödingergleichung und Multiplikation mit einem beliebigen finalen Zustandsvektor  $\langle f|$  liefert

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_f(t) = \sum_j c_j \langle f | \hat{H}^1 | j \rangle e^{i\omega_{fj} t} \quad \text{mit} \quad \omega_{fj} = (E_f - E_j)/\hbar \quad (2.4)$$

$$= \sum_j c_j \mu_{fj} E_0 \cos(\omega t) e^{i\omega_{fj} t}, \quad (2.5)$$

mit den Übergangsdipolmatrixelementen  $\mu_{fj} = \langle f | \mathbf{e}\hat{\boldsymbol{\mu}} | j \rangle$ , worin  $\mathbf{e}$  den Einheitsvektor in Feldstärkerichtung angibt. Unter der Annahme einer schwachen Kopplung, d.h. einer kleinen Störung  $\mu_{fj} E_0 \ll E_f - E_j$ , wodurch die Koeffizienten  $c_j$  kaum beeinflusst werden und unter der Bedingung, dass vor Einschalten der Störung nur der Grundzustand  $|i\rangle$  besetzt ist, d.h.  $c_i = 1$  und  $c_{j \neq i}(t = 0) = 0$ , ergibt sich Gleichung 2.5 zu

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_f(t) = \mu_{fi} E_0 \cos(\omega t) e^{i\omega_{fi} t}. \quad (2.6)$$

Eine Integration dieser Gleichung liefert den zeitabhängigen Koeffizienten  $c_f(t)$  eines beliebigen finalen Zustandes  $|f\rangle$  für einen Übergang aus dem Grundzustand  $|i\rangle$

$$c_f(t) = \frac{\mu_{fi} E_0}{2\hbar} \left( \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} + \omega)t}}{\omega_{fi} + \omega} - \frac{1 - e^{i(\omega_{fi} - \omega)t}}{\omega_{fi} - \omega} \right). \quad (2.7)$$

Der erste Term in Gleichung 2.7 kann jedoch vernachlässigt werden, da die Funktion  $e^{i(\omega_{fi}+\omega)t}$  viel schneller oszilliert als  $e^{i(\omega_{fi}-\omega)t}$  und bei der Integration von Gleichung 2.6 keinen signifikanten Beitrag leistet (Drehwellennäherung). Daraus resultiert nach gegebener Umformung die zeitabhängige Wahrscheinlichkeit eines  $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$  Übergangs

$$P_{fi}(t) = |c_f(t)|^2 = \Omega_R^2 \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad \text{mit} \quad \Omega_R = \frac{\mu_{fi}E_0}{\hbar}. \quad (2.8)$$

Während das elektrische Feld das Molekül antreibt, ist es nur der resonante Übergang  $\omega \approx \omega_{fi}$ , der einen signifikanten Einfluss auf die Besetzungszahlen hat. Daher kann unter Zuhilfenahme einer geeigneten Darstellung der Dirac-Deltafunktion

$$\delta(\omega_{fi} - \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2[(\omega_{fi} - \omega)t/2]}{(\omega_{fi} - \omega)^2 t/2} \quad (2.9)$$

die Wahrscheinlichkeit  $P_{fi}(t)$  erhalten werden, die linear von der Zeit abhängt. Die Übergangsrates  $k_{fi}$  ergibt sich daraus zu

$$k_{fi} = \frac{d}{dt} P_{fi}(t) = \frac{\pi}{2} \Omega_R^2 \delta(\omega_{fi} - \omega). \quad (2.10)$$

Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die Störung klein und von langer Zeitdauer sein muss, damit das betrachtete Molekül diese als periodische Störung wahrnehmen kann. Breitet sich die Strahlung in  $z$ -Richtung aus und durchläuft ein Volumen  $V$ , in dem Cluster mit der Teilchendichte  $\rho = N/V$  vorhanden sind, nimmt die Strahlungsenergie  $S$  beim Durchgang durch die Probe mit der Fläche  $A$  ab. Im Zusammenhang mit der Änderung der Energiedichte  $dW$  resultiert

$$dS = Adz dW = -A \frac{N}{V} \hbar \omega_{fi} k_{fi} dz dt. \quad (2.11)$$

Als Folge des  $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$  Übergangs und der damit verbundenen Lichtabsorption resultiert eine Abschwächung der Strahlungsleistung, was mit einem negativen Vorzeichen zum Ausdruck gebracht wird. Durch Einsetzen von Gleichung 2.10 in Gleichung 2.11 ergibt sich eine Beziehung für die zeitliche Änderung der Energiedichte

$$\frac{d}{dt} W = -\omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) \frac{\pi N W}{\epsilon_0 \hbar V} |\mu_{fi}|^2, \quad (2.12)$$

wobei die Definition von  $\Omega_R$  aus Gleichung 2.8 und die Beziehung  $E_0^2 = 2W/\varepsilon_0$  verwendet werden, mit der Dielektrizitätskonstanten des Vakuums  $\varepsilon_0$ . Diese zeitliche Veränderung der Energiedichte kann über die Intensität  $I = cW$  mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und folglich über  $dW/dt = dI/dz$  mit der örtlichen Intensitätsabnahme zu

$$\frac{d}{dz}I = -\rho\sigma(\omega)I \quad (2.13)$$

verknüpft werden.<sup>[68]</sup> Eine Integration von Gleichung 2.13 liefert schließlich das Lambert-Beer-Gesetz  $I = I_0 e^{-\sigma\rho z}$ , in dem der Absorptionsquerschnitt enthalten ist. Daraus folgt für den Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{\hbar\varepsilon_0 c} \omega_{fi} \delta(\omega_{fi} - \omega) |\langle f | \mathbf{e}\boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2. \quad (2.14)$$

Somit kann ein Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt eines gegebenen Übergangs aus dieser zeitabhängigen Störungsrechnung erhalten werden. Der gesamte Absorptionsquerschnitt setzt sich aus zahlreichen Absorptionslinien zusammen, deren Amplituden über Gleichung 2.14 berechnet werden können. Diese haben die Einheit einer Fläche und verbinden das Absorptionsspektrum mit den zugehörigen Übergangsdipolmatrixelementen. Hierbei wurde eine monochromatische Bestrahlung von unendlicher Zeitdauer angenommen, was zwar nicht einer realen Bedingung entspricht, aber in vielen Fällen bereits eine gute Näherung darstellt. Zudem wurden die Unschärfe der Energieniveaus sowie Kollisionen und thermische Effekte vernachlässigt, die alle zu einer Verbreiterung der Absorptionslinien führen. In der Regel wird die größte Linienverbreiterung allerdings durch die Photodissoziation selbst verursacht, die alle hier genannten Linienverbreiterungen übertreffen kann.<sup>[62,68]</sup>

Ein Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt kann ebenfalls klassisch abgeleitet werden, mit Hilfe des sogenannten Lorentzoszillators.<sup>[16]</sup> In diesem Modell wird ein Elektron mit der Ladung  $q$  und der Masse  $m$ , das sich in einem eindimensionalen harmonischen Potential mit der Eigenfrequenz  $\omega_0$  befindet, durch ein äußeres elektrisches Wechselfeld  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  angetrieben. Zusätzlich soll eine Dämpfung mit der Dämpfungskonstanten  $\gamma$  vorhanden sein, um die Energie-dissipation des resultierenden schwingenden Dipols in dem Modell zu berücksichtigen. Daraus ergibt sich die folgende Bewegungsgleichung

$$q\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} = m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{x} + m\gamma \frac{d}{dt} \mathbf{x} + m\omega_0^2 \mathbf{x}, \quad (2.15)$$

die mit einem Exponentialansatz  $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$  gelöst werden kann, woraus für die Amplitude

$$\mathbf{x}_0 = \frac{q}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}_0 \quad (2.16)$$

resultiert. Über die Definition des Dipolmomentes  $\boldsymbol{\mu}(t) = q\mathbf{x}(t)$  und dessen Zusammenhanges mit der Polarisierbarkeit in  $\boldsymbol{\mu}(t) = \boldsymbol{\alpha}\mathbf{E}(t)$  folgt

$$\boldsymbol{\alpha}(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad \text{bzw.} \quad \frac{q^2}{m} \sum_j \frac{f_{j0}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}. \quad (2.17)$$

Der zweite Ausdruck soll veranschaulichen, dass die verschiedenen Resonanzfrequenzen eines realen Systems gewichtet in die Berechnung der Polarisierbarkeit eingehen, wobei die Oszillatorenstärken  $f_{j0}$  die Gewichtungsfaktoren darstellen. Diese klassisch abgeleitete Polarisierbarkeit ist eine imaginäre Funktion von  $\omega$ , deren Imaginärteil mit dem Absorptionsquerschnitt

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{\varepsilon_0 c} \Im \{ \boldsymbol{\alpha}(\omega) \} \quad (2.18)$$

verknüpft ist.<sup>[15]</sup> Die darin enthaltenen Oszillatorenstärken können quantenmechanisch, für einen  $|f\rangle \leftarrow |i\rangle$  Übergang, mit dem Betragsquadrat des zugehörigen Übergangsdipolmatrixelementes über

$$f_{fi} = \frac{2m\omega_{fi}}{\hbar e^2} |\langle f | \mathbf{e}\boldsymbol{\mu} | i \rangle|^2 \quad (2.19)$$

in Verbindung gebracht werden und sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit beziehungsweise der Intensität eines Übergangs. Auf diese Weise kann das klassische Ergebnis mit der zeitabhängigen Störungsrechnung verbunden werden, sodass darüber Oszillatorenstärken mit Absorptionsquerschnitten verglichen werden dürfen. Die Verwendung eines harmonischen Potentials in der klassischen Beschreibung ist quantenmechanisch gleichbedeutend mit der Annahme einer kleinen Störung, beziehungsweise einer schwachen Kopplung, da ein realer Oszillator nur im Falle kleiner Auslenkungen mit einem harmonischen Potential beschrieben werden kann. Die Dämpfung  $\gamma$  kann dabei nur indirekt quantenmechanisch im Sinne einer endlichen Lebensdauer und somit einer Linienverbreiterung interpretiert werden.<sup>[70]</sup>

Dieses einfache, klassische Modell ist auch in der Lage einen metallischen Festkörper näherungsweise zu beschreiben, indem das harmonische Potential in Gleichung 2.15 vernachlässigt wird. Dies führt zum sogenannten Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell<sup>[71]</sup> und ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Elektronen dem elektrischen Feld ohne Rückstellkraft folgen ( $\omega_0 \approx 0$ ), also quasi-frei beweglich sind. Dass sie mit den verbleibenden Atomrümpfen wechselwirken, wird in einer effektiven Masse  $m^*$  zum Ausdruck gebracht.<sup>[72]</sup> Mit  $q = -e$  folgt für die Amplitude

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \mathbf{E}(t), \quad (2.20)$$

woraus über die Polarisation der Leitungselektronen  $\mathbf{P} = -e\mathbf{x}n$ , mit der Elektronendichte  $n$  als Anzahl an Elektronen pro Volumen, für die Suszeptibilität  $\chi$  der Leitungselektronen

$$\chi = \frac{\mathbf{P}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} = -\frac{e^2 n}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.21)$$

resultiert. Die dielektrische Funktion der Leitungselektronen  $\varepsilon = 1 + \chi$  ist somit eine komplexe Funktion der Form

$$\varepsilon = 1 - \frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.22)$$

die unter einer Vernachlässigung der Dämpfung ( $\omega \gg \gamma$ ) eine Nullstelle bei der sogenannten Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\varepsilon_0 m^*}} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.23)$$

besitzt und eine kollektive Schwingung aller Leitungselektronen beschreibt. Wird die Plasmafrequenz überschritten (gewöhnlich im UV-Bereich), werden Metalle durchlässig für elektromagnetische Wellen, während Frequenzen unterhalb von  $\omega_p$  reflektiert werden. Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, die die Polarisation und Energiedissipation beschreiben, sind über die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft.<sup>[15,67]</sup> Die Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega)$  entspricht somit dem Ausdruck in Gleichung 2.17, jedoch unter Berücksichtigung von  $\omega_0 \approx 0$ . Der Absorptionsquerschnitt ist wiederum mit dem Imaginärteil dieser Polarisierbarkeit verknüpft (Gleichung 2.18). In diesem sehr einfachen, klassischen Modell wurden jedoch Kernelektronen außer Acht gelassen, die nicht am Elektronengas beteiligt sind, obwohl auch diese in Form von Interbandübergängen einen Beitrag zur dielektrischen Funktion leisten können.<sup>[16]</sup>

Es erweist sich als sehr schwierig, die in dieser Arbeit untersuchten Cluster direkt mit den Festkörpern oder den Nanopartikeln zu vergleichen. Ihre Absorptionsspektren zeigen, im Gegensatz zu den intensiven plasmonischen Übergängen entsprechender Nanopartikel, verbreiterte Linienspektren, was Gegenstand zahlreicher gegenwärtiger Studien ist.<sup>[62,73]</sup> Was dabei den Unterschied zwischen Gold- und Silberclustern betrifft, so zeigen größere Silbercluster, mit einigen Hunderten von Atomen, eine plasmonische Resonanz die einer Oszillation der quasi-freien  $s$ - oder  $sp$ -Elektronen entspricht. Gleichzeitig treten jedoch Interbandübergänge aus besetzten  $d$ -Zuständen in unbesetzte Zustände auf. In großen Silberclustern ist die Plasmonenanregung nur



---

schwach mit diesen Interbandübergängen gekoppelt und weist demnach eine hohe Intensität auf. In großen Goldclustern dagegen koppelt die Plasmonenresonanz stark mit den Interbandübergängen und wird dadurch gedämpft.<sup>[74]</sup> Prinzipiell können zwar ähnliche optische Phänomene auch in kleineren Metallclustern beobachtet werden, jedoch ist die Terminologie eines Interbandübergangs in diesen Systemen nicht mehr zulässig. In sehr kleinen Clustern sind noch keine Bänder ausgebildet und ein molekulares Energiespektrum ist zu erwarten.

Nach diesem kurzen Überblick über die physikalische Interpretation des Absorptionsquerschnittes metallischer Cluster wird im Folgenden kurz auf das Schicksal der angeregten Zustände eingegangen. Dabei soll beschrieben werden, welche Dynamik die Lichtabsorption zur Folge hat, da Informationen über die „Folgen“ der Absorption nicht im Absorptionsquerschnitt enthalten sind. Für den Zweck dieser Arbeit genügt es, dass das eingestrahlte Licht von Clustern in einem Molekularstrahl absorbiert und in Rotvibronische- und Translationsenergie konvertiert wird, wodurch letztlich eine Intensitätsabnahme der jeweiligen Cluster im Massenspektrum erfolgt, die über das Lambert-Beer-Gesetz mit dem Absorptionsquerschnitt verknüpft ist. Um jedoch ein genaueres Bild darüber zu erhalten, weshalb die Photodissoziation mit dem Absorptionsquerschnitt korreliert werden kann, muss zunächst die Frage gestellt werden, welche Relaxationsprozesse auftreten können, wenn ein Photon von einem isolierten Cluster absorbiert wird. Denn prinzipiell können neben der hier vorgestellten Photodissoziation auch andere Relaxationskanäle eine Rolle spielen. Denkbar ist eine Relaxation durch die Emission eines Photons (Fluoreszenz), eine Photoionisation oder gar eine nichtdissoziative thermische Relaxation, beziehungsweise Mehrphotonen-Prozesse der genannten Effekte.<sup>[62,68]</sup> Die Fluoreszenz ist für sehr kleine Cluster jedoch unwahrscheinlich,<sup>[62,75]</sup> während eine Photoionisation ebenfalls ausgeschlossen werden kann, da Ionisationspotentiale der kationischen Systeme sehr hoch liegen und im Molekularstrahl vorhandene, neutrale Spezies Ionisationspotentiale im Bereich von 7-9 eV aufweisen.<sup>[76]</sup> Für die allermeisten der betrachteten Systeme genügen, wie im Folgenden noch gezeigt wird, im UV-VIS-Spektralbereich (1.9 eV bis  $\approx 3.5$  eV) selbst zwei Photonen nicht für eine Photoionisation, während im tieferen UV-Spektralbereich die Fluenz  $\phi$  der verwendeten Strahlungsquelle zu gering ist und somit Mehrphotonen-Prozesse wiederum unwahrscheinlich werden. Sowohl im sichtbaren als auch im UV-Bereich wurde zudem für die betrachteten Systeme überprüft, ob eine Photoionisation sowie Mehrphotonen-Prozesse eine Rolle spielen.<sup>[50]</sup> Dagegen würden nichtdissoziative Relaxationskanäle nicht als Absorption im Experiment erkennbar sein und zu einer Unterschätzung des Absorptionsquerschnittes führen.<sup>[62]</sup>

Allgemein wird unter einer Photodissoziation die Fragmentierung eines Moleküls im Anschluss an eine Absorption eines oder mehrerer Photonen verstanden. Die elektromagnetische Energie der Photonen wird innerhalb des Moleküls umverteilt und führt zwangsläufig zu einer Dissoziation des Moleküls, sofern die Bindungsenergie der schwächsten Bindung überschritten wird. Für ein Molekül  $AB$  kann folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden:  $AB + \hbar\omega \rightarrow (AB)^* \rightarrow A(i) + B(j)$ . Der erste Schritt ist die Absorption eines Photons mit der Energie  $\hbar\omega$ , der zweite die Dissoziation des angeregten Zustandes  $(AB)^*$ , wobei  $i, j$  die Quantenzustände der dabei entstehenden Fragmente  $A$  und  $B$  indizieren.<sup>[68]</sup> Diese Reaktionsgleichung wirft einige wichtige Fragen auf, wie etwa nach dem Mechanismus des Bindungsbruches oder der Lebensdauer des angeregten Mutterclusters  $(AB)^*$ . Einige Arbeitsgruppen interessieren sich für die entstehenden Fragmente  $A(i)$  und  $B(j)$  und dafür, wie die Photonenenergie sich auf ihre

---

Schwingungsfreiheitsgrade verteilt.<sup>[77]</sup> Von Bedeutung ist auch, wie die Photodissoziation mit der Temperatur und dem jeweiligen Quantenzustand des Muttermoleküls zusammenhängt.<sup>[73]</sup> Die Photodissoziation ist im Allgemeinen abhängig von der Bindungsstärke im Cluster. Während ein reiner van-der-Waals-Cluster in der Regel von einem einzelnen IR-Photon dissoziiert werden kann, ist im Falle stärkerer chemischer Bindungen, wie sie beispielsweise in metallischen Clustern vorliegen, ein hochenergetisches UV-VIS-Photon beziehungsweise mehrere IR-Photonen notwendig, damit eine Dissoziation stattfindet.<sup>[78]</sup>

Sie kann generell nach zwei grundlegenden Mechanismen ablaufen. Ist die potentielle Energie des angeregten Zustandes repulsiv entlang der Reaktionskoordinaten, dissoziiert der angeregte Komplex  $(AB)^*$ . Werden dagegen viele IR-Photonen absorbiert, kann eine Dissoziation direkt aus dem elektronischen Grundzustand erfolgen, indem eine hohe Vibrationsanregung erreicht wird. Diese sogenannten direkten Photodissoziationen führen dazu, dass die Fragmente sich instantan abstoßen und der aktivierte Komplex  $(AB)^*$  auf einer sehr kurzen Zeitskala dissoziiert.<sup>[68]</sup> Erfolgt die Anregung jedoch in einen gebundenen Zustand, der von einem Übergang in einen dissoziativen Zustand gefolgt wird, so kann eine indirekte Photodissoziation stattfinden. In diesem Fall schreitet die Photodissoziation mit einer Rate voran, die stark von der Kopplung zwischen den beteiligten elektronischen Zuständen abhängt. Die Dissoziation erfolgt also nicht aus dem Zustand heraus, der nach der Anregung erreicht wurde, was als *elektronische Prädissoziation* (Herzberg-Typ I) bezeichnet wird.<sup>[79]</sup> Der zweite Fall ist die *vibratorische Prädissoziation* (Herzberg-Typ II),<sup>[79]</sup> bei dem eine Barriere in der Nähe des Minimums des angeregten Zustandes (als Resultat einer vermiedenen Kreuzung) entweder durchtunnelt wird oder durch interne Energieumverteilung (engl.: *internal vibrational energy redistribution*; kurz: IVR) überwunden wird.<sup>[68,80]</sup> Die Photodissoziationsrate hängt in diesem Fall von der Tunnerwahrscheinlichkeit oder der IVR-Effizienz ab. Darüber hinaus können zwei weitere Fälle auftreten, die sich als unimolekulare Zerfallsreaktionen auffassen lassen. Eine Anregung kann in einen gebundenen Zustand stattfinden, der von einem Übergang in hochangeregte Rotations-Vibrations-Zustände des elektronischen Grundzustandes gefolgt wird. Sie kann aber auch von einem gebundenen Zustand in hochangeregte Rotations-Vibrations-Zustände erfolgen. Liegen diese Anregungen von Obertönen oberhalb der Dissoziationsschwelle, erfolgt ein Zerfall. Zusammenfassend kann entweder eine direkte Photodissoziation stattfinden, mit kurzen Lebensdauern der angeregten Zustände (im Bereich der Periodendauer der Zerfallsmoden) oder eine Prädissoziation, mit längeren Lebensdauern, abhängig von der Überschussenergie.<sup>[62]</sup>

Die Folgen für die Signatur der experimentellen Absorptionsquerschnitte hängen demnach davon ab, welche Art der Photodissoziation vorliegt. Je nachdem, ob Übergänge aus gebundenen in gebundene Zustände oder in Kontinuumszustände stattfinden, wie im Falle der direkten Photodissoziation, wirken sich Linienverbreiterungen sehr unterschiedlich auf das zugrundeliegende Linienspektrum aus. Eine Vibrationsfeinstruktur kann daher ein Hinweis darauf sein, dass der angeregte Zustand von längerer Lebensdauer ist, wie im Falle der Prädissoziation. Bei dieser hängt es wiederum davon ab, ob der gebundene angeregte Zustand mit einem dissoziativen Zustand kreuzt. Findet eine solche Kreuzung statt, so führt dies zu breiten Linien, die umso breiter werden, je stärker die Kopplung zwischen dem angeregten- und dem dissoziativen Zustand ist. Wird die Kreuzung vermieden, führt dies zu längeren Lebensdauern aufgrund der entstehenden Potentialbarriere, die durch IVR beziehungsweise durch Tunneln überwunden werden muss, um eine

Dissoziation zu ermöglichen, was wiederum in schärferen Absorptionbanden resultiert.<sup>[62,68]</sup> Das in dieser Arbeit vorgestellte Experiment ist jedoch nicht in der Lage quantitative Aussagen über die vorliegenden Dissoziationsmechanismen der beobachteten Übergänge zu treffen. Allerdings ist die Zeitskala, auf der das Experiment abläuft ( $\approx 1000 \mu s$ ), in der Regel wesentlich größer als die Zeitskala der Photodissoziation, sodass unabhängig vom jeweiligen Dissoziationsmechanismus genügend Zeit zur Verfügung steht, um die Lichtabsorption über eine Dissoziation der Cluster zu detektieren.<sup>[81]</sup> Erfolgt jedoch ein nichtdissoziativer Relaxationsprozess oder eine Prädissoziation mit sehr langer Lebensdauer des angeregten Zustandes, werden die Absorptionsquerschnitte in den Experimenten unterschätzt, weshalb Photodissoziationsquerschnitte allgemein als untere Schwelle zu den tatsächlichen Photoabsorptionsquerschnitten betrachtet werden müssen. Aussagen über die vorliegenden Dissoziationsmechanismen können somit lediglich qualitativ aus der Verbreiterung der betrachteten Übergänge getroffen werden. Nach dieser Diskussion des Absorptionsquerschnittes und der Auswirkungen einer Lichtabsorption auf die Clusterdynamik, soll im Folgenden näher auf das Experiment eingegangen werden, das die Aufnahme von Absorptionsquerschnitten ermöglicht.

---

## 2.3 Experimenteller Aufbau

---

### 2.3.1 Lasersystem

---

Aufgrund typischerweise sehr geringer Teilchenzahldichten in Molekularstrahlen ist für die Aufnahme der Absorptionsspektren ein Lasersystem erforderlich, das elektromagnetische Strahlung im UV- und dem sichtbaren Spektralbereich in hoher Intensität erzeugen kann. Die hier eingesetzte durchstimmbare Strahlungsquelle basiert auf Methoden der nichtlinearen Optik, die unter Verwendung optisch nichtlinearer Kristalle (z.B.  $\beta$ -Bariumborat; BBO) eine Umwandlung (Konversion) optischer Frequenzen ermöglichen. Daher soll an dieser Stelle zunächst das Prinzip der Frequenzkonversion und der Frequenzmischung allgemein erläutert werden.

Die Wirkung elektromagnetischer Strahlung auf ein Dielektrikum führt zu einer Ladungverschiebung, die als ein makroskopisches Dipolmoment, die elektrische Polarisation  $\mathbf{P}$ , beschrieben werden kann. Diese ist im Falle kleiner Lichtintensitäten in isotropen Dielektrika parallel und proportional zum elektrischen Feld  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$ , wobei  $\chi$  die elektrische Suszeptibilität des Mediums beschreibt. Die Abhängigkeit der elektrischen Polarisation  $\mathbf{P}$  vom elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  ist im Allgemeinen jedoch nichtlinear und anisotrop.<sup>[82]</sup> Im Folgenden soll  $\mathbf{P}^{NL}$  den nichtlinearen Anteil der elektrischen Polarisation beschreiben, die formal korrekt als Potenzreihe

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 (\chi^{(2)} \mathbf{E}) \mathbf{E} + \dots \\ &= \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} \end{aligned} \quad (2.24)$$

in  $\mathbf{E}$  geschrieben werden muss, mit den Suszeptibilitäten  $i$ -ter Ordnung  $\chi^{(i)}$ , die Tensoren vom Rang  $(i+1)$  darstellen. Der erste Term  $\mathbf{P}^L$  dominiert bei kleinen elektrischen Feldstärken, während der nichtlineare Anteil  $\mathbf{P}^{NL}$  erst bei großen elektrischen Feldstärken an Bedeutung gewinnt.

Die Suszeptibilität hängt mit den Symmetrieeigenschaften des Mediums zusammen. In Medien mit Inversionssymmetrie darf sich beispielsweise nur das Vorzeichen der Polarisation, jedoch nicht der Betrag ändern, wenn sich die Richtung des Erregerfeldes umkehrt. Es muss  $P^{(2)}(E) = -P^{(2)}(-E)$  gelten, was nach Gleichung 2.25 nur mit  $\chi^{(2)} = 0$  erfüllt ist. In zentrosymmetrischen Kristallen beziehungsweise isotropen Medien müssen daher alle geraden Terme der Polarisation verschwinden.<sup>[83]</sup> Wird nun ein Kristall mit einer nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung ( $\chi^{(2)} \neq 0$ ) von einer elektromagnetischen Welle der Form

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_1(z)e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2(z)e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.25)$$

durchlaufen, die in  $z$ -Richtung durch das Medium propagiert und aus zwei überlagerten Frequenzkomponenten  $\omega_1$  und  $\omega_2$  besteht, folgt für den Betrag der nichtlinearen Polarisation zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} [ & |E_1|^2 e^{-i2\omega_1 t} + |E_2|^2 e^{-i2\omega_2 t} \\ & + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} \\ & + 2(E_1 E_2^* + E_1^* E_2) \\ & + c.c. ]. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Sowohl die zweiten Harmonischen (SHG) der jeweiligen Frequenzkomponenten  $2\omega_1$  und  $2\omega_2$  als auch die Summen- (SFG,  $\omega_1 + \omega_2$ ) und Differenzfrequenz (DFG,  $\omega_1 - \omega_2$ ) sind darin enthalten. Gleichung 2.26 beschreibt somit wie eine optische Nichtlinearität bei hohen Feldstärken zu Oberschwingungen der Polarisation führt, die beim Vorliegen mehrerer Frequenzanteile in der Erzeugung von Summen- und Differenzfrequenzen resultieren. Zusätzlich tritt ein zeitunabhängiger Term  $2(E_1 E_2^* + E_1^* E_2)$  auf, der als optische Gleichrichtung bezeichnet wird.<sup>[83]</sup>

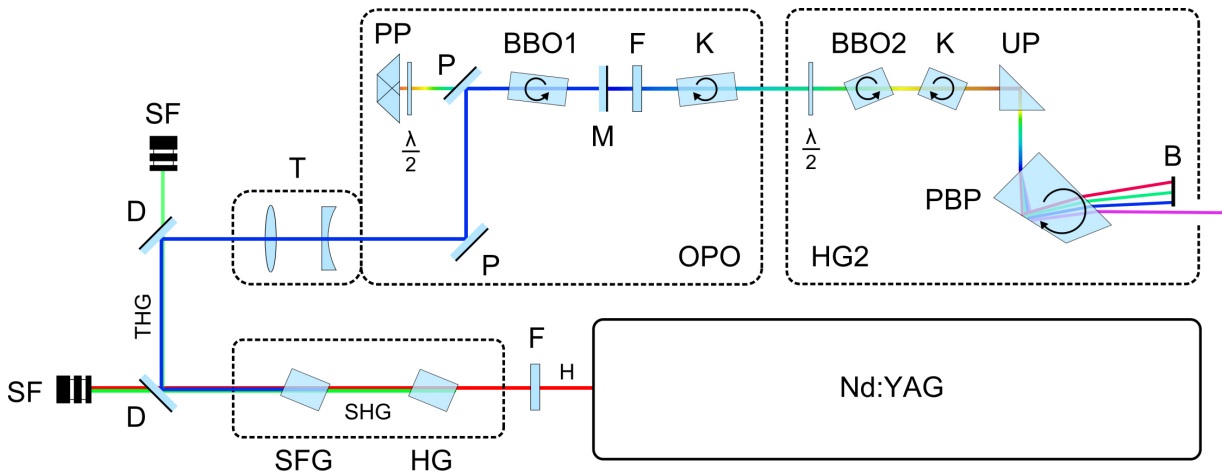
Damit diese nichtlinearen Prozesse effizient ablaufen können, muss die Phasenanpassungsbedingung der Wellenvektoren beteiligter Frequenzanteile  $\Delta \mathbf{k} = 0$  gelten, was der Impulserhaltung der Photonen entspricht, während gleichzeitig die Energieerhaltung gilt, sodass formal beispielsweise zwei Photonen aus einem Pumpphoton erzeugt werden können. Damit dies gelingen kann, müssen die erzeugten und die eingestrahelten Lichtwellen phasengleich durch das optisch nichtlineare Medium laufen, sodass sich die Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  der überlagerten Lichtwellen gerade aufheben. Aufgrund der Dispersion haben die verschiedenen Wellen jedoch einen unterschiedlichen Brechungsindex in einem gegebenen Medium, der dazu führt, dass die Lichtwellen außer Phase laufen und sich destruktiv überlagern. Für die Phasenanpassung ist daher die weitere Bedingung notwendig, dass die Brechungsindizes einlaufender und der erzeugter Wellen identisch sein müssen, was sich technisch durch die Verwendung von doppelbrechenden Kristallen aus BBO oder Kaliumdihydrogenphosphat realisieren lässt, die zusätzlich eine geeignete Suszeptibilität aufweisen.<sup>[82,83]</sup> Sie werden entsprechend ihrer optischen Achse ausgerichtet, sodass die Lichtstrahlen im entsprechenden Winkel zueinander stehen, um eine Phasenanpassung zu gewährleisten. Die-

---

ser Winkel muss für einen gegebenen Kristall und einen entsprechenden nichtlinearen Effekt geometrisch bestimmt werden. Unter dem Einfluss intensiver Strahlung treten demnach prinzipiell alle Mischungsprozesse auf, weshalb es möglich ist, eine Welle durch Überlagerung mit einer anderen zu verstärken beziehungsweise abzuschwächen. Dieser Effekt wird in einem optisch parametrischen Oszillator (OPO) ausgenutzt, in dem eine nichtlineare Drei-Wellen-Wechselwirkung die Strahlung zweier Wellenlängen, die *Signal-* ( $S_w$ ) und die *Idler-* ( $I_w$ ), aus einer eingestrahlten Pumpwelle mit der Frequenz  $\omega_p = \omega_{S_w} + \omega_{I_w}$  erzeugen kann.<sup>[83]</sup>

Um diesen Effekt auszunutzen, muss der optisch nichtlineare Kristall in einen Resonator eingebettet werden, wobei eine Rückkopplung einer oder mehrerer beteiligter Wellen die Effizienz des Prozesses erhöht, sodass bei der Konversion der Pumpstrahlung in  $S_w$  und  $I_w$  genügend Ausgangsleistung erreicht wird. Wesentliche Kenngrößen eines OPO sind seine Schwellenenergiedichte und Effizienz sowie seine räumlichen und zeitlichen spektralen Eigenschaften. Das zugrundeliegende Prinzip ähnelt dabei dem Aufbauprinzip eines Lasers, allerdings ist für den Betrieb des OPO keine Besetzungsinversion nötig, wenn auch Schwellenwertbedingungen der Energiedichte für die Oszillation des OPO auftreten.<sup>[84]</sup> Aus den Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes werden durch die sogenannte parametrische Verstärkung genau die Lichtwellen verstärkt, für die die entsprechenden Phasenanpassungsbedingungen erfüllt sind.<sup>[83]</sup> In Folge muss der gesamte Prozess nicht mehr aus dem Rauschen beginnen, wodurch es zu einer großen Konversionseffizienz kommt. Bei einem einfach resonanten OPO (*single resonant*) wird die  $S_w$  über die Reflexion an Spiegeln zurückgekoppelt, durchläuft mehrfach den optisch nichtlinearen Kristall und wird dabei verstärkt, sofern die Resonatorverluste überkompensiert werden. Die  $I_w$  kann als eine Art Hilfswelle mit der Frequenz  $\omega_{I_w} = \omega_p - \omega_{S_w}$  verstanden werden. Die Phasenanpassung kann schließlich für viele verschiedene Paare von  $S_w$  und  $I_w$  erreicht werden, indem der optisch nichtlineare Kristall in dem Resonator über einen kalibrierten Schrittmotor gegen die Strahlrichtung gedreht wird.

Ein Schema des in dieser Arbeit verwendeten OPO-Lasersystems ist in Abbildung 2.2 gezeigt. Das durchstimmbare Lasersystem wird gepulst mit 5 Hz betrieben und besteht im Wesentlichen aus einem OPO, der einen optisch nichtlinearen Kristall (BBO1) beinhaltet. Der Resonator, in dem der Kristall eingebettet ist, besteht aus einem Porroprisma (PP) und einem Spiegel (M), der nur die  $S_w$  reflektiert. Zunächst wird die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers (THG, 355 nm, 7 ns, 160 mJ/Puls) erzeugt, indem die fundamentale Nd:YAG-Strahlung (H, 1064 nm) in einem Frequenzverdoppler (HG) verdoppelt und die entstehende Strahlung (SHG, 532 nm) in einem Summenfrequenzgenerator (SFG) mit dem nichtkonvertierten Rest der Fundamentalen (H) überlagert und zur THG konvertiert wird. Über dichroitische Spiegel (D) werden verbleibende Anteile der Fundamentalen und der SHG aus dem Strahl ausgekoppelt und in Strahlfallen (SF) abgefangen. Die THG wird im Anschluss in einem Teleskop (T) kollimiert, beziehungsweise aufgeweitet, um eine Energiedichte von etwa  $650 \text{ mJ/cm}^2$  zu erreichen, womit schließlich der OPO gepumpt wird. Der OPO beginnt erst oberhalb von  $550 \text{ mJ/cm}^2$  mit der Oszillation, jedoch liegt die Zerstörschwelle des verwendeten BBO bei etwa  $750 \text{ mJ/cm}^2$ , weshalb eine Abstimmung der Energiedichte über das Teleskop sehr genau erfolgen muss. Dies kann einfach mit Fotopapier verwirklicht werden, mit dessen Hilfe der Strahldurchmesser ermittelt werden kann. Wird nun die Laserpulsenergie im entsprechenden Spektralbereich pyroelektrisch gemessen, so kann das Teleskop sehr genau eingestellt werden, um die optimalen Pumpstrahlanforderungen



**Abbildung 2.2:** Aufbau des durchstimmbaren Lasersystems. Die Strahlung eines blitzlampen-gepumpten ns-Nd:YAG-Lasers (H) wird zunächst frequenzverdoppelt (SHG, 532 nm) und anschließend zusammen mit der Fundamentalstrahlung in die dritte Harmonische (THG, 355 nm) konvertiert. In einem Teleskop (T) wird die entsprechende Energiedichte eingestellt, bevor die THG zum Pumpen des OPO verwendet werden kann. Der OPO-Ausgang wird in einem weiteren Frequenzverdoppler (HG2) wellenlängenabhängig frequenzverdoppelt. Sowohl der OPO als auch HG2 werden über einen extern kalibrierten Schrittmotor angesteuert.

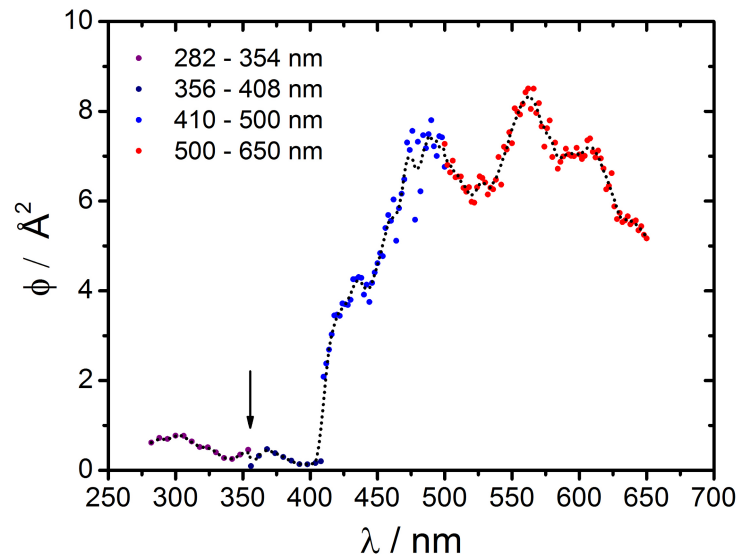
zu erfüllen. Der abgestimmte Pumpstrahl wird schließlich über Pumpperiskopspiegel (P) in den Resonator eingekoppelt. In der Vertikalen Achse hat der OPO eine hohe Strahldivergenz, während die Phasen Anpassung zu einer minimalen Strahldivergenz in der Horizontalen führt. Durch eine Drehung des Porroprismas um etwa  $45^\circ$  zur Pumpstrahlachse werden Vertikale und Horizontale bei jedem Umlauf miteinander ausgetauscht und so die reduzierte Strahldivergenz der Horizontalen auch auf die andere Ebene übertragen. Ein  $\lambda/2$ -Plättchen vor dem Porroprisma korrigiert die Polarisation zu diesem Zweck bei jedem Resonatordurchlauf. Erzeugt werden hierbei die  $S_w$  und die  $I_w$ , ebenfalls noch enthalten ist ein Teil der nicht konvertierten Pumpstrahlung, die über einen UV-Filter (F) entfernt wird. Ein Kompensator (K) dient dazu den Strahlversatz auszugleichen und wird gleichzeitig mit BBO1 über denselben Schrittmotor in entgegengesetzter Richtung gedreht. Für eine Erniedrigung der Laserschwelle wird die Pumpwellenlänge nicht-resonant zurückgekoppelt (*double pass*) während die  $S_w$  resonant zurückgekoppelt wird. Das Pumplicht macht demnach einen Doppeldurchgang durch den Kristall und wird dann zu dem Pumplaser zurückgeleitet. Dort nimmt ein weiterer UV-Filter (F) das Pumplicht auf, sodass es nicht in den Laser zurückgelangen und diesen beschädigen kann.

In dem hier vorgestellten Aufbau werden tatsächlich jedoch zwei übereinander liegende BBO-Kristalle im OPO verwendet (nicht im Bild gezeigt), die im Folgenden zur Unterscheidung mit R (rot) und B (blau) bezeichnet werden sollen. Je nach Bedarf wird einer dieser Kristalle genau in den Strahlengang des Resonators an der Stelle von BBO1 positioniert. Je nach Winkel der BBO1-Kristalle zur Pumpwelle können  $S_w$  und  $I_w$  nun verschiedene Photonenenergien aufweisen. Über einen computergesteuerten Schrittmotor kann der jeweilige Kristall gedreht werden, um die verschiedenen Wellenlängen anfahren zu können. Eine Steuerungssoftware enthält die Wellenlängenkalibrierung für  $S_w$  und  $I_w$  bezüglich beider Kristalle als Funktion der Schrittmoto-

torposition. So wird über diese Software eine bestimmte Wellenlänge für  $S_w$  oder  $I_w$  angefordert, die mit Hilfe des OPO-Schrittmotors eingestellt wird. Ausgehend vom jeweils verwendeten Kristall werden die  $S_w$ -Ausgangssignale als R- $S_w$  beziehungsweise B- $S_w$  unterschieden. Das R- $S_w$ -Ausgangssignal deckt dabei den sichtbaren Spektralbereich  $\hbar\omega = 1.9 - 2.4$  eV ab, während B- $S_w$  den Spektralbereich  $\hbar\omega = 2.4 - 3.1$  eV überstreicht.

In einem zweiten Harmonischen Generator (HG2) werden R- $I_w$  und R- $S_w$  frequenzabhängig frequenzverdoppelt, um ebenfalls Laserstrahlen im UV-Spektralbereich erzeugen zu können. Ein weiteres  $\lambda/2$ -Plättchen dient dazu die Polarisation wahlweise zu drehen, je nachdem ob die  $S_w$  oder  $I_w$  frequenzverdoppelt werden soll. Der hier verwendete Verdopplerkristall (BBO2) und der entsprechende Kompensator (K) müssen ebenfalls über einen kalibrierten Schrittmotor in Synchronisation mit dem OPO gedreht werden, um wellenlängenabhängig verdoppeln zu können, beziehungsweise die Phasen Anpassung für die Verdopplung einer gegebenen OPO-Frequenz zu erfüllen. Die SHG von R- $I_w$  umfaßt den UV-Bereich  $\hbar\omega = 3.1 - 3.5$  eV. Die SHG von R- $S_w$  deckt den Bereich  $\hbar\omega = 3.5 - 4.4$  eV ab. Über ein Umlenkprisma (UP) werden die verschiedenen überlagerten Teilwellen in einem Pellin-Broca-Prisma (PBP) separiert. Daher können aktuell insgesamt Photonenenergien von  $1.9 - 4.4$  eV ( $\approx 650 - 282$  nm), durch die vier Bereiche (R- $S_w$ , B- $S_w$ , R- $I_w$ -SHG und R- $S_w$ -SHG), mit dem Lasersystem durchgestimmt werden. Im Experiment muss allerdings jeder Bereich einzeln in die Molekularstrahlapparatur eingekoppelt werden, wobei die Apparatur für die Messung eines jeden Teilbereiches erneut belüftet werden muss.

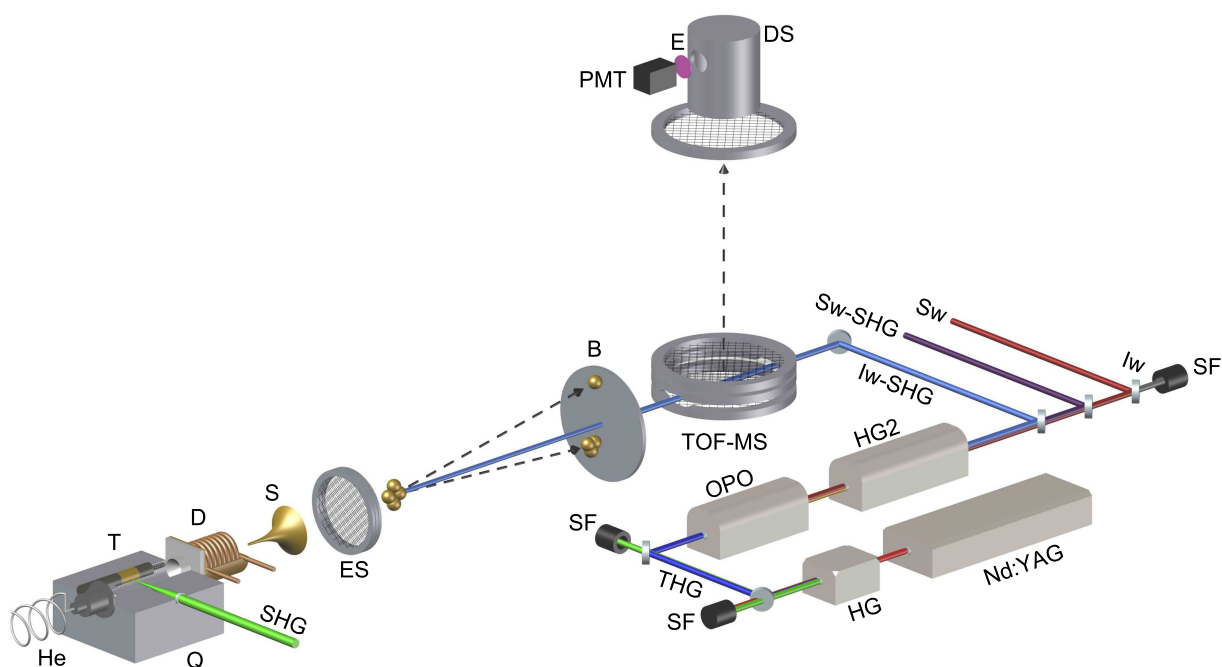
Die gesamte Photonenfluenz  $\phi$  der durchstimmbaren Strahlungsquelle innerhalb des Spektralbereiches von  $\hbar\omega = 1.9 - 4.4$  eV ( $\approx 650 - 282$  nm) ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Während der sichtbare Bereich eine sehr hohe Intensität aufweist, sind in den beiden UV-Bereichen dagegen nur sehr wenige Photonen pro Einheitsfläche vorhanden.



**Abbildung 2.3:** Verlauf der Photonenfluenz  $\phi$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge des durchstimmbaren Lasersystems. Im sichtbaren Spektralbereich ist eine besonders hohe Photonenflächendichte vorhanden, während der ultraviolette Spektralbereich von sehr schwacher Intensität ist. Insbesondere im Bereich der Entartung (in der Nähe der Pumpwellenlänge bei etwa 355 nm) ist die Intensität besonders gering (durch einen Pfeil angedeutet).

### 2.3.2 Molekularstrahlapparatur

Die verwendete Molekularstrahlapparatur besteht im Wesentlichen aus drei Kammern, die durch Hochvakuumpumpen differentiell evakuiert werden. Das Schema der gesamten Molekularstrahlapparatur inklusive Lasersystem ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Cluster werden in einer gepulst betriebenen Laserverdampfungsquelle (Q) in einer Heliumatmosphäre erzeugt. Das gasförmige Helium strömt dazu aus einem mit 10 Hz gepulsten Heliumventil (He) in die Clusterquelle. Währenddessen wird die zweite Harmonische (SHG) eines Nd:YAG-Lasers (532 nm, 30 mJ) synchronisiert auf einen rotierenden und translatierenden Gold-Silber-Stab (T) fokussiert. Beim Beschuss dieses Stabes entsteht ein Plasma, das durch Stöße innerhalb der Heliumatmosphäre abkühlt, woraufhin durch Nukleation reine und gemischte Gold-Silber-Cluster verschiedener Ladungszustände gebildet werden. Anschließend findet eine Überschallexpansion des Cluster-Heliumgemisches über eine kryogene Düse (D) statt. Diese kann durch gasförmiges N<sub>2</sub> gekühlt werden, das zuvor in flüssigem N<sub>2</sub> thermalisiert wurde. Die kryogene Düse kann somit in einem Temperaturbereich von  $100 \pm 10$  K bis Raumtemperatur betrieben werden. Bei der Expansion in das Hochvakuum wird der Molekularstrahl von einem Strahlabschaler (S) geformt. Ein gepulst betriebener, elektrostatischer Spiegel (ES) kann bei Bedarf definierte Ionenpakete aus diesem Strahl herausausschneiden. Anschließend findet eine Überschallexpansion des Cluster-Heliumgemisches über eine kryogene Düse (D) statt. Diese kann durch gasförmiges N<sub>2</sub> gekühlt werden, das zuvor in flüssigem N<sub>2</sub> thermalisiert wurde. Die kryogene Düse kann somit in einem Temperaturbereich von  $100 \pm 10$  K bis Raumtemperatur betrieben werden. Bei der Expansion in das Hochvakuum wird der Molekularstrahl von einem Strahlabschaler (S) geformt. Ein gepulst betriebener, elektrostatischer Spiegel (ES) kann bei Bedarf definierte Ionenpakete aus diesem Strahl herausausschneiden.

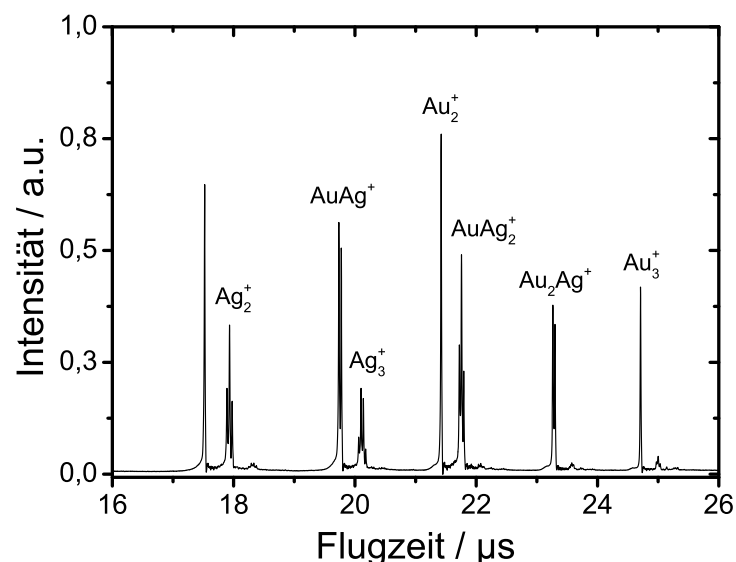


**Abbildung 2.4:** Schema der Molekularstrahlapparatur und des durchtimmbaren Lasersystems. Komponenten der Molekularstrahlapparatur: Laserverdampfungsquelle (Q), Heliumventil (He), rotierender und translatierender Metallstab (T), Verdampfungslaserstrahl (SHG), kryogene Düse (D), Skimmer (S), elektrostatischer Spiegel (ES), Blende (B), Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS), Dynodendetektorsystem (DS) mit Photomultiplier (PMT) und Elektronenzintillator (E). Komponenten des Lasersystems: Nd:YAG-Laser (Nd:YAG), Harmonischer Generator 1 (HG), Dritte Harmonische (THG), Optischer Parametrischer Oszillator (OPO), Harmonischer Generator 2 (HG2) und Strahlfallen (SF).



Positiv geladene Cluster werden in einem orthogonalen Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) mit Hilfe von Hochspannungsnetzen beschleunigt und nach ihrer Flugzeit separiert. Nach einer feldfreien Flugstrecke treten die Cluster in das Detektorsystem (DS) ein, das aus einer Dynode (polierte Aluminiumplatte) am Boden eines Aluminiumbeckers besteht, kombiniert mit einem Elektronenszintillator (E) und einem Photomultiplier (PMT). Das Dynodendetektorsystem liegt auf einem hohen negativen Potential, wodurch die Cluster auf kinetische Energien von etwa 30 keV beschleunigt werden und dabei Elektronen aus der Dynode herausschlagen. Die erzeugten Elektronen verlassen die Dynodenkammer durch eine kleine Öffnung und treffen auf den Elektronenszintillator, der Photonen mit einer Wellenlänge von etwa 400 nm erzeugt. Diese können schließlich mit dem Photomultiplier detektiert werden.

Ein Ausschnitt eines typischen Gold-Silber-Massenspektrums ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Je nach Bedingungen in der Molekularstrahlquelle kann die Intensitätsverteilung entscheidend variiert werden. Einflussgrößen sind die Quellenbedingungen, die von der Verdampfungslaserwellenlänge und -intensität, der Einschusszeit sowie der Öffnungsdauer des Heliumventils und dessen Vordruck bis hin zur Quellen- beziehungsweise Düsengeometrie abhängen. Weiterhin ist der Materialstab selbst entscheidend in Bezug auf die Zusammensetzung und der Oberflächenbeschaffenheit. Ein aufgerauter Stab führt beispielsweise zu wesentlich größeren Clustern in den Massenspektren, während unmittelbar nach Belüftung der Apparatur viele oxidische Spezies in den Massenspektren zu finden sind. Der Parameterraum ist sehr groß, weshalb es sich schwierig gestaltet die Balance zu halten und ein Massenspektrum über mehrere Stunden zu stabilisieren, um ein Absorptionsspektrum aufnehmen zu können. Sind geeignete Bedingungen gefunden, können wellenlängenabhängig abwechselnd Massenspektren mit und ohne Dissoziationslaserstrahlung aufgenommen werden. Die Einkopplung der Laserstrahlung erfolgt dabei kollinear



**Abbildung 2.5:** Typischer Ausschnitt eines Massenspektrums kationischer Gold-Silber-Cluster. Deutlich zu erkennen ist die Feinstruktur einiger Signale, die auf das Vorliegen von Silberisotopen zurückzuführen ist. Diese können für kleine Cluster noch sehr gut aufgelöst werden, während die Signale reiner Goldcluster, aufgrund eines einzigen stabilen Goldisotops, keine Feinstruktur besitzen. Das Isotopenmuster ist dabei sehr hilfreich bei der Zuordnung der Massensignale.

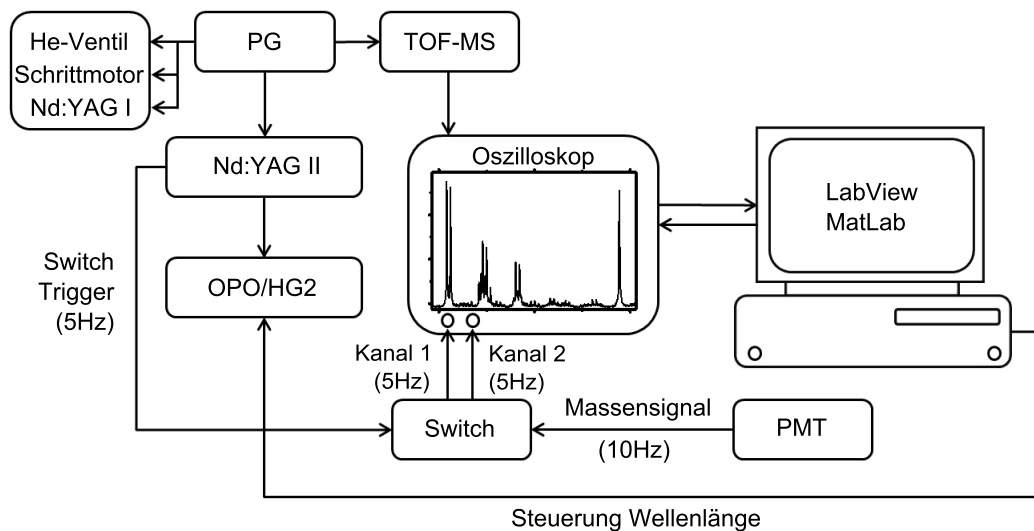
---

und entgegen der Clusterflugrichtung. Eine kleine Skizze innerhalb von Abbildung 2.4 illustriert die Photodissoziation eines vieratomigen Clusters, wobei eine Blende (B) mit kleinem Durchmesser (3 mm) verhindert, dass die entstehenden Fragmente detektiert werden können. In ersten Studien konnte jedoch gezeigt werden, dass keine Fragmente detektiert werden, sofern die Cluster in einem Abstand von ca. 30 cm vor der Blende (B) dissoziieren.<sup>[50]</sup> Ihre Signalintensitäten mit und ohne Dissoziationslaserstrahlung ergeben sich aus der Integration der jeweiligen Massensignale (siehe Abbildung 2.1). Die Absorptionsspektren  $\sigma(\omega)$  werden schließlich als Funktion der Photonenenergie über das modifizierte Lambert-Beer-Gesetz nach Gleichung 2.1 berechnet. Für die Berechnung eines Absorptionsspektrums aus den Messdaten muss jedoch zunächst die Photonenfluenz  $\phi$  in einem zweiten Experiment bestimmt werden. Dies gelingt durch eine Messung der Laserpulsenergie mit einem pyroelektrischen Detektor, unter Kenntnis des Strahldurchmessers. Der Überlappparameter  $\alpha$  muss in einem dritten Experiment ermittelt werden, in dem Absorptionsquerschnitte bei einer festen Wellenlänge als Funktion der Photonenfluenz  $\phi$  gemessen werden. Die Variation der Photonenfluenz wird dabei mit optischen Filtern erreicht. Ein Problem bei der Bestimmung von  $\alpha$  ist jedoch, dass diese Größe selbst von der Wellenlänge abhängig ist und zudem nur für Wellenlängen bestimmt werden kann, die innerhalb einer Absorptionsbande liegen, was nicht für alle im Experiment zugänglichen Wellenlängen gegeben ist. Innerhalb dieser Arbeit wird daher eine perfekte Überlappung mit  $\alpha=1$  für die Auswertung der experimentellen Daten angenommen. Dies wird durch den kollinearen Aufbau, die exakte Ausrichtung des Molekularstrahls, die kleine Blende (B) vor dem Detektor und das sorgfältige Einkoppeln der Dissoziationslaserstrahlung zumindest geometrisch gerechtfertigt. Dieser Wert kann jedoch jederzeit bei einer Auswertung der Messdaten verändert und angepasst werden. Es konnte allerdings für den  $\text{Au}_4^+$ -Cluster gezeigt werden, dass ein  $\alpha$  nahe 1 mit dem experimentellen Aufbau realisiert werden kann.<sup>[50]</sup>

Zu Beginn einer spektroskopischen Messung muss einer der vier Wellenlängenbereiche kollinear und dem Molekularstrahl entgegengesetzt bei belüfteter Apparatur eingekoppelt werden. Im Anschluss wird die Apparatur evakuiert. Da im Experiment Absorptionsspektren aus den Signalintensitäten in den Massenspektren mit und ohne Dissoziationsstrahlung berechnet werden, ist es besonders wichtig, Schwankungen der Signalintensitäten zu minimieren. Die Stabilisierung der Massenspektren kann je nach zu messendem System mehrere Wochen oder gar Monate an experimenteller Arbeit in Anspruch nehmen. Erst wenn eine hohe Puls-zu-Puls-Stabilität der Massenspektren erreicht ist, die über mehrere Stunden aufrecht erhalten werden kann, erfolgt die eigentliche laserspektroskopische Messung. Jeder Wellenlängenbereich wird dabei auf zwei bis drei Tage verteilt etwa zehn Mal gemessen. Für jede einzelne Messung wird jedes Massenspektrum (für jede angefahrene Wellenlänge) basislinienkorrigiert und integriert, woraus der Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\omega)$  nach Gleichung 2.1 berechnet werden kann. Dies geschieht automatisiert über eine Routine in MATLAB,<sup>[85]</sup> die sowohl eine Basislinienkorrektur als auch die Integration der Massensignale unter Berücksichtigung der Photonenfluenz  $\phi$  durchführt.<sup>[50]</sup> Hiernach wird  $\sigma(\omega)$  als Funktion der Photonenenergie visualisiert, wobei die Messungen innerhalb eines Wellenlängenbereichs gemittelt werden. Das gesamte Photodissoziationsspektrum resultiert schließlich aus der Verknüpfung aller Wellenlängenbereiche. Ziel dieser Mittelwertbildung ist eine Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses und die Sicherstellung der Reproduzierbarkeit. Der gesamte Ablauf, bestehend aus dem Einkoppeln, der Stabilisierung, der eigentlichen Photo-

dissoziationsmessung und der Messung der Laserpulsenergie, muss demnach für jeden der vier Wellenlängenbereiche separat durchgeführt werden. Dabei ist für jeden der einzukoppelnden Spektralbereiche erneut sicherzustellen, dass sich die Hochvakuum- und Quellenbedingungen nicht beziehungsweise nur unwesentlich geändert haben.

Die elektronische Steuerung des gesamten Experimentes ist in Abbildung 2.6 skizziert. Ausgehend von einem Pulsgenerator (PG), der sowohl das Heliumventil, den Verdampfungslaser (Nd:YAG I), den Schrittmotor (der die Probe bewegt) als auch das TOF-MS triggert und kontrolliert, wird der Pumplaser (Nd:YAG II) und darüber der OPO angesteuert. Bei jedem Schuss des Pumplasers wird über diesen ein eigens hierfür entwickelter Signalumschalter (Switch) ausgelöst (hierfür wird der *Q-switch*-Trigger des Nd:YAG-Lasers verwendet), der als eine Art Weiche fungiert, die jedes Mal umschaltet wenn der Laser schießt, jedoch nach etwa 50 ms wieder zurückschaltet. Dabei bekommt der Signalumschalter gleichzeitig die Massenspektren von dem PMT und zerlegt diese in zwei 5 Hz Signale, ausgehend von dem *Q-switch*-Trigger. Dadurch können Langzeitintensitätsschwankungen der Molekularstrahlquelle effizient korrigiert werden, da eine Aufnahme der Massenspektren mit und ohne Laserstrahlung praktisch gleichzeitig erfolgt. Somit gelingt es mit nur wenigen Mittelungen von Einzelmassenspektren brauchbare Absorptionsspektren zu erhalten, wobei eine Mittelung von etwa 100 bis 200 Einzelmassenspektren, für jede der angefahrenen Wellenlängen, bisher zu akzeptablen Ergebnissen geführt hat. Das TOF-MS triggert zudem ein digitales Speicheroszilloskop, sodass die Flugzeit der Cluster direkt auf der Zeitachse des Oszilloskopes abgebildet wird. Sowohl die automatisierte Steuerung des Experimentes über eine hierfür entwickelte LabView-Routine als auch die Datenerfassung und Auswertung erfolgen an einem entsprechenden PC, der die Schnittstelle des Experimentes darstellt und gleichzeitig die Auswertung der experimentellen Daten ermöglicht.



**Abbildung 2.6:** Schema der elektronischen Steuerung des Experimentes. Entscheidend für den Erfolg des Experimentes ist ein Signalumschalter (Switch), der 10 Hz Massenspektren in zwei 5 Hz Signale, mit und ohne Dissoziationslaserstrahlung, zerlegt und auf zwei Kanäle eines Oszilloskopes verteilt. Diese können separat aus dem Oszilloskop ausgelesen und verarbeitet werden, wodurch die Mittelwertbildung durch eine Korrektur von Langzeitintensitätsschwankungen erheblich verbessert wird.



---

# 3 Quantenchemische Methoden

---

## 3.1 Globale Optimierung

---

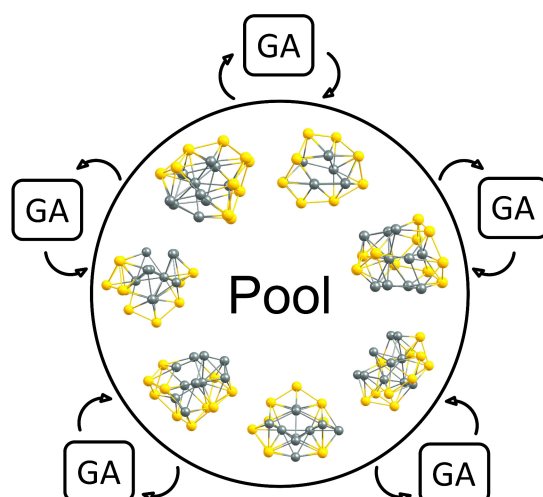
Im Folgenden soll die Suche nach möglichen Strukturkandidaten auf der Energiehyperfläche eines gegebenen Clusters als Funktion aller Atomkoordinaten kurz skizziert werden. Die Idee dabei ist, dass die energetisch stabilsten Strukturen auf der PES mit größter Wahrscheinlichkeit auch diejenigen sind, die im Experiment gebildet werden.<sup>[86]</sup>

Für eine Struktursuche stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung, wobei das erforderliche Theorielevel an das betrachtete System angepasst werden muss. Zum einen bedarf es eines effizienten Suchalgorithmus, mit dem die PES vereinfacht beziehungsweise effizient abgesucht werden kann, zum anderen eines geeigneten Verfahrens, um die PES für eine gegebene Atomkonfiguration berechnen zu können. Das bedeutet, dass sowohl Strukturkandidaten erzeugt, aber auch deren Energien auf geeignete Weise evaluiert werden müssen. Die geometrische Struktur von größeren Nanopartikeln kann näherungsweise gut mit empirischen Potentialen beschrieben werden, beispielsweise dem Gupta-,<sup>[66]</sup> dem Sutton-Chen-<sup>[87]</sup> oder dem Murrell-Mottram-Potential,<sup>[88]</sup> die an die jeweiligen Festkörper angepasst sind. Für kleinere Cluster sind diese empirischen Potentiale jedoch oftmals ungeeignet und eine quantenchemische Energieevaluation gewinnt zunehmend an Bedeutung, während gleichzeitig der damit verbundene theoretische Aufwand stark ansteigt. Daher ist es insbesondere für eine quantenchemische Beschreibung erforderlich einen effizienten Suchalgorithmus zu verwenden. Der *Birmingham Cluster Genetic Algorithm* (BCGA) ist eine auf evolutionären Prinzipien basierende Suchmethode, die sich in den vergangenen Jahren besonders bewährt hat,<sup>[86,89]</sup> neben einer Vielzahl anderer Optimierungsverfahren.<sup>[90]</sup>

Zu Beginn einer BCGA-Rechnung für einen gegebenen Cluster wird zunächst ein Satz von  $N$  Clusterstrukturen mit zufälligen Atomkoordinaten erzeugt, die anschließend nacheinander lokal in das nächstliegende Minimum hinein optimiert werden. Dabei ist der BCGA weitestgehend unabhängig vom verwendeten Theorielevel und kann prinzipiell mit jedem beliebigen lokalen Geometrieoptimierungsverfahren innerhalb jedes beliebigen Quantenchemieprogrammes verbunden werden. Diese optimierten Strukturen bilden die Initialpopulation, von der aus die eigentliche Struktursuche beginnt. Die Initialpopulation wird bewertet und nach der Energie und anderen Deskriptoren, wie beispielweise Trägheitsmomenten, sortiert. Energetisch tiefliegende Strukturen werden entweder direkt in die erste Generation übernommen oder genetischen Operationen wie der Mutation oder der Paarung zweier Strukturen unterzogen und erzeugen so einen neuen Satz von  $N$  Strukturen, die die erste Generation bilden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis keine energetisch tieferliegende Struktur innerhalb einer gewissen Anzahl an Generationen gefunden wird. Anschaulich bedeutet das, dass die PES allein auf ihre lokalen Minima reduziert wird und somit die unendlich vielen Konfigurationen auf vergleichsweise wenige begrenzt werden. Die PES bekommt dadurch anschaulich die Form einer Stufenfunktion,<sup>[91]</sup> wodurch jedoch keine Informationen über ihren genauen Verlauf gewonnen werden kann.

Ein Nachteil des BCGA war bislang, dass die Clusterstrukturen nacheinander optimiert wurden und dieser sequentielle Prozess als eine Art Flaschenhals fungierte, der die Geschwindigkeit einer Optimierungsrechnung limitierte.<sup>[92]</sup> Prinzipiell wäre es zwar denkbar, den Satz von  $N$  Strukturen gleichzeitig zu optimieren, allerdings würden zufällig schneller konvergierende Optimierungen auf die Langsameren warten müssen, bevor die jeweilige Generation bewertet werden könnte. Dies würde zu Wartezeiten und einer schlechten Ausnutzung von Rechenkapazitäten führen. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuartiger genetischer Algorithmus entwickelt, der gänzlich auf das Konzept der Generationen verzichtet und in einem sogenannten „pool“-Modus arbeitet,<sup>[59]</sup> was eine Parallelisierung ermöglicht.<sup>[92]</sup> Dieser generationsfreie *pool*-BCGA besteht nicht mehr aus einem einzigen genetischen Algorithmus, sondern aus zahlreichen Subroutinen einer frei wählbaren Anzahl, abhängig von den verfügbaren Ressourcen, die gemeinsam an dem Optimierungsproblem arbeiten. In Abbildung 3.1 ist dieses Prinzip skizziert.

Der *pool* ist eine Datenbank, die den Satz von  $N$  Strukturen beinhaltet, wobei jedes der Unterprogramme auf die Mitglieder dieser Datenbank zugreift und diese nach evolutionären Prinzipien individuell verändert und bewertet. Der *pool*-BCGA besteht somit aus zahlreichen genetischen Algorithmen, die selbständig und unabhängig voneinander gemeinsam auf der PES nach potentiellen Strukturkandidaten suchen, was zu einer wesentlich höheren Effizienz führt.<sup>[59]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass dieser genetische Algorithmus linear mit der Anzahl an eingesetzten Subroutinen skaliert und sowohl die Rechenkapazitäten der Großrechner besser ausnutzt als auch das sogenannte *cloud-computing* ermöglicht, beispielsweise über den Zugriff auf die BOINC-Plattform der Universität von Berkeley,<sup>[93]</sup> die ungenutzte Rechenleistung von vielen Tausenden von Computern über das Internet oder Intranet verfügbar machen kann. Daher ist es nun möglich wesentlich größere Cluster als zuvor mit dem BCGA global zu optimieren, aber es wird auch ermöglicht zukünftig rechenaufwendigere, wellenfunktionsbasierte Methoden mit genetischen Algorithmen zu kombinieren.



**Abbildung 3.1:** Schema des *pool*-BCGA. Eine frei wählbare Anzahl an Subroutinen (als GA bezeichnet) arbeitet gemeinsam und unabhängig voneinander an dem Optimierungsproblem, hier beispielhaft für Mischcluster mit zwanzig Atomen gezeigt. Auf diese Weise kann die verfügbare Rechenleistung eingesetzter Großrechner wesentlich effizienter ausgenutzt werden.

---

Für diese Arbeit werden alle lokalen Optimierungen innerhalb des genetischen Algorithmus mit dem Ebene-Wellen-DFT-Programm Quantum-Espresso<sup>[94]</sup> durchgeführt. Diese Methode ist besonders effizient und gestattet eine schnelle Versuche. Strukturkandidaten, die aus dieser Versuche resultieren, werden im Anschluss auf höherem Theorielevel, beispielsweise der DFT mit Gaußorbitalen oder der Coupled-Cluster-Methode nachoptimiert, was zu einem geringeren Gesamtaufwand in den Rechnungen führt als im Falle eines direkten Einsatzes dieser Methoden in der globalen Optimierungsrechnung. In den lokalen Optimierung werden gängige Gradientenoptimierungstechniken eingesetzt, die beispielsweise auf dem Newton-Raphson- oder dem Quasi-Newton-Verfahren basieren.<sup>[95]</sup>

Für alle erzeugten Strukturkandidaten werden anschließend harmonische Frequenzanalysen durchgeführt, um zu überprüfen, ob es sich um „echte“ Minima auf der PES handelt oder ob die gefundenen Isomere gegebenenfalls Übergangszustände darstellen. Dies kann leicht geschehen, indem die Hesse-Matrix aus der PES berechnet wird, die die Kraftkonstanten in Form zweiter partieller Ableitungen enthält. Stationäre Punkte, die Minima und damit einer Gleichgewichtsgeometrie entsprechen, weisen eine positive Krümmung auf und spiegeln sich in einer realen Eigenfrequenz der Potentialmulde wider. Stationäre Punkte, die zu einem Übergangszustand gehören, weisen hingegen eine negative Krümmung auf und führen zu imaginären Eigenfrequenzen, wobei ein Sattelpunkt  $n$ -ter Ordnung in  $n$  imaginären Frequenzen resultiert. Ein weiterer Vorteil einer solchen harmonischen Frequenzanalyse ist die Möglichkeit IR-Spektren für die untersuchten Spezies zu simulieren. Diese können aus einer Faltung berechneter Linienspektren mit einer Linienformfunktion an experimentelle IR-Spektren angepasst werden.

Nachdem potenzielle Strukturkandidaten aus einer globalen Optimierung erhalten wurden, folgt im nächsten Schritt eine Simulation von optischen Absorptionsspektren für die energetisch tieflegendsten Geometrien. Die Anzahl einbezogener Isomere hängt im Detail davon ab, wieviele Minima in der Nähe zum globalen Minimum (GM) auf der PES vorhanden sind, die im Experiment eine Rolle spielen könnten. Diese relative Energie stellt eine obere Grenze dar, bis zu der die gefundenen Isomere (unter Berücksichtigung etwaiger Ungenauigkeiten der Berechnungen), noch zu den Experimenten beitragen könnten. Sind die relevanten Isomere festgelegt, bedarf es einer Methode, die es erlaubt die zeitliche Entwicklung des betrachteten Quantensystems zu berechnen, ausgehend von der äußeren, zeitabhängigen Störung durch das elektromagnetische Feld. Sehr etabliert haben sich diesbezüglich die TDDFT, aber auch die wesentlich aufwendigere EOM-CCSD-Methode, die zumindest für kleinere Cluster eingesetzt werden kann. Auf beide Methoden soll im folgenden Kapitel kurz eingegangen werden.

---

## 3.2 Simulation von Absorptionsspektren

---

### 3.2.1 Dichtefunktionaltheorie

---

Ausgangspunkt einer quantenchemischen Beschreibung von Atomen, Clustern oder Festkörpern ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung. Der molekulare Hamiltonoperator eines gegebenen Clusters, bestehend aus  $N$  Kernen und  $n$  Elektronen, setzt sich aus den Wechselwirkungstermen  $\hat{H} = \hat{T}_K + \hat{T}_e + \hat{V}_{KK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eK}$  zusammen. Enthalten sind Operatoren für die kinetische

$\hat{T}$  und potentielle Energie  $\hat{V}$  der Elektronen und der Kerne, die fortan mit den Indices  $e$  und  $K$  symbolisiert werden. Die Schrödingergleichung ist für ein Mehrteilchensystem nicht exakt lösbar, weshalb physikalisch gut begründete Näherungen eingeführt werden müssen. Eine wichtige Grundlage vieler quantenchemischer Verfahren ist die Born-Oppenheimer-Näherung, die Entkopplung von Kern- und Elektronenbewegung.<sup>[96]</sup> Die große Trägheit der Kerne, im Vergleich mit den leichten und schnellen Elektronen, führt zu einer sich nahezu instantan auf die Kerndynamik einstellenden Elektronenkonfiguration. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache kann die gesamte Wellenfunktion  $\Psi$  als Produkt einer elektronischen  $\psi_{el}$  und einer Kernwellenfunktion  $\chi_N$  dargestellt werden. Während  $\psi_{el}$  explizit von den  $n$  Elektronenkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  ( $i=1,\dots,n$ ) abhängt, jedoch nur eine parametrische Abhängigkeit von den  $N$  Kernkoordinaten  $\mathbf{R}_j$  ( $j=1,\dots,N$ ) besitzt, ist  $\chi_N$  ausschließlich eine Funktion der Kernkoordinaten

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \psi_{el}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \chi_N(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N). \quad (3.1)$$

Die Gesamtenergie  $E$  einer festen Kernanordnung ist gegeben durch  $E = E_{el} + V_{KK}$ , wodurch ein effektives Potential definiert wird, in dem sich die Atomkerne bewegen. Wird die elektronische Schrödingergleichung für alle Kernkonfigurationen gelöst und daraus  $E$  berechnet, lässt sich für ein gegebenes System eine PES konstruieren.<sup>[95,96]</sup>

Das wesentliche Merkmal der DFT ist die Reduktion dieses  $n$ -Elektronenproblems, das von  $3n$  räumlichen Koordinaten und  $n$  Spinkoordinaten abhängt, auf ein 3-dimensionales Problem, das nur noch von den drei Raumkoordinaten  $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$  der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  abhängt. Wichtigste Grundlagen bilden daher die Hohenberg-Kohn-Theoreme, die besagen, dass die elektronische Energie eines nicht entarteten Grundzustandes ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte  $E_{el} = E_{el}[\rho(\mathbf{r})]$  ist und für die exakte Dichte den kleinsten Wert annimmt.<sup>[97]</sup> Zu jeder Grundzustandselektronendichte existiert ein eindeutig bestimmtes externes Potential und folglich eine eindeutige Grundzustandswellenfunktion. Damit existiert eine eineindeutige Zuordnung zwischen der Grundzustandselektronendichte und der Grundzustandswellenfunktion beziehungsweise dem externen Potential. Aus den Theoremen folgt somit auch, dass alle elektronischen Grundzustandseigenschaften eindeutig über die Grundzustandselektronendichte bestimmt sind. In der DFT setzt sich die funktionale Abhängigkeit der elektronischen Energie  $E_{el}$  von der Elektronendichte

$$E_{el}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

aus dem bereits erwähnten externen Potential  $V_{ext}[\rho]$  und dem Hohenberg-Kohn-Funktional  $F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]$  zusammen. Die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , die das Energiefunktional aus Gleichung 3.2 minimiert, ist die Grundzustandselektronendichte. Das externe Potential umfasst hier die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen, während  $F_{HK}[\rho]$  die kinetische Energie der Elektronen und die Elektronenwechselwirkungen untereinander enthält. Bis heute ist ein exakter Ausdruck für  $F_{HK}[\rho]$  unbekannt. Um jedoch eine geeignete Näherung dafür zu finden, wird



zunächst  $V_{ee}[\rho]$  in einen bekannten klassischen Coulomb-Term  $J[\rho]$  und einen unbekanntem nicht-klassischen Term  $V_{nkl}[\rho]$  aufgespalten.<sup>[98]</sup> Ein Ausdruck für  $T_e[\rho]$  wird nach dem Ansatz von Kohn und Sham erhalten,<sup>[99]</sup> indem ein fiktives und nicht wechselwirkendes Referenzsystem eingeführt wird. Das Referenzsystem kann exakt mit einer Slaterdeterminante beschrieben werden, die aus  $n$  besetzten Eielektronenwellenfunktionen  $\phi_k$  (Kohn-Sham-Orbitale) konzipiert ist. Dieses Referenzsystem aus  $n$  nicht wechselwirkenden Elektronen soll dabei die gleiche Grundzustandselektronendichte wie das System wechselwirkender Elektronen besitzen (Kohn-Sham-System), die als Summe der Betragsquadrate besetzter Orbitale

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^n |\phi_k|^2 \quad (3.3)$$

gegeben ist (in dieser und in folgenden Gleichungen werden atomare Einheiten verwendet). Wird  $F_{HK}[\rho]$  mit dem Energiefunktional der kinetischen Energie im wechselwirkungsfreien Kohn-Sham-Bild  $T_{KS}[\rho]$  erweitert und alle Ausdrücke, deren explizite Form nicht bekannt ist, in dem sogenannten Austausch-Korrelations-Funktional  $E_{xc}[\rho]$  zusammengefasst, resultiert

$$E_{el}[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

für das Funktional der Energie, mit  $E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{nkl}[\rho]$ . Eine Variationsrechnung für Gleichung 3.4 führt unter der Nebenbedingung orthonormaler Kohn-Sham-Orbitale  $\phi_k$  zu den Kohn-Sham-Gleichungen, die die komplexe  $n$ -Elektronen-Schrödingergleichung in einen Satz von  $n$  Eielektronen-Eigenwertgleichungen

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} \right] \phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (3.5)$$

transformieren, die selbstkonsistent gelöst werden können, wobei  $V_{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc}$  gegeben ist. Dabei stehen  $V_H$  für das Hartree Potential und  $V_{xc}$  für das Austausch-Korrelations-Potential. Dieses lässt sich als Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie nach der Elektronendichte bestimmen

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.6)$$

Die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen muss iterativ erfolgen, da in  $V_{KS}$  die gesuchten Kohn-Sham-Orbitale selbst enthalten sind. Hierfür wird ein Satz von Variationsfunktionen vorgegeben und  $V_{KS}$  bestimmt, womit die Kohn-Sham-Gleichungen gelöst werden. Die aus dieser Rechnung resultierenden  $n$  Funktionen mit niedrigsten Orbitalenergien werden ausgewählt und

aus diesen ein neues  $V_{KS}$  bestimmt, wobei dieses Vorgehen bis zur Selbstkonsistenz wiederholt wird. Die resultierenden Funktionen zu den  $n$  niedrigsten Orbitalenergien entsprechen schließlich den gesuchten Kohn-Sham-Orbitalen.<sup>[95,98]</sup>

Aufgrund des hohen Rechenaufwandes werden diese Rechnungen in der Praxis mit der Hilfe von Großrechnern durchgeführt. Diese erhalten als Eingabedaten neben Fundamentalkonstanten und den Koordinaten der Atomkernpositionen (beispielsweise aus GA-Berechnungen) auch Basisfunktionen, durch die alle Kohn-Sham-Orbitale dargestellt werden sowie einen geeigneten Ausdruck für die Berechnung von  $E_{xc}$ . Letzteres erweist sich als größte Schwierigkeit, da der genaue Ausdruck von  $E_{xc}$  beziehungsweise von  $V_{xc}$  nicht bekannt ist. Eine der Hauptaufgaben der DFT ist es deshalb geeignete Näherungen hierfür zu finden, wobei  $E_{xc}$  in einen Austausch- und einen entsprechenden Korrelationsteil  $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$  zerlegt wird.<sup>[98]</sup>

Es lassen sich dabei verschiedene Klassen von Austausch-Korrelations-Funktionalen unterscheiden.<sup>[100]</sup> Ausgangspunkt ist häufig die lokale Dichtenäherung (engl.: *local density approximation*; kurz: LDA), in der eine sich örtlich nur schwach ändernde Elektronendichte durch die Dichte eines homogenen Elektronengases genähert wird. In diesem Fall kann die Austausch-Korrelations-Energie als reines Funktional der Elektronendichte geschrieben werden. In der gradientenkorrigierten Dichtenäherung (engl.: *generalised gradient approximation*; kurz: GGA) werden nicht nur die Elektronendichten, sondern auch ihre Gradienten berücksichtigt, was eine Erweiterung der LDA darstellt. Die dritte Klasse sind die Hybrid-Funktionalen, die nur einen Teil des Austausch-Korrelations-Potentials dichtefunktionaltheoretisch erfassen, während ein Teil der Austauschenergie mit der Hartree-Fock-Methode (HF) berechnet wird. Diesen Funktionalen wird demnach ein gewisser Anteil an HF-Austausch beigemischt, worüber der Austauschanteil anhand von Slaterdeterminanten besser erfasst und dadurch die Selbstwechselwirkung der Elektronen verringert wird. Viele Austausch-Korrelations-Funktionalen zeigen einen solchen Selbstwechselwirkungsfehler, der einen falschen asymptotischen Verlauf von  $V_{xc}$  verursacht.<sup>[53]</sup> Dem entgegenzuwirken ist auch dadurch möglich, dass die Coulomb-Wechselwirkung im Austauschanteil der Austausch-Korrelations-Energie in einen kurz- und einen langreichweitigen Teil aufgespalten wird, wodurch die Flexibilität erhalten wird, beiden Teilen einen gewissen Anteil an exaktem HF-Austausch beizumischen. Diese Funktionalen werden als reichweitenkorrigierte beziehungsweise reichweitenseparierte Hybrid-Funktionalen bezeichnet, wodurch sich Selbstwechselwirkungsfehler eliminieren und Rydbergzustände sowie Charge-Transfer-Übergänge besser beschrieben lassen als mit gängigen GGA oder Hybrid-Funktionalen.<sup>[58,101]</sup>

In einem globalen Hybrid-Funktional fällt das Austausch-Korrelations-Potential asymptotisch mit  $-a/r$ , wobei  $a$  den Anteil an HF-Austausch darstellt. Um den exakten  $-1/r$  Verlauf zu erhalten, kann die bereits beschriebene Bereichsseparation in den Austauschanteil des Austausch-Korrelations-Potentials eingeführt und der langreichweitige Teil durch HF beschrieben werden. Technisch wird dies häufig mit Hilfe der Errorfunktion umgesetzt, indem der Coulomboperator wie folgt in einen kurz- und einen langreichweitigen Teil zerlegt wird

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{kurzreichweitig}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{langreichweitig}}. \quad (3.7)$$

Hierbei ist  $\omega$  ein einstellbarer Bereichsseparationsparameter, der an Experimente oder an genauere Vergleichsrechnungen angepasst werden kann.<sup>[55]</sup> Diese kurz- und langreichweitigen Teile führen zu einem allgemeinen Ausdruck für die Austausch-Korrelations-Energie

$$\begin{aligned}
 E_{xc}^{LC-DFT} &= \alpha E_x^{SR-HF}(\omega) + (1 - \alpha) E_x^{SR-DFT}(\omega) \\
 &+ \beta E_x^{LR-HF}(\omega) + (1 - \beta) E_x^{LR-DFT}(\omega) \\
 &+ E_c^{DFT},
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

mit kurz- und langreichweitigen HF-Anteilen, die durch die beiden Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  festgelegt werden können. Darin bezeichnet SR (engl.: *short-range*) den kurzreichweitigen und LR (engl.: *long-range*) den langreichweitigen Anteil der Austauschenergie  $E_x$ , der mit HF oder DFT berechnet werden kann. Der Korrelationsanteil  $E_c^{DFT}$  zur langreichweitigen korrigierten Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}^{LC-DFT}$  wird hingegen nur mit der DFT berechnet.

Um ausgehend von der Beschreibung der elektronischen Grundzustände mit der DFT auch angeregte Zustände erfassen zu können, eignet sich insbesondere die TDDFT, um die optischen Eigenschaften von Clustern zu beschreiben. Die TDDFT hat in bisherigen Studien eine sehr gute Übereinstimmung mit den Experimenten gezeigt und den entscheidenden Vorteil, vergleichsweise weniger rechenaufwendig zu sein als wellenfunktionsbasierte Methoden.<sup>[102]</sup> Sie kann als zeitabhängige Erweiterung des Hohenberg-Kohn-Theorems aufgefasst werden, in der das Runge-Gross-Theorem die Grundlage bildet,<sup>[103]</sup> worauf hier kurz eingegangen werden soll. Runge und Gross konnten zeigen, dass es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem zeitabhängigen externen Potential  $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$  und der zeitabhängigen Elektronendichte  $\rho(\mathbf{r}, t)$  für einen gegebenen Anfangszustand gibt. Das externe Potential umfasst nun neben der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen zusätzlich auch das äußere, zeitabhängige Feld.<sup>[103]</sup> In der TDDFT lässt sich somit ein zeitabhängiges Kohn-Sham-System definieren, das die gleiche Elektronendichte wie das real wechselwirkende System besitzt. Die Elektronendichte des Systems wird innerhalb des Kohn-Sham-Ansatzes durch die zeitabhängigen Kohn-Sham-Orbitale ausgedrückt. Um diese zu erhalten, ist in Analogie zur DFT eine iterative Lösung der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen notwendig

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_k = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}[\rho(\mathbf{r}, t)] \right] \phi_k. \tag{3.9}$$

Eigenschaften angeregter Zustände lassen sich mit der TDDFT aus der dynamischen Antwort des Grundzustandes auf die äußere Störung erhalten. Dabei ist es für eine „kleine“ zeitabhängige Störung möglich die Systemantwort linear zu beschreiben, was als lineare Antwort (engl.: *linear-response*) bezeichnet wird. Demnach kann für die Berechnungen nach dem Prinzip der zeitabhängigen Störungstheorie vorgegangen werden (vgl. Kapitel 2.2). Durch eine Kombination dieses Ansatzes mit der Dichtefunktionaltheorie, in der sogenannten *linear-response*-TDDFT, kann die Reaktion der Elektronen auf die zeitabhängige Störung proportional zur Stärke der Stö-

ung beschrieben werden.<sup>[98]</sup> Dazu wird die Elektronendichte in Abhängigkeit von der Frequenz der Störung betrachtet, um daraus schließlich Absorptionsspektren zu berechnen. Das betrachtete System wird zu Beginn durch die Parameter  $\mathbf{r}'$  und  $t'$  beschrieben. Nach der Störung befindet es sich in einem Zustand, der durch die Parameter  $\mathbf{r}$  und  $t$  charakterisiert wird. Für eine lineare Systemantwort ergibt sich damit für die zeitabhängige Elektronendichte in erster Ordnung

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \int \int dt' d^3\mathbf{r}' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') \delta V_{ext}(\mathbf{r}', t'). \quad (3.10)$$

Die Funktion  $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ , die den Störbeitrag erster Ordnung zum Störpotential beschreibt, wird als *linear-response*-Funktion bezeichnet und berechnet sich aus dem Störpotential

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{\delta \rho^{(1)}(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{ext}(\mathbf{r}', t')}. \quad (3.11)$$

Die *linear-response*-Funktion enthält die Informationen der beteiligten elektronischen Anregungen, die als Polstellen bei den jeweiligen Anregungsenergien enthalten sind. Sie wird über die Kohn-Sham-Orbitale ausgedrückt, deren Berechnung iterativ erfolgt. In der Praxis werden Übergangsenergien jedoch häufig mit der Hilfe eines Ansatzes von Casida berechnet, in dem die Bedingungen zum Auffinden der Übergangsenergien auf ein Matrix-Eigenwertproblem zurückgeführt werden.<sup>[103]</sup> Eigenwerte und Eigenvektoren dieser Matrix können mit Hilfe von Computern mit einem iterativen Matrixdiagonalisierungsverfahren berechnet werden, sodass als Ergebnis Übergangsfrequenzen und Oszillatorenstärken erhalten werden.

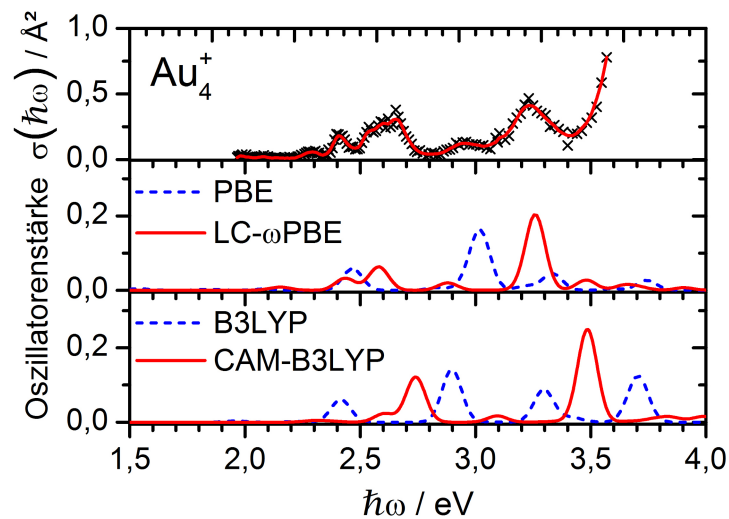
Zusammenfassend können Anregungsenergien und Oszillatorenstärken aus der *linear-response*-TDDFT als Antwort des Grundzustandes auf eine zeitabhängige, externe Störung berechnet werden. Aus der Kenntnis dieser Oszillatorenstärken und Anregungsenergien, die sich als Linienspektren darstellen lassen, lässt sich schließlich das Absorptionsspektrum konstruieren. Dafür müssen die berechneten Linienspektren mit Gaußfunktionen gefaltet und an die experimentellen Absorptionsspektren angepasst werden. Die Oszillatorenstärken  $f$  stehen dabei in einem direkten Zusammenhang mit den Absorptionsquerschnitten  $\sigma(\omega)$  aus den Experimenten, da  $f$  als integraler Absorptionsquerschnitt über eine gegebene spektroskopische Bande

$$f = \frac{2\varepsilon_0 m_e c}{\pi e^2} \int_{\text{Bande}} \sigma(\omega) d\omega \quad (3.12)$$

definiert ist.<sup>[65]</sup> Somit sind die berechneten Oszillatorenstärken ebenfalls mit den Übergangsdipolmatrixelementen der jeweiligen optischen Übergänge verknüpft (siehe Gleichung 2.19). Folglich ist es gerechtfertigt, die experimentell aufgezeichneten Absorptionsquerschnitte mit den Oszillatorenstärken aus den TDDFT-Berechnungen zu vergleichen, um gegebenenfalls Strukturinformationen über die im Molekularstrahl untersuchten Cluster erhalten zu können.

Die TDDFT ist insbesondere aufgrund ihrer relativ einfachen Anwendbarkeit ein weit verbreitetes Werkzeug, jedoch zeigen die bereits erwähnten gängigen Funktionale (LDA, GGA, Hybrid) diverse Schwierigkeiten bei der Beschreibung angeregter Zustände. Diese Tatsache ist auf das falsch beschriebene asymptotische Verhalten des Austausch-Korrelations-Potentials zurückzuführen.<sup>[53]</sup> Die bereits erwähnten LC-Funktionale sind jedoch in der Lage diesen Verlauf zu korrigieren und ermöglichen so eine bessere Beschreibung von Rydberg-Zuständen und Charge-Transfer-Übergängen,<sup>[55]</sup> weshalb sie sich in der Literatur für die Berechnung von Grund- und angeregten Zuständen neutraler Gold-<sup>[57]</sup> und Silbercluster bewährt haben.<sup>[56]</sup> Zudem wurde die Genauigkeit zahlreicher LC-Funktionale in der Berechnung von Absorptionsspektren neutraler Silbercluster intensiv in der Literatur getestet.<sup>[58]</sup>

Um die Vorteile dieser Funktionale zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3.2 ein Vergleich zwischen dem experimentell bestimmten Absorptionsspektrum des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters mit Simulationen von Absorptionsspektren, für die Struktur mit  $D_{2h}$ -Symmetrie, unter Verwendung verschiedener Funktionale gezeigt. Verglichen werden die Funktionale PBE (GGA-Funktional) und B3LYP (Hybrid-Funktional), die als technischer Standard betrachtet werden können, gemeinsam mit entsprechenden LC-Funktionalen, den sozusagen semi-lokalen Hybrid-Funktionalen, in denen der langreichweitige Anteil der Austausch-Korrelations-Energie im Wesentlichen mit HF berechnet wird.<sup>[53,54,104]</sup> Im Vergleich zu PBE und dem globalen Hybrid B3LYP, führt erst das langreichweitenkorrigierte LC- $\omega$ PBE- sowie das auf einem ähnlichen Prinzip basierende CAM-B3LYP-Funktional zu einer guten Übereinstimmung mit dem Experiment. Erst die Verwendung dieser LC-Funktionale ermöglicht demnach eine angemessene Beschreibung der spektralen Signatur von Gold-Silber-Clustern in den Experimenten.



**Abbildung 3.2:** Vergleich verschiedener Funktionale in der Vorhersage des Absorptionsspektrums des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters (oben). Die experimentellen Datenpunkte (Kreuze) werden von einem gleitenden Durchschnitt dreier aufeinanderfolgender Punkte (rote Linie) verbunden. Die TDDFT-Berechnungen ( $D_{2h}$ -Symmetrie) unter Verwendung des PBE- und des B3LYP-Funktionalen (blaue, gestrichelte Linien) liefern ein ähnliches, jedoch von dem Experiment abweichendes Ergebnis. Erst die LC-Funktionale LC- $\omega$ PBE und CAM-B3LYP (rote Linien) erzielen eine bessere Übereinstimmung.

---

### 3.2.2 Coupled-Cluster-Theorie

---

Mit der zuvor beschriebenen DFT beziehungsweise ihrer zeitabhängigen Erweiterung, der TDDFT, können die strukturellen und elektronischen Eigenschaften vieler Systeme bereits sehr gut beschrieben werden. Der Einfluß der Elektronenkorrelation wird jedoch nur empirisch über das Austausch-Korrelations-Potential berücksichtigt. Im Gegensatz dazu haben explizit korrelierte Methoden wie die Coupled-Cluster-Theorie (CC) den entscheidenden Vorteil, dass die Wellenfunktionen, die als Ansatz für eine Lösung der Schrödingergleichung verwendet werden, als Linearkombinationen von Determinanten angesetzt werden, die von einer Determinanten aus einer vorangehenden Hartree-Fock-Rechnung ausgehen.<sup>[95]</sup> Weitere Determinanten, die sogenannten Anregungen, werden aus dieser zuvor berechneten Hartree-Fock-Determinanten gebildet, indem die besetzten Orbitale durch unbesetzte ersetzt werden. In den meisten Fällen werden bei diesen wellenfunktionsbasierten Methoden nur Ein- und Zweifachanregungen der Referenz-Wellenfunktionen betrachtet, jedoch können auch bestimmte Klassen höherer Anregungen indirekt mitberücksichtigt werden beziehungsweise enthalten sein, was beim Coupled-Cluster-Ansatz als CCSD bezeichnet wird. Die CC-Methode wurde 1958 für die Untersuchung von Atomkernen entwickelt, später jedoch auch auf die Berechnungen der elektronischen Struktur molekularer Systeme erweitert und hat sich dabei für die Lösung chemischer Problemstellungen etabliert.<sup>[105]</sup> Sie ist im Allgemeinen sehr viel rechenzeitintensiver als die DFT, weshalb die Berechnungen für viele der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme noch nicht oder nur teilweise abgeschlossen sind. Erste bislang noch nicht publizierte Ergebnisse werden dennoch vorgestellt, um sie qualitativ mit den DFT-Ergebnissen vergleichen zu können.

Im Gegensatz zur DFT werden in der CC-Theorie Multi-Elektronen-Wellenfunktionen ausgehend von einer HF-Referenzrechnung erzeugt, wodurch die Elektronenkorrelation explizit berücksichtigt werden kann.<sup>[95]</sup> Dabei lautet die fundamentale Gleichung der CC-Theorie

$$|\psi\rangle = e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle. \quad (3.13)$$

Diese Gleichung dient als Ansatz für eine Wellenfunktion in der Schrödingergleichung  $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ , wobei  $|\psi\rangle$  die korrelierte Grundzustandswellenfunktion und  $|\phi_0\rangle$  die normierte Hartree-Fock-Referenzwellenfunktion beschreibt. Der Operator  $e^{\hat{T}}$  wird in einer Taylorreihe

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (3.14)$$

nach dem Clusteroperator  $\hat{T}$  entwickelt, der auf die HF-Referenzwellenfunktion wirkt. Der Clusteroperator  $\hat{T}$  wird dabei in der Form  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n$  geschrieben, wobei  $n$  die Anzahl von  $n$ -Teilchen Anregungen ergibt. Für den Ein-Teilchen Anregungsoperator  $\hat{T}_1$  und den Zwei-Teilchen Anregungsoperator  $\hat{T}_2$  gilt

$$\hat{T}_1 |\phi_0\rangle = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a |\phi_i^a\rangle \quad (3.15)$$

$$\hat{T}_2 |\phi_0\rangle = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} |\phi_{ij}^{ab}\rangle, \quad (3.16)$$

wobei die Clusteroperatoren  $\hat{T}_i$  aus der HF-Referenz  $|\phi_0\rangle$  alle  $i$ -fach angeregten Slaterdeterminanten, beispielsweise  $|\phi_{ij}^{ab}\rangle$  aus dem  $\hat{T}_2$  Operator, erzeugen. Der  $\hat{T}_2$  Operator wandelt somit die HF-Slaterdeterminante in eine Linearkombination aller möglicher zweifach angeregter Slaterdeterminanten um. Somit stellen die  $|\phi_{ij}^{ab}\rangle$  Slaterdeterminanten dar, bei denen die besetzten Orbitale  $|\phi_i\rangle$  und  $|\phi_j\rangle$  durch die unbesetzten  $|\phi^a\rangle$  und  $|\phi^b\rangle$  ersetzt werden, wobei es üblich ist die Entwicklungskoeffizienten  $t_{ij..}^{ab..}$  als Amplituden zu bezeichnen. Die Operatoren  $\hat{T}_1$  und  $\hat{T}_2$  erzeugen somit alle Ein- und Zweifachanregungen, wobei gezeigt werden kann, dass  $\hat{T}_2$  den wichtigsten Korrekturbeitrag leistet.<sup>[95]</sup>

Das Prinzip ist, dass der Clusteroperator  $\hat{T}$  die korrelierte Wellenfunktion  $|\psi\rangle$  als Linearkombination von Slaterdeterminanten darstellt, die  $|\phi_0\rangle$  und mögliche Anregungen beinhalten, wodurch die Schrödingergleichung schließlich iterativ gelöst werden kann. Aufgrund der Form des Clusteroperators (Gleichung 3.14) sind in der Wellenfunktion  $e^{\hat{T}_2} |\phi_0\rangle$  neben den Zweifachanregungen auch höhere, beispielsweise Quadrupelanregungen, enthalten. Sie werden aber nur näherungsweise berechnet, da Koeffizienten dieser Quadrupelanregungen als Produkte der Koeffizienten von Zweifachanregungen enthalten sind, im Gegensatz zu einer expliziten Berücksichtigung mit einem  $\hat{T}_4$  Operator. In dieser Arbeit wird die CCSD(T)-Methode eingesetzt, in der selbst Dreifachanregungen, die nur einen sehr kleinen Beitrag leisten, störungstheoretisch berücksichtigt werden. Dadurch wird der Rechenaufwand minimiert, der sich bei einer expliziten Beschreibung der Dreifachanregungen mit dem  $\hat{T}_3$  Operator (CCSDT) ergeben würde. Schließlich können mit Gradientenoptimierungsverfahren, wie sie auch in der DFT eingesetzt werden, lokale Optimierungen auf Basis von CCSD(T)-Rechnungen durchgeführt werden.

Um die optischen Eigenschaften der Cluster nach einer CCSD(T)-Optimierung beschreiben zu können, eignet sich besonders die EOM-CCSD-Methode.<sup>[106]</sup> Mit dieser werden spektroskopische Eigenschaften aus einem nicht hermiteschen Eigenwertproblem erhalten, um Oszillatorenstärken und Übergangsenergien zu berechnen. Diese können anschließend mit den Experimenten und den Ergebnissen aus der TDDFT verglichen werden und gestatten es so, den Einfluss einer explizit berücksichtigten Elektronenkorrelation zu untersuchen.

Die Grundzüge der EOM-Methode sind in der Literatur für quantenchemische Problemstellungen beschrieben worden.<sup>[107,108]</sup> Von Bartlett wird gezeigt, wie EOM-CCSD für die Berechnung der optischen Eigenschaften molekularer Systeme eingesetzt werden kann, wobei es sich um eine formal exakte Methode handelt, die lediglich durch die alleinige Betrachtung der Ein- und Zweifachanregungen begrenzt wird.<sup>[109,110]</sup> Der Formalismus dient hier ausschließlich dazu Energiedifferenzen zu berechnen, diese aber potentiell genauer als vergleichbar aufwendige Methoden, mit denen die Gesamtenergie elektronischer Zustände berechnet werden kann.<sup>[111]</sup> In der Chemie hat sich die Methode in den letzten Jahren immer stärker etabliert und als nützliches

Werkzeug in der Beschreibung elektronischer Anregungsenergien von Molekülen und Clustern herausgestellt, wenn auch ein erheblicher Rechenaufwand mit ihrer Verwendung einhergeht und somit die Anzahl zugänglicher Systeme stark begrenzt ist. Dennoch sind bereits für viele kleine Clustersysteme, darunter auch Gold- und Silbercluster, Absorptionsspektren mit der EOM-CCSD-Methode berechnet und zusätzlich mit der TDDFT verglichen worden. <sup>[44,48,57,58]</sup>

Die theoretische Grundlage der EOM-CC basiert auf einer zeitabhängigen Erweiterung der Coupled-Cluster-Theorie und soll hier nur grob skizziert werden. <sup>[110,111]</sup> In dieser wird die Wellenfunktion eines elektronisch angeregten Zustandes

$$|\psi_k\rangle = \hat{R}_k e^{\hat{T}} |\phi_0\rangle, \quad (3.17)$$

ausgehend von der Hartree-Fock-Wellenfunktion  $|\phi_0\rangle$ , mit Hilfe eines sogenannten Anregungsoperators  $\hat{R}_k$  erzeugt. Dieser lässt sich analog zum Clusteroperator  $\hat{T}$  beschreiben, der im Rahmen der CC-Methode eingeführt wurde. Durch die Operatoren  $\hat{R}$  und  $e^{\hat{T}}$  wird ein Zusammenhang zwischen der Referenzfunktion  $|\phi_0\rangle$  (der Slaterdeterminanten aus einer HF-Rechnung) und einem ganzen Satz an Slaterdeterminanten  $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$ , den möglichen Anregungen, bestimmt. Wird  $|\psi_k\rangle$  in die Schrödingergleichung eingesetzt, resultiert die Energieeigenwertgleichung

$$\hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R}_k |\phi_0\rangle = E_k e^{\hat{T}} \hat{R}_k |\phi_0\rangle \quad (3.18)$$

für den angeregten Zustand  $|\psi_k\rangle$ . Eine besondere Eigenschaft der Operatoren  $\hat{R}$  und  $\hat{T}$  ist, dass sie kommutieren, da sie Anregungsoperatoren derselben Referenzwellenfunktion sind. Wird die Schrödingergleichung von links mit  $e^{-\hat{T}}$  multipliziert folgt

$$e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} \hat{R}_k |\phi_0\rangle = E_k \hat{R}_k |\phi_0\rangle, \quad (3.19)$$

wodurch der sogenannte Ähnlichkeitstransformierte Hamiltonoperator  $\hat{H} = e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}}$  eingeführt werden kann und die Gleichung

$$\hat{H} \hat{R}_k |\phi_0\rangle = E_k \hat{R}_k |\phi_0\rangle \quad (3.20)$$

für den  $k$ -ten angeregten Zustand erhalten wird. Ein besonderer Effekt dieser Ähnlichkeitstransformation, bedingt durch die Nichtlinearität des Clusteroperators, führt zu der impliziten Berücksichtigung höherer Anregungen, was die EOM-CCSD von der Konfigurationswechselwirkung mit Ein- und Zweifachanregungen (engl.: *configuration interaction singles and doubles*; kurz: CISD) unterscheidet. <sup>[109]</sup> Zunächst werden die Parameter für den Operator  $\hat{T}$  aus Gleichung 3.20 erhalten, für den Fall dass  $\hat{R} = \hat{1}$  angesetzt wird. Im Anschluss werden die gewonnenen Parameter



---

bei der Lösung der Gleichung für  $\hat{R}$  verwendet. Die unabhängige Lösung der Gleichung für  $\hat{R}$  und  $\hat{T}$  spiegelt dabei die störungstheoretische Natur der Elektronenkorrelation wider.<sup>[111]</sup> Dargestellt in der Basis der Slaterdeterminanten  $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$  geht Gleichung 3.20 in ein Matrix-Eigenwertproblem über, dass nach geeigneter Transformation zu

$$(\tilde{\mathbf{H}} - 1E_0) \mathbf{R}_k = \varepsilon_k \mathbf{R}_k \quad (3.21)$$

führt und direkt die Übergangsenergien aus der Referenzfunktion als Eigenwerte  $\varepsilon_k = E_k - E_0$  liefert. Es ist zu beachten, dass es sich bei  $\tilde{\mathbf{H}}$  um einen nicht hermiteschen Operator handelt, was dazu führt, dass sich die linksseitigen und rechtsseitigen Eigenvektoren dieses Operators unterscheiden. Bezüglich des linksseitigen Eigenvektors ergibt sich eine zu Gleichung 3.21 analoge Eigenwertgleichung, die gelöst werden muss. Die Diagonalisierung der  $\tilde{\mathbf{H}}$ -Matrix wird mit einem Davidson-Algorithmus durchgeführt, wie er auch bei anderen quantenchemischen Methoden zum Einsatz kommt.<sup>[110]</sup> Im Anschluss an die Berechnung der Übergangsenergien werden schließlich die Oszillatorenstärken aus Übergangsdipolmatrixelementen der beteiligten Übergänge berechnet. Das weitere Vorgehen erfolgt dabei analog zum Vorgehen bei der TDDFT. Die aus einer EOM-CCSD-Rechnung erhaltenen Linienspektren, bestehend aus Oszillatorenstärken in Abhängigkeit von Übergangsenergien, werden mit Gaußfunktionen gefaltet und dabei an die experimentellen Absorptionsspektren angepasst.

Sowohl mit der TDDFT- als auch mit der EOM-CCSD-Methode ist es somit möglich, Absorptionsspektren für mögliche Strukturkandidaten zu berechnen, die aus einer globalen Optimierungsrechnung mit dem *pool*-BCGA erhalten wurden. Im folgenden Abschnitt sollen diese beiden Methoden an ausgewählten Beispielen miteinander verglichen werden.

---

### 3.2.3 Vergleich der eingesetzten Methoden

---

Die Nachoptimierung der Strukturkandidaten aus der globalen Optimierung wird im Falle der DFT-Berechnungen überwiegend mit dem *open-source*-Quantenchemieprogramm *NWChem* v6.1-5 durchgeführt.<sup>[112]</sup> Das Gleiche gilt für die Simulationen optischer Spektren unter Einsatz der TDDFT. Geometrieoptimierungen basierend auf CCSD(T)-Rechnungen werden dagegen hauptsächlich mit *Gaussian09* durchgeführt,<sup>[113]</sup> da Testrechnungen mit *NWChem* auf eine erheblich bessere Effizienz von *Gaussian09* in den Coupled-Cluster-Berechnungen hinweisen. Dies gilt auch für die Simulation optischer Spektren mit der EOM-CCSD-Methode, die aufgrund dieser geringeren Effizienz nur teilweise mit *NWChem* durchgeführt werden. Die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse, ausgehend von diesen beiden Programmen, wurde jedoch an ausgewählten Beispielen getestet. Für weitere Details zu den Rechnungen sei auf die bereits publizierten Arbeiten im Ergebnisteil dieser Arbeit verwiesen (Kapitel 4).

Eine besondere Rolle in allen hier vorgestellten Rechnungen kommt den relativistischen Effekten zu, die insbesondere in Gold wesentlich stärker ausgeprägt sind als in seinen Nachbarn und wesentlich größer sind als für andere Elemente mit einer Ordnungszahl unter 100. Die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals im Goldatom führt zu einem sehr hohen Ionisationspotential

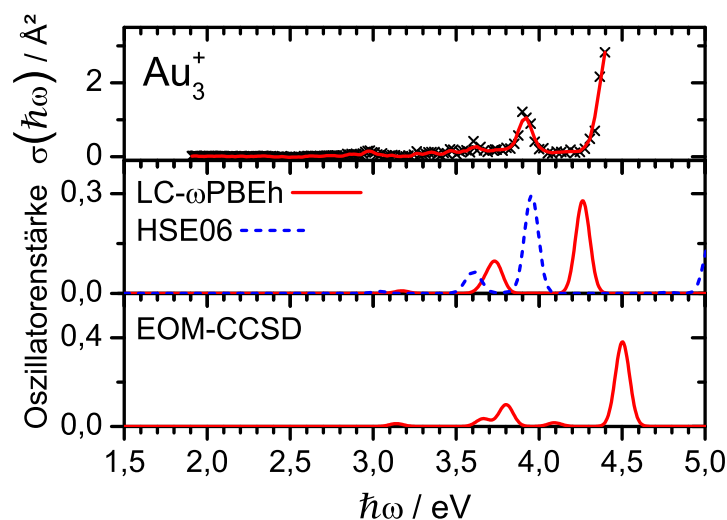
---

von 9.2 eV (vgl. 7.6 eV für Silber).<sup>[114]</sup> Dieser sogenannte direkte relativistische Effekt verursacht eine stärkere Abschirmung der Kernladung und somit eine Expansion von Orbitalen mit höherem Bahndrehimpuls, was als indirekter relativistischer Effekt bezeichnet wird. Die Stabilisierung des 6s-Zustandes führt demnach direkt zu einer vergrößerten ersten Ionisierungsenergie und einer erhöhten Elektronenaffinität, während der indirekte Effekt zu einer verkleinerten 5d/6s-Energielücke führt. Wichtig ist auch der spinabhängige relativistische Effekt, die sogenannte Spin-Bahn-Kopplung, die besonders bei schweren *p*-Block Elementen eine entscheidende Rolle spielt und zu einer Aufspaltung aller Orbitale mit einem von Null verschiedenen Bahndrehimpuls führt. Dies verdeutlicht, dass die Chemie des Goldes nur unter Berücksichtigung relativistischer Effekte korrekt verstanden werden kann.<sup>[115]</sup>

Generell basieren alle Methoden, die relativistische Effekte in die Berechnungen miteinbeziehen, auf der Dirac-Gleichung, die aufgrund der expliziten Berücksichtigung von Spinkoordinaten von einer vierkomponentigen Wellenfunktion ausgeht.<sup>[116]</sup> Diese kann jedoch vereinfacht werden, indem sie auf ihre zweikomponentige Form reduziert wird.<sup>[117]</sup> Einige gängige Näherungen sind die sogenannte ZORA (engl.: *zeroth order regular approximation*) oder die Douglas-Kroll-Näherung (DK),<sup>[118]</sup> die in ihrer skalar-relativistischen Form in dieser Arbeit getestet wurden. Am weitesten verbreitet ist allerdings die Verwendung von relativistischen Pseudopotentialen (engl.: *effective core potential*; kurz: ECP), die hier überwiegend zum Einsatz kommen. Skalar-relativistische Allelektronen-Rechnungen mit der ZORA- oder der DK-Methode zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit Rechnungen unter Verwendung dieser skalar-relativistischen ECP, weshalb sie nur für Testzwecke eingesetzt werden, aufgrund des höheren Rechenaufwandes der mit ihrem Einsatz verbunden ist. Für die Berechnungen mit ECP wird überwiegend der Def2-TZVPP-Basissatz von Triple-Zeta-Qualität verwendet,<sup>[119]</sup> der zusätzliche Polarisationsfunktionen enthält und im direkten Vergleich mit dem korrelationskonsistenten aug-cc-pVTZ-Basissatz, der ebenfalls durch diffuse Funktionen erweitert ist,<sup>[120]</sup> sowohl in DFT- als auch in CC-Rechnungen die besten Ergebnisse liefert. In den Berechnungen werden zahlreiche LC-Funktionale getestet, wobei das LC- $\omega$ PBE und das LC- $\omega$ PBEh-Funktional sowohl die beste Übereinstimmung mit den Experimenten als auch den EOM-CCSD-Rechnungen zeigen.

Die ersten EOM-CCSD-Ergebnisse dieser Arbeit werden im Folgenden an Beispielen der dreiatomigen Au<sub>3</sub><sup>+</sup>- und Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>- und der vieratomigen Au<sub>4</sub><sup>+</sup>- und Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>-Modellsysteme vorgestellt. In den Simulationen werden Grundzustandsstrukturen eingesetzt, die je nach zeitabhängiger Quantenchemiemethode im Rahmen der DFT oder der CCSD(T) lokal optimiert werden, um sicherzustellen, dass angeregte Zustände der jeweiligen Cluster aus den Minima ihrer entsprechenden PES heraus, also ihren Gleichgewichtsgeometrien, erfasst werden. Die noch nicht veröffentlichten experimentellen Absorptionsspektren der Trimere Au<sub>3</sub><sup>+</sup> und Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> im Vergleich mit TDDFT- (LC- $\omega$ PBEh/HSE06, Def2-TZVPP-Basissatz, Def2-ECP) und EOM-CCSD-Ergebnissen (gleicher Basissatz und ECP) sind in Abbildung 3.3 und 3.4 gezeigt. Zusätzlich zu diesen Rechnungen werden Ergebnisse vorgestellt, die mit dem HSE06-Funktional erhalten werden. Dabei handelt es sich ebenfalls um ein reichweitensepariertes Hybrid-Funktional, jedoch mit einem HF-Beitrag nur im kurzreichweitigen Teil, während der langreichweitige Anteil mit DFT beschrieben wird.<sup>[121,122]</sup>

Im Falle des Au<sub>3</sub><sup>+</sup>-Clusters (*D*<sub>3h</sub>-Symmetrie) kann die spektrale Signatur des experimentellen Absorptionsquerschnittes gut von den TDDFT-Rechnungen unter Verwendung des LC- $\omega$ PBEh-Funktionals reproduziert werden (Abbildung 3.3). Die Übergangsenergien sind jedoch im Ge-

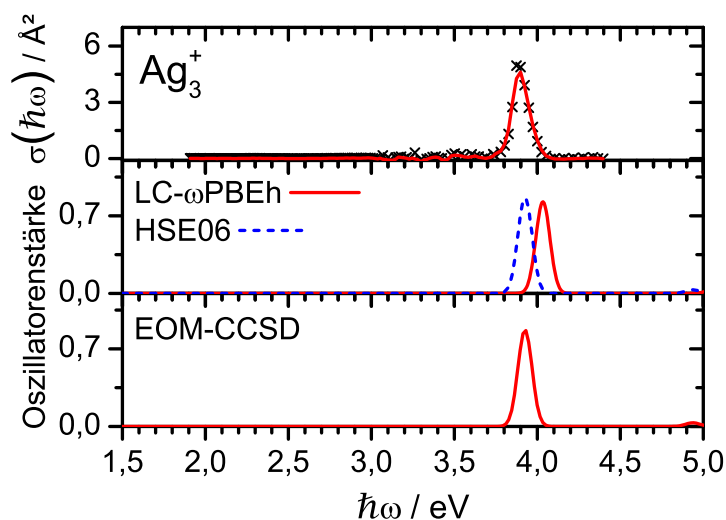


**Abbildung 3.3:** Absorptionsspektrum des  $\text{Au}_3^+$  Clusters (oben) im Vergleich mit TDDFT- (mitte) und EOM-CCSD-Rechnungen (unten). Die experimentellen Datenpunkte (Kreuze) werden von einem gleitenden Durchschnitt dreier aufeinanderfolgender Punkte (rote Linie) verbunden. Qualitativ liefern die beiden theoretischen Methoden gute Ergebnisse, sowohl was Übergangsenergien als auch die Intensitäten betrifft. Das LC- $\omega$ PBEh-Funktional (rote Linie) zeigt dabei eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als HSE06 (blaue, gestrichelte Linie), das ein rotverschobenes Absorptionsspektrum im Vergleich zur EOM-CCSD (rote Linie) vorhersagt.

gensatz zu der EOM-CCSD-Rechnung, die die Anregungsenergien prinzipiell besser erfasst, um etwa 0.3 eV rotverschoben. Das EOM-CCSD-Spektrum zeigt zudem eine stärkere Struktur des gemessenen Peaks bei 3.9 eV, was in Bezug auf das Experiment bislang noch nicht im Detail verstanden werden kann. Das HSE06-Funktional dagegen beschreibt zwar ebenfalls die Signatur des Spektrums korrekt, dieses ist im Vergleich dazu jedoch stark rotverschoben. Bezüglich der relativen Intensitäten zeigt sich hingegen für beide Methoden und beiden eingesetzten Funktionalen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experimentellen Absorptionsspektrum. Zudem deutet eine genauere Untersuchung der beteiligten Anregungen aus einer Populationsanalyse darauf hin, dass diese signifikante Beiträge von  $d \rightarrow s/p$ -Übergängen aufweisen.

Im Falle des  $\text{Ag}_3^+$ -Clusters ( $D_{3h}$ -Symmetrie) ist der einzige im experimentellen Absorptionsspektrum sichtbare Übergang bei etwa 3.9 eV von beiden Methoden gut reproduziert. Die TDDFT-Rechnung mit dem LC- $\omega$ PBEh-Funktional ist jedoch um etwa 0.1 eV zum experimentellen Spektrum blauverschoben (Abbildung 3.4). Das EOM-CCSD-Spektrum zeigt eine bessere Übereinstimmung, die jedoch ebenfalls durch den Einsatz des HSE06-Funktionalen erreicht werden kann, das generell eine gute Wahl für kationische Silbercluster zu sein scheint. Dieser Sachverhalt ist im Ergebnisteil dieser Arbeit in einer Studie an größeren Silber-Clusterkationen gezeigt.<sup>[52]</sup> Eine genauere Untersuchung der beteiligten Anregungen des  $\text{Ag}_3^+$ -Clusters deutet außerdem darauf hin, dass sie als  $s \rightarrow p$ -Übergänge interpretiert werden können, im Gegensatz zu den Signalen im Absorptionsspektrum des  $\text{Au}_3^+$ -Clusters, die einen gewissen  $d$ -Ateil aufweisen.

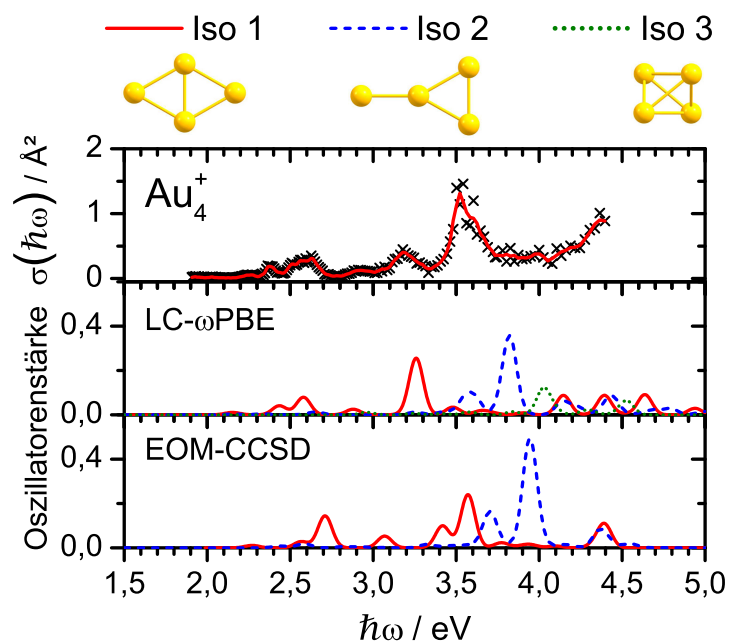
Zusammenfassend stimmen beide Methoden gut in der Berechnung der Oszillatorenstärken überein. Die Resultate mit dem HSE06-Funktional spiegeln zudem den großen Vorteil der DFT wider, durch geeignete Wahl des Funktionalen an eine Problemstellung angepasst werden zu können.



**Abbildung 3.4:** Absorptionsspektrum des  $\text{Ag}_3^+$ -Clusters (oben) im Vergleich mit TDDFT- (mitte) und EOM-CCSD-Rechnungen (unten). Die experimentellen Datenpunkte (Kreuze) werden von einem gleitenden Durchschnitt dreier aufeinanderfolgender Punkte (rote Linie) verbunden. Qualitativ liefern die beiden theoretischen Methoden gute Ergebnisse, sowohl was Übergangsenergien als auch die Intensitäten betrifft. Hier führt das LC- $\omega$ PBEh-Funktional (rote Linie) zu einer Blauverschiebung von 0.1 eV, während HSE06 (blaue, gestrichelte Linie) eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment und der EOM-CCSD-Rechnung (rote Linie) zeigt.

Die experimentellen Absorptionsspektren der vieratomigen Modellsysteme  $\text{Au}_4^+$  und  $\text{Ag}_4^+$ , im Vergleich mit Ergebnissen aus der TDDFT und der EOM-CCSD, werden im Folgenden gezeigt. Experimentell wurde der Spektralbereich in diesen Messungen, im Gegensatz zu den bisher publizierten Arbeiten, auf  $\hbar\omega = 1.9\text{-}4.4$  eV erweitert. Aufgrund mehrerer relevanter Strukturkandidaten werden im Falle der Tetramere für eine bessere Übersicht nur TDDFT-Ergebnisse vorgestellt, die mit dem LC- $\omega$ PBE-Funktional erhalten werden. Dabei werden für beide Systeme drei Struktur motive berücksichtigt, der Rhombus, als vermeintliches Grundzustandsisomer (Iso 1,  $D_{2h}$ ), die Y-Struktur (Iso 2,  $C_{2v}$ ) und das verzerrte Tetraeder (Iso 3,  $D_{2d}$ ). Ausgehend von der DFT liegen beim  $\text{Au}_4^+$ -Cluster der Rhombus und die Y-Struktur mit einer Energiedifferenz von nur +0.14 eV energetisch sehr dicht zusammen, während der verzerrte Tetraeder mit einer Energiedifferenz von +0.37 eV etwas höher liegt. Auch für den  $\text{Ag}_4^+$ -Cluster liefert die DFT die gleiche Reihenfolge, jedoch liegt die Y-Struktur mit einer Energiedifferenz von +0.19 eV zum Rhombus energetisch etwas höher, während der verzerrte Tetraeder mit einer Energiedifferenz von +0.27 eV energetisch etwas näher an den Rhombus heranrückt.

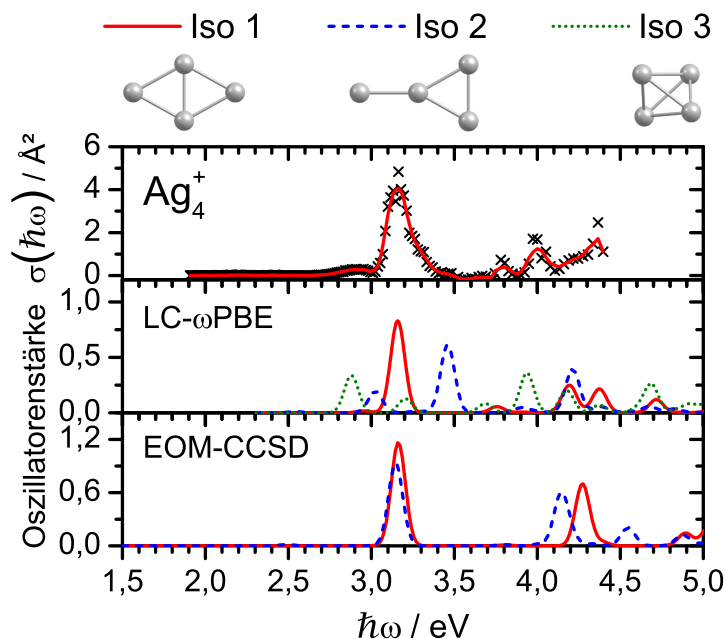
Das experimentelle Absorptionsspektrum von  $\text{Au}_4^+$  in Abbildung 3.5 zeigt beginnend bei 3.4 eV eine intensive Bande, die in bisher publizierten Ergebnissen aufgrund des kleineren Messbereichs von  $\hbar\omega = 1.9\text{-}3.5$  eV nur im Ansatz zu erkennen war. Bezogen auf diesen Übergang kann ausgehend von Ergebnissen der TDDFT (LC- $\omega$ PBE/Def2-TZVPP) ein Beitrag der Y-Struktur zum Absorptionsspektrum diskutiert werden, was im Rahmen einer Publikation aus dieser Arbeit auch für verschiedene LC-funktionale gezeigt werden konnte.<sup>[50]</sup> Eine Aussage darüber, welche Spezies dominant im Molekularstrahl vorliegt, kann dabei jedoch nicht getroffen werden. Inwieweit Iso 3 zum experimentellen Absorptionsspektrum beiträgt kann ebenfalls nicht überprüft werden,



**Abbildung 3.5:** Absorptionsspektrum des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters (oben) im Vergleich mit TDDFT- (mitte) und EOM-CCSD-Rechnungen (unten) für verschiedene Strukturisomere. Die experimentellen Datenpunkte (Kreuze) werden von einem gleitenden Durchschnitt dreier aufeinanderfolgender Punkte (rote Linie) verbunden. Qualitativ stimmen die TDDFT- und EOM-CCSD-Rechnungen gut für die verschiedenen Isomere überein und deuten auf das Vorliegen von Iso 2 im Experiment. Die Berechnung des EOM-CCSD-Spektrums für Iso 3 ist noch nicht abgeschlossen.

da Absorptionssignale des verzerrten Tetraeders geringere Intensitäten aufweisen und mit Signalen der anderen Isomere überlagern. Die EOM-CCSD-Rechnungen (Def2-TZVPP) zeigen im Vergleich zu den TDDFT-Ergebnissen eine schlechtere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, sowohl was die Anregungsenergien als auch -intensitäten angeht, tendentiell aber ein ähnliches Resultat. Ein Beitrag der Y-Struktur zum experimentellen Absorptionsspektrum kann hier jedoch ebenfalls diskutiert werden. Lediglich die Berechnung des Absorptionsspektrums für Iso 3 ist mit dieser Methode noch nicht abgeschlossen. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die hier gezeigten EOM-CCSD-Rechnungen, aufgrund des sehr hohen Rechenaufwandes, für den  $\text{Au}_4^+$ -Cluster bisher nur bis zu einer Photonenenergie von etwa 4.5 eV vorhanden sind und in Zukunft auf einen größeren Spektralbereich erweitert werden müssen.

Im Gegensatz zum Absorptionsspektrum des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters treten für  $\text{Ag}_4^+$ , abgesehen von dem intensiven Übergang bei 3.2 eV, einige schwach intensive Übergänge ab 3.8 eV auf, die prinzipiell als Überlagerung von Signalen aller beteiligten Isomere interpretiert werden können, wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist. Die Übereinstimmung zwischen den TDDFT- (LC- $\omega$ PBE/Def2-TZVPP) und den EOM-CCSD-Rechnungen (Def2-TZVPP) ist für den Rhombus als vermeintliches Grundzustandsisomer sehr gut und es ist deutlich zu erkennen, dass dieses den größten Beitrag zum experimentellen Absorptionsspektrum leistet. Was die Übereinstimmung in der Vorhersage des optischen Verhaltens der Y-Struktur angeht, zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen der TDDFT und der EOM-CCSD. Ausgehend von der TDDFT kann ein Beitrag von Iso 2 aufgrund des zusätzlichen Peaks knapp unter 3.5 eV ausgeschlossen werden, während Iso 1 und Iso 2



**Abbildung 3.6:** Absorptionsspektrum des  $\text{Ag}_4^+$ -Clusters (oben) im Vergleich mit TDDFT- (mitte) und EOM-CCSD-Rechnungen (unten) für verschiedene Strukturisomere. Die experimentellen Datenpunkte (Kreuze) werden von einem gleitenden Durchschnitt dreier aufeinanderfolgender Punkte (rote Linie) verbunden. Qualitativ liefern beide Methoden gute Ergebnisse, sowohl was die Übergangsenergien als auch die Intensitäten betrifft. Die Berechnung des EOM-CCSD-Spektrums für Iso 3 ist ebenfalls noch nicht abgeschlossen.

ausgehend von der EOM-CCSD-Rechnung kaum unterschieden werden können. Zudem ist die Berechnung des Absorptionsspektrums mit der EOM-CCSD-Methode für Iso 3 im Falle des  $\text{Ag}_4^+$ -Clusters ebenfalls noch nicht abgeschlossen, die TDDFT zeigt aber auch für dieses Strukturmotiv, dass ein kleiner Beitrag zum Absorptionsspektrum nicht ausgeschlossen werden kann.

Auch im Falle der Tetramere zeigt eine genauere Untersuchung der beteiligten Anregungen ausgehend von einer Populationsanalyse, dass die beobachteten Absorptionssignale des  $\text{Ag}_4^+$ -Clusters überwiegend als  $s \rightarrow p$ -Übergänge betrachtet werden können, während der  $\text{Au}_4^+$ -Cluster Übergänge mit signifikanten  $d \rightarrow s/p$ -Beiträgen aufweist, die auf die relativistisch bedingte  $s$ - $d$ -Hybridisierung in Gold zurückgeführt werden können.

Zusammenfassend lässt sich anhand dieser ausgewählten Beispiele für reine drei- und vieratomige Edelmetallcluster zeigen, dass die LC-Funktionale allgemein sehr gute Ergebnisse liefern können und dabei sowohl im Einklang mit den experimentellen Absorptionsspektren als auch den EOM-CCSD-Berechnungen stehen. Dadurch wird die Verwendung dieser langreichweiteng-korrigierten Funktionale für die Beschreibung diverser in dieser Arbeit behandelte Systeme, darunter auch Gold-Silber-Mischcluster, auch von theoretischer Seite gerechtfertigt. Vor allem aber wird gezeigt, dass es nicht genügt auf nur eine theoretische Methode zurückzugreifen um die vorliegenden Experimente quantitativ deuten zu können. Wie die jeweiligen Unterschiede zwischen den hier vorgestellten Methoden und die allgemein gute Übereinstimmung mit den Experimenten im Detail begründet werden kann, ist dabei Gegenstand aktueller Studien.

---

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Mit dem in Kapitel 2 vorgestellten experimentellen Aufbau konnten Absorptionsspektren von Gold-Silber-Clusterkationen verschiedener Größe und Zusammensetzung aufgenommen und mit Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen verglichen werden, die in Kapitel 3 näher erläutert wurden. Auf diese Weise konnten die geometrischen Strukturen der untersuchten Systeme aufgeklärt werden, um im nächsten Schritt die vorliegenden Bindungsverhältnisse im Detail verstehen zu können. Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in diversen Fachzeitschriften veröffentlicht. Sie sind am Ende dieses Kapitels in einer Publikationsliste zusammengefasst. Auf diese Publikationen soll im Folgenden kurz eingegangen werden, mit dem Ziel die wesentlichen Ergebnisse dieser Dissertation zusammenhängend darzustellen.

In der ersten Veröffentlichung wurde das experimentelle und theoretische Vorgehen für die Messung und Deutung optischer Absorptionsspektren zur Strukturaufklärung isolierter Cluster erstmalig vorgestellt.[Publikation 1] Nach erfolgreichem Aufbau des Experimentes, das zu Beginn nur Absorptionsquerschnitte im Spektralbereich  $\hbar\omega = 1.9\text{-}3.5$  eV aufzeichnen konnte, war es zunächst wichtig, dieses auf seine Reproduzierbarkeit im Vergleich mit literaturbekannten Systemen zu untersuchen, aber auch die erarbeiteten, theoretischen Methoden in der Beschreibung der optischen Eigenschaften zu überprüfen. Der  $\text{Au}_4^+$ - und der  $\text{Ag}_4^+$ -Cluster waren dabei ideale Testsysteme und deren theoretische Beschreibung eine sehr gute Voraussetzung, um ebenfalls gemischte Cluster dieser beiden Metalle zu untersuchen. Es stellte sich heraus, dass die literaturbekannten Absorptionsspektren von  $\text{Au}_4^+$  und  $\text{Ag}_4^+$  sehr gut reproduziert werden konnten. Im nächsten Schritt war es somit wichtig zu klären, inwieweit die theoretische Methode geeignet ist, um Strukturen und Absorptionsspektren von Molekularstrahlspezies richtig zu beschreiben. Es zeigte sich, dass die LC-TDDFT zu einer quantitativen Übereinstimmung mit den Experimenten führen kann, was die Leistungsfähigkeit des experimentellen und theoretischen Vorgehens unmittelbar unter Beweis gestellt hat.

Im Falle reiner vieratomiger Cluster war die Verwendung des BCGA (Kapitel 3.1) in seiner früheren generationsbasierten Form zwar nicht zwingend notwendig, dennoch konnte bereits in dieser Studie gezeigt werden, dass das gesamte Verfahren nicht auf bekannte geometrische Strukturinformation angewiesen ist. Zusätzlich warf das optische Absorptionsspektrum des  $\text{Au}_4^+$ -Clusters viele Fragen auf. Die Messungen wurden bis zu höheren Photonenenergien aufgenommen (3.5 eV) als die optischen Spektren in der Literatur (3.35 eV), wodurch erstmalig ein Signal detektiert werden konnten, das nicht dem vermeintlichen Grundzustandsisomer (Rhombus) zugeordnet werden konnte. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass ein Beitrag des energetisch nächst höhergelegenen Isomers (Y-Struktur) das auftretende Signal beschreiben kann. Dabei konnte zwar noch keine endgültige Aussage darüber getroffen werden, ob beide Isomere tatsächlich auch im Molekularstrahl vorlagen, mit Hilfe der Theorie war es aber möglich weitere Auskünfte über die Natur der beobachteten optischen Übergänge zu gewinnen. Eine Populationsanalyse wurde ausgenutzt, um die *s/p/d*-Beiträge der elektronischen Grund- und angeregten Zustände

---

zu beschreiben. Dabei wurde zum einen die relativistisch begründete *s-d*-Hybridisierung in Gold deutlich, zum anderen der starke *s*-Charakter der beteiligten Molekülorbitale des  $\text{Ag}_4^+$ -Clusters. Schließlich konnte die intensive Absorption des  $\text{Ag}_4^+$ -Clusters als plasmonenähnlich beschrieben werden, während das Absorptionsspektrum von  $\text{Au}_4^+$  eine molekulare Signatur aufweist, die auf den großen *d*-Anteil in den Übergängen zurückgeführt werden konnte. Im Bild des Festkörpers entspricht dies den erwähnten Interbandübergängen, die die Plasmonenresonanz dämpfen, während der intensive Übergang des  $\text{Ag}_4^+$ -Clusters als Grenzfall einer kollektiven Anregung der *s*-Valenzelektronen betrachtet werden kann.

In einer zweiten Veröffentlichung wurde das Verfahren schließlich auf gemischte Tetramerkationen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ag}_n\text{Au}_{4-n}^+$  ( $n=1-3$ ) erweitert, für die erstmalig Absorptionsspektren im Spektralbereich  $\hbar\omega = 1.9-3.5$  eV aufgenommen wurden. [Publikation 2] Hier stellte sich der große Nutzen eines genetischen Algorithmus heraus, da eine viel größere Anzahl an Strukturisomeren und Homotopen für diese gemischten Cluster berücksichtigt werden muss. Die gemischten Cluster waren ebenfalls aus einer kombiniert experimentellen und theoretischen Studie bereits in der Literatur bekannt. In diesen Experimenten wurden Kollisionsquerschnitte der Cluster ermittelt und mit Molekulardynamik-Simulationen verglichen, die auf Strukturen aus DFT-Optimierungen zugriffen, weshalb die Ergebnisse dieser Driftmobilitätsstudie als Grundlage für die zweite Publikation dieser Arbeit dienten. Allerdings wurde die Ladungsverteilung der Cluster in der Literatur nicht explizit berechnet. Stattdessen wurde ein gleichmäßiger Ladungstransfer von  $-0.5 e$  von den Silber- zu den Goldatomen als Modell verwendet, unabhängig vom jeweiligen Strukturmotiv. Ziel der hier vorgestellten Arbeit war es deshalb Partialladungen nach der Methode von Bader für die ermittelten GA-Strukturen zu berechnen, um eigene Molekulardynamik Simulationen unter Berücksichtigung einer genaueren Ladungsverteilung durchzuführen. Somit war es möglich, Ergebnisse dieser Arbeit, sowohl aus experimenteller als auch theoretischer Sicht, mit den literaturbekannten Driftmobilitäten und ihrer theoretischen Beschreibung konsistent zu deuten. In dieser Studie konnte die Rhombus-Struktur des  $\text{AgAu}_3^+$ -Clusters bestätigt werden, in der das Silberatom eine höher koordinierte Position einnimmt. Der  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$ -Cluster hingegen liegt als Y-Struktur vor, in der das Goldatom das Zentrum besetzt. Komplizierter gestaltete es sich für den  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$ -Cluster, für den in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass prinzipiell vier Struktur motive gleichzeitig im Molekularstrahl vorliegen könnten.

Im Rahmen einer aktuellen Studie werden die Experimente für alle gemischten und reinen Gold-Silber-Tetramere in einem vergrößerten Spektralbereich ( $\hbar\omega = 1.9-4.4$  eV) und unter erstmaliger Verwendung einer kryogenen Düse (siehe Abbildung 2.4) durchgeführt, worauf in Kapitel 5 kurz eingegangen wird. Hier soll insbesondere der Einfluss der Temperatur auf das optische Verhalten studiert werden und dabei helfen aufzuklären, welche Struktur isomere im Falle von  $\text{Au}_4^+$  und  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$  tatsächlich im Molekularstrahl vorliegen.

In der folgenden Veröffentlichung wurde das nun erwiesenermaßen geeignete theoretische Werkzeug in der Beschreibung der Wechselwirkung von Gold-Silber-Clusterkationen mit angelagerten Argonatomen eingesetzt. [Publikation 3] In dieser Studie galt es herauszufinden, inwieweit sich die energetische Reihenfolge der theoretisch berechneten Struktur isomere in den Argonkomplexen unterscheidet, beziehungsweise welchen Einfluss das Edelgas auf die elektronische Struktur der Cluster hat. Insgesamt wurde das System  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_k$  ( $3 \leq n+m \leq 5$ ;  $k=1-4$ ) untersucht, für das FIR-MPD-Spektren ( $\tilde{\nu} = 100-250$   $\text{cm}^{-1}$ ) am Freie-Elektronen-Laser für Infrarot-Experimente



---

(FELIX) <sup>[123]</sup> von einem Kooperationspartner aufgezeichnet wurden. Dabei wurde überraschenderweise beobachtet, dass die goldreichen Cluster scheinbar stärker von den Edelgasatomen beeinflusst werden als silberreiche, was quantitativ im Einklang war mit berechneten Vibrationsfrequenzen in der harmonischen Näherung. Der Einfluss der Argonatome auf die geschlossenschaligen dreiatomigen Cluster wurde besonders detailliert untersucht und die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die silberreichen Trimere wenig von den Argonatomen beeinflusst werden, was sich sowohl in den simulierten IR-Spektren als auch in den Ar-Bindungsenergien widerspiegelt. In goldreichen Trimeren hingegen liegen die Bindungsenergien wesentlich höher, was sich durch einen starken Einfluss auf die IR-Spektren bemerkbar macht und nicht mit rein elektrostatischen Effekten erklärt werden kann. Die Ursache dieses Effektes wird im Einklang mit einer Vermutung aus den 1990er Jahren auf den relativistischen Unterschied zwischen Gold und Silber zurückgeführt und als erhöhte Kovalenz der Au-Ar Bindung gedeutet.

Die Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkung von Argonkomplexen größerer Gold-Silber-Cluster der Zusammensetzung  $Au_n Ag_m^+ \cdot Ar_k$  ( $n+m = 4, 5$ ;  $k=1-4$ ) wurde separat untersucht. [Publikation 4] Hauptziel dabei war es, die strukturellen Eigenschaften der vier- bis fünfatomigen gemischten Kationen in Abhängigkeit von der Anzahl adsorbierter Argonatome zu verstehen. An dieser Stelle war die Unterscheidung zwischen Tetrameren und Pentameren ein erster Untersuchungsgegenstand, da erstere offenschalige Systeme darstellen. Folglich wurde versucht die Ar-Bindungsstärke und den Einfluss auf das Vibrationsverhalten der Cluster in Abhängigkeit von der Größe, der Zusammensetzung, der Topologie und des Spinzustandes zu deuten. Auch in dieser Studie konnte gezeigt werden, dass erst ein höherer Anteil an Silber zu einem großen positiven Ladungstransfer zu den Goldatomen führt und die relativistisch erhöhte Affinität für die Anlagerung von Argonatomen unterdrückt. In goldreichen Clustern dagegen spiegelt sich diese erhöhte Affinität als große Stabilität der Argonkomplexe in den Massenspektren wider. Die experimentellen IR-Spektren konnten zudem interessanterweise in den meisten Fällen mit nur einem einzigen Isomer der jeweiligen Argonkomplexe gedeutet werden. Diese bisherigen Studien haben somit einen großen Beitrag geleistet das System Gold-Silber auf der atomaren Skala zu verstehen, um das gewonnene Wissen in Zukunft auch auf größere Systeme anwenden zu können.

In einer weiteren theoretischen Studie wurden größere Gold-Silber-Mischcluster untersucht, um zum einen die Leistungsfähigkeit der eingesetzten theoretischen Methoden zu überprüfen, aber zum anderen auch zukünftige Experimente vorzubereiten. [Publikation 5] Zu diesem Zweck wurde das literaturbekannte Modellsystem der gemischten Gold-Silber-Oktamere untersucht. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf dem 2D-3D-Strukturübergang in diesen Clustern, der erstmalig in Abhängigkeit vom Ladungszustand untersucht werden sollte. Diese extensive Studie über  $Ag_n Au_m^v$ -Cluster ( $n+m=8$ ;  $v=0, \pm 1$ ) gestattete es aufgrund der Strukturvielfalt, die sich aus der höheren Anzahl an Atomen und der variablen Zusammensetzung ergibt, den Einfluss dieser Parameter auf die Komplexität der PES zu untersuchen. Goldreiche Strukturen bilden planare Geometrien aus, insbesondere in negativ geladenen Clustern, während silberreiche und positiv geladene Cluster kompaktere, dreidimensionale Strukturen bevorzugen. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Resultaten bisheriger Studien und konnten überwiegend auf den relativistischen Unterschied zwischen Gold und Silber zurückgeführt werden, der als Folge der *s-d*-Hybridisierung in Gold resultiert. Ein großer Nachteil dieser Studien war jedoch der sehr große Rechenaufwand, der sich in den globalen Optimierungsrechnungen jeweiliger Clusterzusammensetzungen ergeben hat. Es

---

stellte sich somit die Notwendigkeit eines parallelisierten genetischen Algorithmus heraus, um zukünftige Rechnungen zu beschleunigen, beziehungsweise auf größere und noch komplexere Systeme ausweiten zu können.

Um eine solche parallele Funktionsweise und die daraus resultierende höhere Effizienz des genetischen Algorithmus zu ermöglichen, musste gänzlich auf das Konzept der Generationen verzichtet werden, wie es in einer weiteren Veröffentlichung demonstriert wurde. [Publikation 6] Das ursprüngliche Problem einer geringen Effizienz des BCGA ist die unzureichende DFT-Parallelisierung, die stark von den verwendeten Quantenchemieprogrammen abhängig ist und kaum beeinflusst werden kann. Der hier vorgestellte *pool*-BCGA verzichtet auf den sequentiellen, generationsbasierten Mechanismus und verwendet stattdessen eine Datenbank, die als Population von Clusterstrukturen fungiert und es ermöglicht eine beliebige Anzahl unabhängiger Unterprogramme, die jeweils genetische Operatoren auf die Populationsmitglieder anwenden, an dem Optimierungsproblem arbeiten zu lassen. Auf diese Weise kann die gegebene schlechte DFT-Parallelisierung optimal ausgenutzt werden. Um dies zu zeigen, wurde der *pool*-BCGA an unterschiedlich komplexen Beispielen getestet. Zum einen wurde der viel untersuchte Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub>-Cluster betrachtet, zunächst mit dem empirischen Gupta-Potential, das es ermöglichte jeden *pool*-BCGA-Durchlauf bis zu tausend Mal zu wiederholen, um statistische Aussagen treffen zu können. Zum anderen wurden Au<sub>10</sub> und Au<sub>20</sub> mit der Ebene-Wellen-DFT untersucht, wobei literaturbekannte Ergebnisse reproduziert und eine lineare Skalierung der Effizienz des *pool*-BCGA mit der Anzahl an eingesetzten Unterprogrammen unter Beweis gestellt werden konnte.

In der Zwischenzeit wurde das durchstimmbare Lasersystem auf den Spektralbereich  $\hbar\omega = 1.9$ - $4.4$  eV erweitert und das experimentelle und theoretische Vorgehen für die Untersuchung des Ag<sub>10</sub><sup>+</sup>-Clusters eingesetzt. [Publikation 7] Der Ag<sub>10</sub><sup>+</sup>-Cluster war in der Literatur bereits bekannt und mit Driftmobilitätsmessungen kombiniert mit DFT beschrieben worden. Die tatsächlich im Experiment gefundene Struktur konnte mit dieser Methode jedoch nicht eindeutig aufgeklärt werden. Der erstmalige Einsatz des *pool*-BCGA in Kombination mit der Photodissoziationsspektroskopie, aber auch die zusätzlichen Simulationen von Driftmobilitäten für einen Vergleich mit den Literaturdaten, führte zu einer eindeutigen Aufklärung der Grundzustandsgeometrie des Ag<sub>10</sub><sup>+</sup>-Clusters als *D*<sub>2d</sub>-Struktur, was sowohl eine Bestätigung für die Effizienz der generationsfreien globalen Optimierung darstellt, zum anderen aber auch die Funktionsfähigkeit des erweiterten Spektralbereiches unter Beweis stellt. Am experimentellen Absorptionsspektrum von Ag<sub>10</sub><sup>+</sup> konnte zudem eindrücklich gezeigt werden, wie leistungsfähig die LC-TDDFT in der Beschreibung der intensiven Anregungen von Silberclustern sein kann und es somit ermöglichen kann, Strukturen weiterer Silbercluster zu diskriminieren.

Die Kombination des *pool*-BCGA mit der Photodissoziationsspektroskopie und zusätzlichen Molekulardynamiksimulationen wurde daher auch auf die kleineren Silbercluster Ag<sub>6</sub><sup>+</sup> und Ag<sub>8</sub><sup>+</sup> angewendet, da auch für diese Systeme keine eindeutige Zuordnung der Grundzustandsisomere in der Literatur getroffen werden konnte. [Publikation 8] Da LC-TDDFT-Berechnungen der beiden Cluster aufgrund ihrer Größe, im Vergleich mit dem Ag<sub>10</sub><sup>+</sup>-Cluster, mit einem erheblich geringeren Rechenaufwand möglich waren, wurden diese Systeme für einen Vergleich zwischen dem LC- $\omega$ PBEh- und dem HSE06-Funktional herangezogen. Dabei stellte sich heraus, dass letzteres besonders gut dazu geeignet ist die optischen Eigenschaften von Silberclustern zu reproduzieren. In dieser Arbeit wurde daher außerdem infrage gestellt, inwieweit der exakte HF-Austausch

---

im langreichweitigen Teil der Coulombwechselwirkung für eine korrekte Beschreibung optischer Eigenschaften von kationischen Silberclustern notwendig ist. Im Gegensatz zu dem, was bisher in der Literatur über die Notwendigkeit einer Berücksichtigung von Langreichweiteneffekten in der Simulation von Absorptionsspektren der Silbercluster vermutet wurde.

Anhand dieser Studien konnte gezeigt werden, wie effizient das hier aufgebaute Laserspektroskopieexperiment in Kombination mit dem genetischen Algorithmus und der Simulation von Absorptionsspektren eingesetzt werden kann, um strukturelle und optische Eigenschaften von Gold-Silber-Clustern in Molekularstrahlen zu studieren. Zusammenfassend haben die bisherigen Arbeiten zu einem besseren Verständnis von kleinsten Gold-Silber-Legierungsbausteinen geführt und gleichzeitig das experimentelle und theoretische Werkzeug geliefert, auch zukünftige Experimente an diesen Systemen deuten zu können.



- [1] A. Shayeghi, R. L. Johnston, R. Schäfer: *Evaluation of photodissociation spectroscopy as a structure elucidation tool for isolated clusters: a case study of  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$* , *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715 (2013).
- [2] A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston, R. Schäfer: *Optical and electronic properties of mixed Ag-Au tetramer cations*, *J. Chem. Phys.* **140**, 054312 (2014).
- [3] A. Shayeghi, R. L. Johnston, D. M. Rayner, R. Schäfer, A. Fielicke: *The Nature of Bonding between Argon and Mixed Gold–Silver Trimers*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 10675 (2015).
- [4] A. Shayeghi, R. Schäfer, D. M. Rayner, R. L. Johnston, A. Fielicke: *Charge-induced dipole vs. relativistically enhanced covalent interactions in Ar-tagged Au-Ag tetramers and pentamers*, *J. Chem. Phys.* **143**, 024310 (2015).
- [5] C. J. Heard, A. Shayeghi, R. Schäfer, R. L. Johnston: *Charge and Compositional Effects on the 2D-3D Transition in Octameric AgAu Clusters*, *Z. Phys. Chem.*, DOI 10.1515/zpch-2015-0721 (2015).
- [6] A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer, R. L. Johnston: *pool-BCGA: a parallelised generation-free genetic algorithm for the ab initio global optimisation of nanoalloy clusters*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2104 (2015).
- [7] A. Shayeghi, R. L. Johnston, R. Schäfer: *Communication: Global minimum search of  $\text{Ag}_{10}^+$  with molecular beam optical spectroscopy*, *J. Chem. Phys.* **141**, 181104 (2014).
- [8] A. Shayeghi, D. A. Götz, R. L. Johnston, R. Schäfer: *Optical absorption spectra and structures of  $\text{Ag}_6^+$  and  $\text{Ag}_8^+$* , *Eur. Phys. J. D* **69**, 152 (2015).



## Evaluation of photodissociation spectroscopy as a structure elucidation tool for isolated clusters: a case study of $\text{Ag}_4^+$ and $\text{Au}_4^+$

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19715

A. Shayeghi,<sup>\*a</sup> R. L. Johnston<sup>b</sup> and R. Schäfer<sup>a</sup>

Resolving the structure of clusters in the gas phase often requires the comparison of experimental data to quantum chemical calculations. Herein, we present the variation of a straightforward approach, in which photodissociation spectra of isolated clusters are compared to optical response calculations in order to elucidate cluster structures. Our absorption spectra were measured using a newly built longitudinal beam depletion spectroscopy apparatus and recorded in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}3.5$  eV. Cluster geometries were obtained using the unbiased Birmingham Cluster Genetic Algorithm coupled with density functional theory, while the optical response was calculated in the framework of time-dependent density functional theory. Experiments and excited state calculations are in excellent agreement using long-range corrected exchange correlation functionals for both ground and excited state calculations. Our methodology indicates a contribution of Y shaped  $\text{Au}_4^+$  whereas for  $\text{Ag}_4^+$  only the ground state isomer has to be considered to explain the experimental absorption spectrum. Our extended methodology shows two nearly degenerate isomers of  $\text{Au}_4^+$  probably being present in the molecular beam and therefore shows promise for the further structure determination of pure and binary transition-metal clusters.

Received 22nd May 2013,  
Accepted 30th August 2013

DOI: 10.1039/c3cp52160e

[www.rsc.org/pccp](http://www.rsc.org/pccp)

### 1 Introduction

The size-dependent evolution of the chemical and physical properties of metal clusters has been the subject of fundamental and applied research for many years.<sup>1</sup> Of particular interest are clusters of the noble metal elements such as gold and silver, as they bridge the gap between simple- and transition-metal clusters with different characteristics. Gold's unique chemistry, significantly dominated by relativistic effects,<sup>2,3</sup> has made gold clusters especially attractive for a number of applications such as optoelectronics<sup>4–6</sup> and catalysis.<sup>7,8</sup>

The strong relativistic effect of gold leads to exceptional optical properties, which have been intensively investigated using a variety of techniques such as resonant two-photon ionisation spectroscopy,<sup>9</sup> noble-gas matrix spectroscopy,<sup>10</sup> photoelectron spectroscopy,<sup>11</sup> inert gas complex beam depletion spectroscopy,<sup>12–14</sup> and, closely related to this work, the photodissociation spectroscopy of  $\text{Au}_4^+\text{Ar}_m$  ( $m = 0\text{--}4$ ) clusters,<sup>15</sup> and  $\text{Au}_{4-N}\text{Cu}_N^+$  ( $N = 0\text{--}2$ ) clusters and their Ar complexes.<sup>16</sup>

Absorption spectra of silver clusters were measured using photodissociation spectroscopy,<sup>17–19</sup> followed by measurements of absorption spectra in rare-gas matrices.<sup>20–22</sup> Also closely related to this work, the absorption spectrum of  $\text{Ag}_4^+$  has been obtained by measuring its photofragmentation action spectrum,<sup>23</sup> and by molecular beam depletion spectroscopy of  $\text{Ag}_4^+(\text{N}_2)_m$  ( $m = 0\text{--}4$ ) clusters.<sup>24</sup>

While the optical absorption of very small clusters, containing only a few atoms, is molecule-like, larger clusters show strong plasmon-like absorptions in the UV-Vis range.<sup>25,26</sup> For small silver and alkali-metal clusters, classical models can be used to describe their optical properties,<sup>20</sup> although the strong absorptions cannot be considered as real collective electron oscillations as for large particles.<sup>27</sup> However, the presence of an intense peak in the spectrum is an analog of plasmonic excitations as observed in nanoparticles.<sup>28</sup>

Optical spectroscopy combined with theory shows the strong influence of filled d-levels on the optical excitations of gold and silver clusters. Due to the large s–d separation in Ag atoms, free electron models are better at describing the optical properties of silver clusters rather than gold clusters, as the small s–d separation in Au atoms leads to the participation of d-electrons in the electronic transitions, attenuating oscillatory strengths.<sup>29</sup> Thus, inclusion of d-electrons is important for pure Au clusters while optical spectra are mainly associated with s-electrons for Ag clusters.<sup>30,31</sup>

<sup>a</sup> Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de; Fax: +49-6151-16-6024; Tel: +49-6151-16-2977

<sup>b</sup> School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK. E-mail: r.l.johnston@bham.ac.uk

In order to study the electronic structure of a cluster in detail, experimentally available chemical and physical properties must be compared to simulations based on quantum chemical (QC) calculations and used for the structure identification of the clusters. One approach, from a theoretical point of view, is to use a genetic algorithm (GA) which searches the available conformational space for the global minimum (GM) structure.<sup>32–34</sup> Electric beam deflection studies, combined with a DFT based GA, have recently proven to perform well and enable a detailed insight into the electronic structure of the investigated systems.<sup>35–37</sup>

Combining optical spectroscopy experiments with global minimisation algorithms, in order to identify cluster structures, can only be reliable if the excited state calculations for GM candidates are reasonably developed and suitable for the investigated systems. Linear-response TDDFT<sup>38</sup> emerges as the method of choice as highly correlated approaches are demanding and currently only available for a small number of atoms at moderate computational cost. However, TDDFT in the generalised gradient approximation (GGA) appears to have problems. Common exchange correlation (xc) functionals suffer from the self-interaction error (SIE) resulting in an incorrect asymptotic behaviour of the xc potential.<sup>39</sup> The exact asymptote can be restored by introducing range separation into the exchange component by splitting the Coulomb operator into short-range and long-range components. Replacing the long-range part of the approximate exchange by the Hartree Fock (HF) counterpart eliminates long-range SIE.<sup>40,41</sup> This long-range correction (LC) of the xc potential gives a better treatment of Rydberg states and has been shown to improve the description of charge transfer (CT) excitations.<sup>42</sup> Recently, LC functionals have been shown to perform well for the calculation of ground and excited state properties of neutral gold,<sup>43</sup> and silver clusters,<sup>28</sup> where LC-TDDFT was found to eliminate spurious CT states and led to a reliable prediction of optical absorption spectra. More recently, Rabilloud assessed the accuracy of several LC xc functionals for the prediction of absorption spectra of silver clusters by TDDFT and discussed the importance of the LC, especially for the description of larger clusters.<sup>44</sup>

In order to examine if cluster structures can be identified by a comparison between elaborate theory and experiments, we present photodissociation spectra for  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$  clusters combined with calculations of the optical response in the framework of LC-TDDFT. Our initial cluster structures for subsequent excited state calculations were obtained using the unbiased Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA)<sup>32</sup> coupled with DFT (GADFT).<sup>33,35–37</sup> The LC xc functionals LC- $\omega$ PBE, as introduced by Vydrov and Scuseria,<sup>39,45</sup> and LC- $\omega$ PBEh, a version with parameters recommended by Rohrdanz *et al.*,<sup>42</sup> as well as the LC global hybrid functional CAM-B3LYP<sup>46</sup> show good agreement with our experimental data.

Our experimental spectra of  $\text{Au}_4^+$  are qualitatively in good agreement with photodissociation spectroscopy measurements of Schweizer *et al.*<sup>15</sup> and Lang *et al.*<sup>16</sup> Our measurements of  $\text{Ag}_4^+$  also agree well with optical absorption spectra measured by Terasaki *et al.*<sup>23</sup> and Schooss *et al.*<sup>24</sup> The availability of

experimental and theoretical data for the investigated clusters thus allows us to test our methodology in this paper.

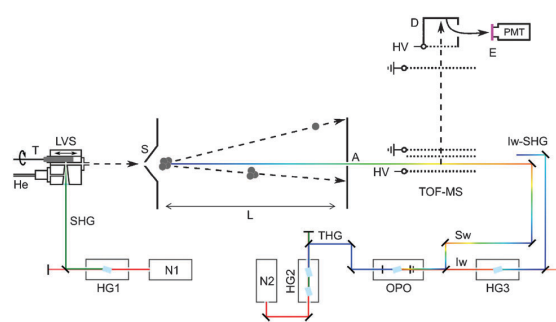
We show how longitudinal beam depletion spectroscopy experiments, combined with long-range corrected optical response calculations, can be used for the unbiased structure determination. Our methodology can be considered as an improved routine for the structural identification of charged and neutral metal clusters, as an alternative to well established ion mobility measurements,<sup>47–51</sup> far-infrared multi-photon depletion spectroscopy,<sup>52–54</sup> molecular beam deflection experiments,<sup>36,37,55</sup> and a more recently developed high resolution photoelectron (PE) imaging apparatus for isolated clusters.<sup>56,57</sup>

## 2 Methodology

### 2.1 Experimental details

Our molecular beam depletion spectroscopy setup is shown in Fig. 1. It consists of three high vacuum chambers including a 10 Hz laser vaporization source, a time of flight mass spectrometer (TOF-MS) optimised for photo depletion spectroscopy experiments and a tunable UV-Vis laser system.

In the laser vaporization source (LVS), the second harmonic generation (SHG) of a Nd:YAG laser (N1), generated in a home-built harmonic generator (HG1), is focused onto a rotating target (T) of either silver (Goodfellow, 99.95%) or silver gold alloy ( $\text{Ag}/\text{Au} \approx 50:50$ ; Goodfellow, 99.95%) during a pulsed supersonic expansion of helium from a pulsed valve (He), which aids cluster formation. Downstream from the LVS nozzle, the molecular beam passes a skimmer (S) to enter the spectroscopy chamber, which is separated from the TOF-MS in the extraction chamber by a small ( $\varnothing 2$  mm) aperture (A). The entire molecular beam is irradiated by a counterpropagating and tunable laser beam ( $\varnothing 5$  mm) through the aperture. The aperture is much smaller than the laser beam diameter for separating the diffuse border of the laser beam cross section ensuring a homogeneous spatial intensity profile and a perfect overlap with



**Fig. 1** Molecular beam depletion spectroscopy setup (LVS: laser vaporization source, T: target, He: helium valve, S: skimmer, L: flight distance, A: aperture, TOF-MS: time of flight mass spectrometer, D: dynode detector, E: electron scintillator, PMT: photomultiplier tube, Nn: Nd:YAG lasers, OPO: optical parametric oscillator, Sw: signal wave, Iw: idler wave, HGn: harmonic generators, SHG/THG: second/third harmonic generation). A schematic representation of the photodissociation process in a distance of  $L \approx 30$  cm from the aperture is shown.



the molecular beam. After passing the aperture, positively charged clusters are extracted perpendicularly to the molecular beam axis onto a dynode detector (D) coupled with an electron scintillator (E) and a photomultiplier tube (PMT).<sup>58</sup> Our setup is also capable of measuring neutral cluster species when photoionised before entering the extraction zone of the TOF-MS, while charged species have to be deflected by an electrode after passing the skimmer (not shown here).

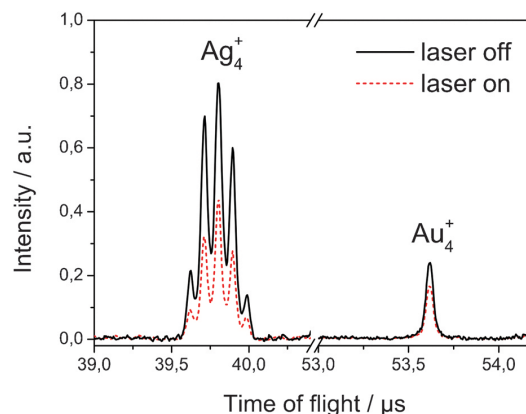
An optical parametric oscillator (OPO) (VisIR2; GWU), pumped by the third harmonic generation (THG) of a Nd:YAG (N2) laser (Thales Comp 5000, Soliton), by mixing the SHG and fundamental wave in a homebuilt harmonic generator (HG2), is used as a tunable laser system. The OPO signal wave output (Sw) covers the visible range ( $\hbar\omega = 1.77\text{--}3.02$  eV), while the idler wave (Iw) is frequency doubled (Iw-SHG) in a third harmonic generator unit (HG3; GWU) to cover the UV range ( $\hbar\omega = 3.04\text{--}3.48$ ). Sw and Iw-SHG can be coupled separately into the apparatus to cover the whole experimentally available range ( $\hbar\omega = 1.77\text{--}3.48$  eV).

The LVS and the TOF-MS operate at 10 Hz while the OPO is triggered at 5 Hz. Thus, only every second molecular beam ion packet is irradiated by the dissociation laser. Mass spectra with and without irradiation are measured simultaneously and separated by a homebuilt signal switch onto two channels of a digital oscilloscope. The averaging of mass spectra can be improved significantly correcting intensity fluctuations and long term intensity instabilities in the molecular beam, while absorption spectra for a whole mass range can be measured simultaneously. About 200 mass spectra, for each wavelength, are accumulated allowing the measurement of absorption spectra in the available spectral range within one day, with a sufficient signal to noise ratio (S/N). Three to five spectra, taken on different days, are averaged for each isomer in order to increase the S/N and to check the reproducibility.

The low particle densities typically found in our experiments prevent the simple way of measuring absorption spectra by measuring the transmittance of the molecular beam. But if the absorption of a photon, by a given cluster, results in its dissociation occurring in the experimental timescale, the cluster disappears from the molecular beam axis, resulting in the depletion of the ion mass signal in the mass spectrum as shown for  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$  clusters at 3.18 eV in Fig. 2. In this case, the cluster dissociation can be attributed to the absorption of a photon and excited states can be determined over dissociation channels, which arise after photon absorption. This opens up the field of photodissociation spectroscopy in which dissociation presumably occurs after rapid relaxation of the photo-excited states, which converts the excess electronic energy into ground state vibrational motion.<sup>59</sup>

In order to obtain absorption spectra, the ratio of cluster counting rates with ( $I$ ) and without ( $I_0$ ) irradiation is recorded depending on the photon energy  $\hbar\omega$  of the photodissociation laser. Subsequently, absorption cross sections can be calculated using a modified version of the Lambert–Beer law,<sup>60</sup>

$$\frac{I}{I_0} = (1 - \alpha) + \alpha e^{-(\sigma\phi)}, \quad (1)$$



**Fig. 2** Time of flight mass spectrum of  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$  clusters. The graph shows a detailed view of  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$  with (dashed line) and without (solid line) irradiation by the dissociation laser at 3.18 eV.

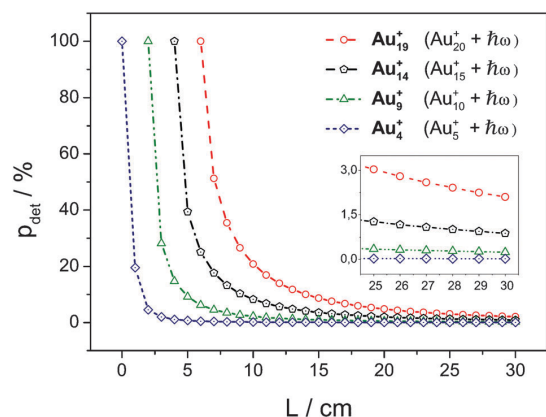
where  $\alpha$  takes into account the imperfect overlap between molecular beam and dissociation laser ( $0 \leq \alpha \leq 1$ ). The parameter  $\phi$  is the photon fluence, which is ideally given by the total number of photons per unit area integrated over the laser pulse length. It has to be calibrated in a separate experiment by measuring the tunable photodissociation laser pulse energy with a pyroelectric detector over the whole range. The overlap parameter  $\alpha$  has to be estimated in a third experiment by measuring the fluence dependence of the ion signal depletion and performing an exponential fit according to eqn (1).

In order to verify if the ion signal depletion after photon absorption, by a given cluster, is contaminated by the detection of daughter fragments of larger clusters, we use a simple statistical model by Selby *et al.*<sup>61</sup> The model allows the approximation of the detection probability  $p_{\text{det}}$  of a  $(N - 1)$ -atom daughter cluster after photodissociation of a  $N$ -atom cluster. Detection probabilities calculated in this way are presented in Fig. 3 for  $\text{Au}_N^+$  clusters. The  $\text{Au}_{N-1}^+$  daughter clusters are produced after photon absorption at 2.62 eV (typical absorption band of  $\text{Au}_4^+$ ) by an  $\text{Au}_N^+$  ( $N = 5, 10, 15, 20$ ) parent cluster with a velocity  $v = 1000$  m s<sup>-1</sup> (details in Appendix A).

The cluster flight distance  $L$  after photon absorption can be varied by adjusting the time delay  $\Delta t$  between cluster extraction in the TOF-MS and dissociation laser initiation time, using delay generators, while the pulse lengths for both, dissociation laser and TOF-MS extraction pulse, can be neglected compared to the experimental timescale. The cluster flight distance can be derived as  $L = v\Delta t$ , for a flight distance, which does not exceed the length of the molecular beam apparatus. In the experiments presented here the flight distance  $L$  is approximately equal to 30 cm. Therefore, the detection probabilities in Fig. 3 indicate that daughter cluster detection is negligible in our experiment.

## 2.2 Computational details

The configuration space for both systems was searched using the unbiased GADFT global optimisation approach, in which



**Fig. 3** Detection probabilities of  $Au_{N-1}^{+}$  daughter clusters following photon absorption by  $Au_N^{+}$  ( $N = 5, 10, 15, 20$ ) clusters as a function of the flight distance  $L$  towards the circular detector aperture at 2.62 eV.

the plane wave self-consistent field (PWscf) code within the Quantum Espresso (QE) package<sup>62</sup> has been coupled with the Lamarckian type Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA) code.<sup>32</sup> For the calculations 11-electrons for each atom are treated explicitly and the remaining 36 and 68 electrons for Ag and Au, respectively, are described by ultrasoft Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos pseudopotentials. An additional nonlinear correction is applied for gold and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) xc functional is employed within the GGA framework of spin-unrestricted DFT.<sup>33</sup>

The lowest lying GADFT isomers were subsequently relaxed using NWChem v6.1,<sup>63</sup> employing an extensive 19-electron def2-TZVPP basis set and the corresponding effective core potential (def2-ECP).<sup>64</sup> The long-range corrected xc functionals LC- $\omega$ PBE,<sup>39,39</sup> LC- $\omega$ PBEh,<sup>42</sup> and CAM-B3LYP<sup>46</sup> were employed. The exchange–correlation energy was calculated using a grid of fine density (*xfine* integration grid, *tight* optimisation criterion). Additionally, a harmonic frequency analysis was performed for all isomers in order to verify whether the structures are true minima on the potential energy surfaces (PES) of the employed xc functionals.

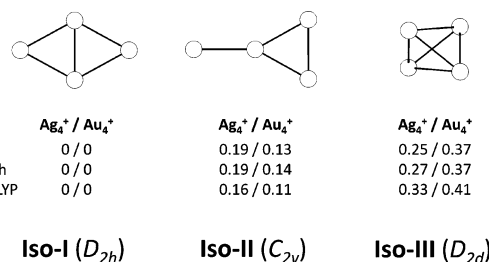
For minimum-energy structures resulting from the DFT optimisations, electronic excitation spectra were calculated using spin-unrestricted TDDFT considering 60 excited states. All excited state calculations were performed with NWChem v6.1,<sup>63</sup> using the same xc functional and basis-set as used in the geometry optimisation step. On the whole, all employed long-range corrected xc functionals provide reasonable predictions for ground and excited state calculations.

Our optical response calculations were analysed using Chemissian, an analysing tool for molecular electronic structure and spectra.<sup>65</sup>

## 3 Results and discussion

### 3.1 Calculated structures

Fig. 4 shows the lowest lying structural motifs of  $Ag_4^{+}$  and  $Au_4^{+}$  found by the GADFT. The local optimisation of these structures



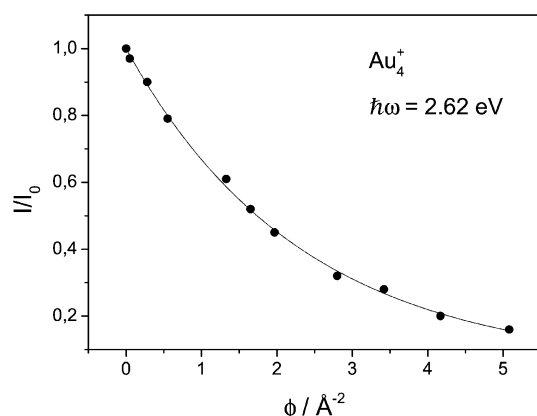
**Fig. 4** GADFT isomers of  $Ag_4^{+}/Au_4^{+}$  clusters relaxed at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory and their energies relative to the GM isomer,  $E_r$  in eV, compared to relative energies for the LC- $\omega$ PBEh, and the CAM-B3LYP xc functional. The rhombus with  $D_{2h}$  symmetry (Iso-I) is predicted to be the GM structure for both systems. The first higher lying isomer is predicted to be the Y structure with  $C_{2v}$  symmetry (Iso-II). A distorted tetrahedron with  $D_{2d}$  symmetry is also found for both metals (Iso-III).

at higher level of theory using the three employed LC functionals LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBEh, and CAM-B3LYP results in the same structural motifs as obtained from calculations with the GADFT using PBE. Within our DFT calculations, the lowest-energy isomers of  $Ag_4^{+}$  and  $Au_4^{+}$  clusters are the rhombic  $D_{2h}$  structure (Iso-I), in accordance with findings of Gilb *et al.*<sup>48</sup> for  $Au_4^{+}$  and Weis *et al.*<sup>47</sup> for  $Ag_4^{+}$ , and previous theoretical predictions.<sup>30,66–68</sup>

For both clusters a Y shape (Iso-II) with  $C_{2v}$  symmetry and a distorted tetrahedron (Iso-III) with  $D_{2d}$  symmetry have also been found. Their energies,  $E_r$ , relative to the GM isomer, are compared for the employed functionals. The relative energies of the Y shaped isomers (Iso-II) are very close for both metals, whereas all employed LC functionals indicate a general tendency for the planar structures to become slightly more favoured in the case of  $Au_4^{+}$ . The relaxation of all isomers using LC functionals generally indicates that planar structural motifs are more favoured by LC functionals than in calculations using the PBE functional. In general, small gold clusters tend to have 2D structures while silver clusters prefer 3D structures.<sup>68</sup>

### 3.2 Experimental and theoretical absorption spectra

**3.2.1 Photodissociation fluence dependence.** Fig. 5 shows a typical fluence dependence of the photodissociation of  $Au_4^{+}$  after photon absorption at  $h\omega = 2.62$  eV. We have selected this transition in the visible range to test whether the assumption of a one-photon process is sufficient for describing the photodepletion of this tetramer cation in our molecular beam. The solid line represents an exponential fit assuming photodissociation after one-photon absorption according to eqn (1). The typical value for the overlap parameter  $\alpha$  in our measurement is  $\alpha = 0.95 \pm 0.05$ . Here, we can demonstrate an almost perfect overlap and consider  $\alpha = 1$ . Thus, we calculate cross sections according to the Lambert–Beer law and consider our measured photodissociation spectra as a lower limit to absolute photo-absorption cross sections, which can be directly compared to calculated optical excitation spectra based on LC-TDDFT. Statistical errors in our experiment are mainly associated with fluctuations of the LVS and the tunable laser system. Systematic



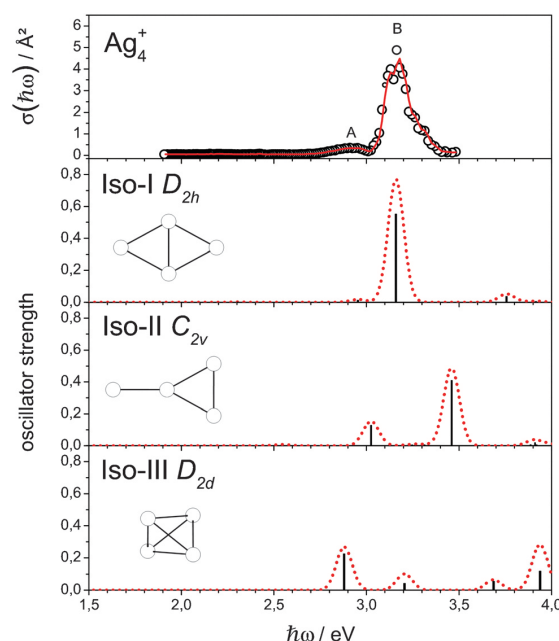
**Fig. 5** Fluence dependence of the ion signal depletion for  $\text{Au}_4^+$  at  $\hbar\omega = 2.62$  eV. An exponential fit (solid line) according to eqn (1) to the data points (circles) shows that the assumption of a one-photon process leading to dissociation describes the experimental data ( $\alpha = 0.95$ ;  $\sigma(2.62 \text{ eV}) = 0.42 \text{ \AA}^2$ ).

errors can be attributed to the measurement of the laser fluence and the estimation of the overlap parameter. We estimate relative errors of our cross sections to be  $\pm 10\%$  within the visible region and  $\pm 30\%$  in the UV range.

The dissociation after one-photon absorption describes the data well at 2.62 eV. We therefore exclude two-photon processes throughout our analysis, although we have not performed fluence dependence measurements for other transitions of  $\text{Au}_4^+$  and  $\text{Ag}_4^+$ . However, we do this in agreement with previous findings of Schweizer *et al.* following a more detailed fluence dependence analysis of  $\text{Au}_4^+$ .<sup>15</sup> Fluence dependency measurements of Schooss *et al.* for  $\text{Ag}_4^+$  could be fitted well with a single Lambert-Beer absorption law,<sup>24</sup> and can therefore be attributed to one-photon processes. Lang *et al.* also excluded two-photon processes in their measurements for  $\text{Au}_{4-N}\text{Cu}_N^+$  ( $N = 0-2$ ) due to unimolecular dissociation rate constant calculations, which show that the absorption of a single photon is sufficient for the photodissociation in the experimental timescale.<sup>16</sup>

**3.2.2 Photodissociation spectrum of  $\text{Ag}_4^+$ .** Fig. 6 shows the experimental absorption spectrum of  $\text{Ag}_4^+$  in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9-3.5$  eV and theoretical optical absorption spectra for the three lowest energy candidates from LC-TDDFT calculations. The experimental spectrum is dominated by an intense plasmon-like absorption at 3.18 eV (B) and shows a smaller feature at 2.95 eV (A). Oscillator strengths for the two experimentally observed transitions A and B are obtained by Gaussian deconvolution of the experimental spectrum and are shown in Table 1. The concentration of oscillator strength in a small energy window (B) is characteristic of s-like metals such as silver,<sup>10</sup> and the high intensity of this transition illustrates the plasmonic character as observed for larger particles.

The comparison to LC-TDDFT calculations at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory for the three lowest lying isomers is shown below. Whereas the simulated spectra for Iso-II and Iso-III show two and four absorptions, respectively, Iso-I has one very intense band at 3.16 eV and two weak transitions at 2.95 eV



**Fig. 6** Experimental absorption spectra data points for  $\text{Ag}_4^+$  (open circles) and a 3-pt adjacent average to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$  and  $D_{2d}$  structures at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory. The calculated TDDFT line spectra (vertical lines) are convoluted with Gaussian functions (dotted lines) with a full width at half maximum of 0.1 eV.

**Table 1** Oscillator strengths  $f$  of experimentally observed transitions (A and B) of  $\text{Ag}_4^+$  compared to corresponding oscillator strengths from LC-TDDFT obtained with LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBEh, and CAM-B3LYP for the  $D_{2h}$  isomer. Peak positions in eV are given in brackets. Transition A was not observed at the CAM-B3LYP/def2-TZVPP level of theory

Positions <sup>a</sup>	Oscillator strength $f$			
	Exp. <sup>b</sup>	LC- $\omega$ PBE	LC- $\omega$ PBEh	CAM-B3LYP
A (2.95)	0.035	0.012 (2.95)	0.006 (2.95)	—
B (3.18)	0.635	0.552 (3.16)	0.602 (3.17)	0.590 (3.18)

<sup>a</sup> Maxima of Gaussian fits to experimentally observed transitions.  
<sup>b</sup> Determined by Gaussian deconvolution according to  $f = 0.91103 \int_{\text{Band}} \sigma(\hbar\omega) d(\hbar\omega)$ .<sup>60</sup>

and 3.76 eV. The last of these is out of the experimental energy range, but A and B perfectly agree with the measured spectrum, which indicates that the  $D_{2h}$  structure (Iso-I) is the predominant species in our molecular beam.

The LC functionals LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBEh, and CAM-B3LYP show a very good agreement with our experimental data. Nevertheless, we restrict the discussion of the spectra to results obtained with LC- $\omega$ PBE. Only oscillator strengths for the three employed LC functionals are compared briefly and agree almost quantitatively with our experimental data (Table 1).

Additionally, initial and final spin-orbitals contributing  $>5\%$  to the transitions corresponding to A and B and their total s/p/d-contributions based on Mulliken populations are

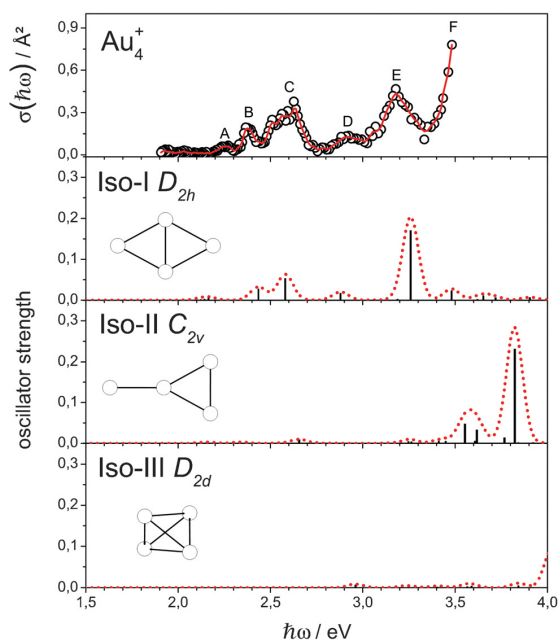
**Table 2** Electronic transitions (A' and B') of  $\text{Ag}_4^+$  with  $D_{2h}$ -symmetry (Iso-I) in the energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}3.5$  eV obtained at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory. Initial and final spin-orbitals contributing >5% to these transitions and their total s/p/d-contributions are listed. Excitations contributing >50% to the transitions are listed in bold

Transition <sup>a</sup>	Total s/p/d-contributions <sup>b</sup> to			
	Initial orbitals		Final orbitals	
A' (2.95 eV)	38 $\alpha$ $B_{1u}$	92/7/1	42 $\alpha$ $B_{3g}$	0/100/0
	37 $\alpha$ $A_g$	100/0/0	39 $\alpha$ $B_{2u}$	79/20/1
	<b>37<math>\beta</math> <math>A_g</math></b>	96/2/2	<b>39<math>\beta</math> <math>B_{2u}</math></b>	80/18/2
B' (3.16 eV)	<b>38<math>\alpha</math> <math>B_{1u}</math></b>	92/7/1	<b>40<math>\alpha</math> <math>A_g</math></b>	76/22/2
	37 $\beta$ $A_g$	96/2/2	38 $\beta$ $B_{1u}$	86/13/1

<sup>a</sup> Calculated peak positions at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory corresponding to experimentally observed transitions. <sup>b</sup> Based on Mulliken populations at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory.

analysed and interpreted for the  $D_{2h}$ -structure (Iso-I) in Table 2. The Mulliken analysis at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory shows that transitions are apparently dominated by excitations from s-like orbitals to outer regions with s + p character.

It is clear that our experimental investigations combined with theory using the GADFT approach followed by LC-TDDFT provide a good match with previous findings in the case of  $\text{Ag}_4^+$ . A comparison of our experimental and theoretical results strongly indicates that Iso-I is the predominant species in our molecular beam in agreement with previous investigations.<sup>24,47,51,59,69</sup>



**Fig. 7** Experimental absorption spectra data points for  $\text{Au}_4^+$  (open circles) and a 3-pt adjacent average to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the  $D_{2h}$ ,  $C_{2v}$  and  $D_{2d}$  structures at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory. The calculated TDDFT line spectra (vertical lines) are convoluted with Gaussian functions (dotted lines) with a full width at half maximum of 0.1 eV.

**3.2.3 Photodissociation spectrum of  $\text{Au}_4^+$ .** The photodissociation spectrum of  $\text{Au}_4^+$  (Fig. 7) shows several features at 2.26 eV (A), 2.38 eV (B), 2.59 eV (C), a broad structure at 2.93 eV (D) and two intense lines at 3.18 eV (E), and one out of our experimental photon energy range (F). While most of the observed peaks are smooth, feature C is clearly structured most likely due to excited-state vibrational states.<sup>15</sup> Apart from feature F, which lies outside the measured spectral range, there are no plasmon-like intense transitions as observed for  $\text{Ag}_4^+$ .

The simulated spectrum below for Iso-I clearly describes the experimental spectrum, which demonstrates that the  $D_{2h}$  structure (Iso-I) is, also for gold, the predominant species in our molecular beam. However, the existence of the  $C_{2v}$  isomer (Iso-II) cannot be definitely ruled out, as the intense absorption above 3.5 eV (F) is not described by the  $D_{2h}$  isomer. The occurrence of the  $C_{2v}$  isomer in the molecular beam, which is predicted to lie 0.13 eV higher in energy by LC- $\omega$ PBE, could also explain feature F, because it only appears in the TDDFT spectrum for Iso-II as a broad feature in the range 3.4–4.0 eV for all employed LC functionals (Appendix B). Even if we cannot exclude that TDDFT causes inaccurately predicted oscillator strengths for higher photon energies, the occurrence of feature F points very much to the presence of the Y shaped isomer in the molecular beam experiments. We will address this question in future experiments.

As for  $\text{Ag}_4^+$ , oscillator strengths for the experimentally observed transitions (A–E) of  $\text{Au}_4^+$  also agree almost quantitatively with our theoretical predictions from LC-TDDFT calculations for Iso-I (Table 3). Initial and final spin-orbitals contributing >5% to the transitions corresponding to A–E and their total s/p/d-contributions based on Mulliken populations are analysed and interpreted with LC- $\omega$ PBE for the  $D_{2h}$ -structure (Iso-I) in Table 4. The results show clearly that the transitions of  $\text{Au}_4^+$  are dominated by excitations from d-like orbitals to regions with s + p character in agreement with previous findings.

Finally, in the case of  $\text{Au}_4^+$ , our combined experimental and theoretical approach exhibits a correct match. A comparison of the experimental and theoretical results strongly indicates that Iso-I is the predominant species in our molecular beam as for

**Table 3** Oscillator strengths  $f$  of experimentally observed transitions (A–E) of  $\text{Au}_4^+$  compared to corresponding oscillator strengths from LC-TDDFT obtained with LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBEh, and CAM-B3LYP for the  $D_{2h}$  isomer. Peak positions in eV are given in brackets. Oscillator strengths corresponding to transition A are given as the sum over 2–3 transitions observed in this region for all employed functionals

Positions <sup>a</sup>	Oscillator strength $f$			
	Exp. <sup>b</sup>	LC- $\omega$ PBE	LC- $\omega$ PBEh	CAM-B3LYP
A (2.26)	0.004	0.007 (2.16)	0.005 (2.20)	0.005 (2.17)
B (2.38)	0.013	0.027 (2.44)	0.019 (2.51)	0.007 (2.45)
C (2.59)	0.053	0.053 (2.58)	0.074 (2.62)	0.076 (2.61)
D (2.93)	0.017	0.017 (2.88)	0.009 (2.92)	0.005 (2.89)
E (3.18)	0.110	0.170 (3.26)	0.175 (3.26)	0.178 (3.24)

<sup>a</sup> Maxima of Gaussian fits to experimentally observed transitions. <sup>b</sup> Determined by Gaussian deconvolution according to  $f = 0.91103 \int_{\text{Band}} \sigma(\hbar\omega) d(\hbar\omega)$ .<sup>60</sup>

**Table 4** Electronic transitions (A'–E') of Au<sub>4</sub><sup>+</sup> with D<sub>2h</sub>-symmetry (Iso-I) in the energy range  $\hbar\omega = 1.9$ –3.5 eV obtained at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory. Initial and final spin-orbitals contributing >5% to these transitions and their total s/p/d-contributions are listed. Excitations contributing >50% to the transitions are listed in bold

Transition <sup>a</sup>	Total s/p/d-contributions <sup>b</sup> to			
	Initial orbitals		Final orbitals	
A' (2.16 eV)	<b>35<math>\beta</math> A<sub>g</sub></b>	7/0/93	<b>38<math>\beta</math> B<sub>1u</sub></b>	32/12/56
	<b>33<math>\beta</math> B<sub>1u</sub></b>	0/0/100	<b>40<math>\beta</math> A<sub>g</sub></b>	89/7/4
B' (2.44 eV)	38 $\alpha$ B <sub>1u</sub>	22/9/69	40 $\beta$ A <sub>g</sub>	74/6/20
	<b>31<math>\beta</math> A<sub>g</sub></b>	2/0/98	<b>38<math>\beta</math> B<sub>1u</sub></b>	32/12/56
	26 $\beta$ A <sub>g</sub>	0/0/100	38 $\beta$ B <sub>1u</sub>	32/12/56
	36 $\beta$ B <sub>3g</sub>	0/0/100	39 $\beta$ B <sub>2u</sub>	64/4/32
C' (2.58 eV)	38 $\alpha$ B <sub>1u</sub>	22/9/69	40 $\alpha$ A <sub>g</sub>	74/6/20
	35 $\alpha$ B <sub>3g</sub>	60/0/40	39 $\alpha$ B <sub>2u</sub>	60/4/36
	31 $\beta$ A <sub>g</sub>	2/0/98	38 $\beta$ B <sub>1u</sub>	32/12/56
	36 $\beta$ B <sub>3g</sub>	0/0/100	39 $\beta$ B <sub>2u</sub>	64/4/32
D' (2.88 eV)	38 $\alpha$ B <sub>1u</sub>	22/9/69	40 $\alpha$ A <sub>g</sub>	74/6/20
	35 $\alpha$ B <sub>3g</sub>	60/0/40	39 $\alpha$ B <sub>2u</sub>	60/4/36
	26 $\beta$ A <sub>g</sub>	0/0/100	38 $\beta$ B <sub>1u</sub>	32/12/56
	36 $\beta$ B <sub>3g</sub>	0/0/100	39 $\beta$ B <sub>2u</sub>	64/4/32
E' (3.26 eV)	38 $\alpha$ B <sub>1u</sub>	22/9/69	40 $\alpha$ A <sub>g</sub>	74/6/20
	35 $\alpha$ B <sub>3g</sub>	60/0/40	39 $\alpha$ B <sub>2u</sub>	60/4/36
	26 $\beta$ A <sub>g</sub>	0/0/100	38 $\beta$ B <sub>1u</sub>	32/12/56
	35 $\beta$ A <sub>g</sub>	7/0/93	38 $\beta$ B <sub>1u</sub>	32/12/56

<sup>a</sup> Calculated peak positions at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory corresponding to experimentally observed transitions. <sup>b</sup> Based on Mulliken populations at the LC- $\omega$ PBE/def2-TZVPP level of theory.

Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>, in agreement with previous investigations.<sup>15,16,48,69</sup> Our results also indicate the presence of the Y shaped isomer (Iso-II) in our molecular beam, even if inaccurately predicted oscillator strengths for higher photon energies cannot be definitely ruled out.

## 4 Conclusions

We have demonstrated how our photodissociation experiments, combined with systematic structural minima search and subsequent TDDFT calculations, can be used to determine the structures of isolated clusters. The efficiency of our approach has been tested in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9$ –3.5 eV and allows an extensive correlation between high quality experimental data and electronic structure analysis. A more detailed analysis of our data even indicates that the Y shaped isomer may be present in the molecular beam in the case of Au<sub>4</sub><sup>+</sup>. Since this is an unexpected result, we will pay particular attention to this aspect in future studies.

Our excited state calculations for the GM candidates of both systems are in excellent agreement with our experimental data and with previously measured photodissociation spectra. Further analysis allows an insight into the electronic structure of the investigated systems. The total s/p/d-contributions, based on Mulliken populations, to initial and final spin-orbitals (Tables 1 and 4) confirm previous findings interpreted in terms of a relativistically enhanced s–d hybridisation in gold. The initial spin-orbitals contributing to the transitions of Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>

show strong s-character, while the final spin-orbitals show an increased p-character. The situation is different in the case of Au<sub>4</sub><sup>+</sup>, where the initial spin-orbitals contributing to the transitions show strong d-character. However, the final spin-orbitals are mainly associated with s/p-electrons, indicating well separated 4d-5s orbitals.

The employed LC functionals LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBEh, and CAM-B3LYP accurately describe oscillator strengths for both metal tetramer cations (Tables 1 and 3), in accordance with our experimental data, and are confirmed to be good xc functionals for ground and excited state properties of Ag<sub>4</sub><sup>+</sup> and Au<sub>4</sub><sup>+</sup> clusters.<sup>42</sup> Therefore, our combined experimental and theoretical approach shows promise as a convenient and efficient procedure for the description of mixed Ag<sub>N</sub>Au<sub>M</sub><sup>+</sup> ( $N + M = 4$ ) and larger clusters, which are currently being investigated.

## A Detection probability of daughter clusters

The detection probability of a daughter cluster depends on the photon energy  $\hbar\omega$ , and also on the cluster flight distance  $L$  towards the circular detector aperture of radius  $r$ , the cluster velocity  $\nu$  and the internal cluster energy. In this simple model, the energy  $\hbar\omega$  of an absorbed photon decays into thermal motion and thus leads to a temperature rise

$$\Delta T = \frac{\hbar\omega}{(3N - 6)k_B}, \quad (2)$$

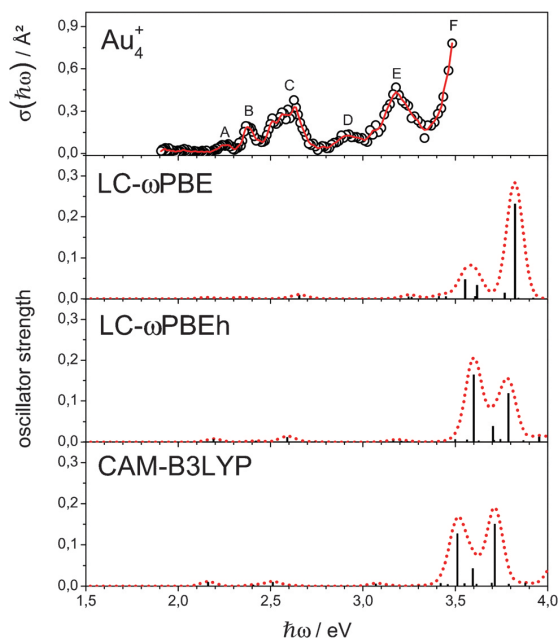
in the particle with  $3N - 6$  vibrational modes. The cluster subsequently evaporates an atom with mass  $m$ . The evaporation is an isotropic process, where the  $(N - 1)$ -atom daughter cluster and the evaporated atom have opposite momenta. Assuming  $\frac{3}{2}k_B T$  as the atomic kinetic energy results in a velocity of the daughter cluster

$$v_d = \sqrt{\frac{3k_B T}{(N - 1)m}}, \quad (3)$$

where  $T$  is the cluster temperature after photon absorption, but before evaporating an atom (see ref. 61). We assume the higher temperature limit in our molecular beam to be 200 K and neglect the delay between photon absorption and atom evaporation compared to the experimental timescale. Finally, we use Selby's geometrical model to calculate the detection probability

$$p_{\text{det}} = 1 - \cos\theta_d \sqrt{1 - \left(\frac{\nu}{v_d} \sin\theta_d\right)^2}, \quad (4)$$

where the detection angle with respect to the beam axis is  $\tan\theta_d = r/L$ . The evaporation of a single atom from a parent cluster is the most unfavourable case, leading to a small daughter cluster velocity  $\nu_d$  and hence to a higher daughter cluster detection probability.



**Fig. 8** Experimental absorption spectrum for  $\text{Au}_4^+$  compared to TDDFT calculations for the  $C_{2v}$  structure (Iso-II) obtained with LC- $\omega$ PBE, LC- $\omega$ PBEh and CAM-B3LYP. The occurrence of Y shaped isomer in the molecular beam is strongly indicated by all employed LC functionals.

## B Indication of a Y shape isomer for $\text{Au}_4^+$

The employed LC functionals provide very similar results with respect to their prediction of absorption spectra for Iso-I. Therefore, they are qualitatively compared in Fig. 8 for the Y shaped isomer (Iso-II) in order to prove their agreement in assigning feature F as being due to the presence of Iso-II in the molecular beam.

The broad feature in the range 3.5–4.0 eV clearly appears for all three LC functionals and supports the assertion that Iso-II is actually present in the molecular beam, while none of the simulated spectra for Iso-I would explain feature F.

## Acknowledgements

We acknowledge financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (grant SCHA 885/10-1) and the COST action MP0903 (NANOALLOYS). A.S. acknowledges a scholarship of the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft. We are thankful to Urban Rohrmann, Christopher J. Heard and Leonid Skripnikov (Chemissian) for technical support and helpful discussions. The calculations reported here were performed in the following HPC facilities: the University of Birmingham BlueBEAR facility;<sup>70</sup> the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC grant EP/K000128/1; and *via* our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/F067496), this work made use of the

facilities of HECToR, the UK's national high-performance computing service, which is provided by UoE HPCx Ltd at the University of Edinburgh, Cray Inc and NAG Ltd, and funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme.

## References

- W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611–676.
- P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 563–594.
- P. Schwerdtfeger, *Heteroat. Chem.*, 2002, **13**, 578–584.
- P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 7729–7744.
- I. Tokareva, S. Minko, J. H. Fendler and E. Hutter, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 15950–15951.
- R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 845–910.
- H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz and U. Landmann, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 1335–1338.
- B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science*, 2005, **307**, 403–407.
- G. A. Bishea and M. D. Morse, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 8779–8792.
- S. Lecoultré, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb and W. Harbich, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 074302.
- H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H. J. Zhai and L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 6168–6175.
- B. A. Collings, K. Athanassenas, D. Lacombe, D. M. Rayner and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**, 3506–3513.
- S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4619–4627.
- A. N. Gloess, H. Schneider, J. M. Weber and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 114312.
- A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooss and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 3699–3710.
- S. M. Lang, P. Claes, N. T. Cuong, M. T. Nguyen, P. Lievens and E. Janssens, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 224305.
- J. Tiggesbäumker, L. Köller, H. O. Lutz and K. H. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 42–47.
- J. Tiggesbäumker, L. Köller, K. H. Meiwes-Broer and A. Liebsch, *Phys. Rev. A*, 1993, **48**, 1749–1752.
- K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow and A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D*, 2011, **63**, 183–187.
- S. Fedrigo, W. Harbich and J. Buttet, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 5712–5717.
- W. Harbich, S. Fedrigo and J. Buttet, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, 1993, **26**, 138–140.
- M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultré, F. Conus, V. Rodrigues and C. Félix, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 194108.
- A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D*, 1999, **9**, 163–168.
- D. Schooss, S. Gilb, J. Kaller, M. M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 5361–5371.

- 25 W. Ehardt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1985, **31**, 6360–6370.
- 26 N. Durante, A. Fortunelli, M. Broyer and M. Stener, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6277–6282.
- 27 K. P. Charlé, W. Schulze and B. Winter, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters*, 1989, **12**, 471–475.
- 28 D. W. Silverstein and L. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 194302.
- 29 J. C. Idrobo, W. Walkosz, S. F. Yip, S. Ögüt, J. Wang and J. Jellinek, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **76**, 205422.
- 30 V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 3120–3131.
- 31 J. C. Idrobo, S. Ögüt and J. Jellinek, *Mater. Phys.*, 2005, **72**, 085445.
- 32 R. L. Johnston, *Dalton Trans.*, 2003, 4193–4207.
- 33 S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1109–1115.
- 34 S. Heiles and R. L. Johnston, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2091–2109.
- 35 S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–7764.
- 36 D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 186101.
- 37 S. Heiles, K. Hofmann, R. L. Johnston and R. Schäfer, *ChemPlusChem*, 2012, **77**, 532–535.
- 38 A. D. Laurent and D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2019–2039.
- 39 O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 234109.
- 40 H. Iikura, T. Tsuneda, T. Yanai and K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3540–3544.
- 41 J. Toulouse, F. Colonna and A. Savin, *Phys. Rev. A*, 2004, **70**, 062505.
- 42 M. A. Rohrdanz, K. M. Martins and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054112.
- 43 J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szczyński and G. Chałasiński, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 114302.
- 44 F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 4267–4278.
- 45 O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 074106.
- 46 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 47 P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb and M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **355**, 355–364.
- 48 S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 4094–4101.
- 49 F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6982–6990.
- 50 P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2005, **245**, 1–13.
- 51 D. Schooss, P. Weis, O. Hampe and M. M. Kappes, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2010, **368**, 1211–1243.
- 52 A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 023401.
- 53 P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer and A. Fielicke, *Science*, 2008, **321**, 674–676.
- 54 P. Claes, E. Janssens, V. T. Ngan, P. Gruene, J. T. Lyon, D. J. Harding, A. Fielicke, M. T. Nguyen and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 173401.
- 55 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 56 I. León, Z. Yang and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 184304.
- 57 Z. Yang, I. León and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 021106.
- 58 D. Bahat, O. Cheshnovsky, U. Even, N. Lavie and Y. Magen, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 2460–2462.
- 59 A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 7671–7689.
- 60 J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 2635–2644.
- 61 K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W. A. de Heer and W. D. Knight, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 5417–5427.
- 62 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.
- 63 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.
- 64 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 65 Chemissian, A computer program to analyse and visualise quantum-chemical calculations, L. Skripnikov, 2012.
- 66 E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón and L. C. Ballbás, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **70**, 165403.
- 67 A. V. Walker, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 094310.
- 68 P. Lu, X.-Y. Kuang, A.-J. Mao, Z.-H. Wang and Y.-R. Zhao, *Mol. Phys.*, 2011, **109**, 2057–2068.
- 69 P. Weis, O. Welz, E. Vollmer and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 677–684.
- 70 <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear>.





## Optical and electronic properties of mixed Ag-Au tetramer cations

A. Shayeghi,<sup>1,a)</sup> C. J. Heard,<sup>2</sup> R. L. Johnston,<sup>2</sup> and R. Schäfer<sup>1</sup><sup>1</sup>*Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany*<sup>2</sup>*School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom*

(Received 6 December 2013; accepted 13 January 2014; published online 7 February 2014)

We present experimental and theoretical studies of the optical response of mixed  $\text{Ag}_n\text{Au}_{4-n}^+$  ( $n=1-3$ ) clusters in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9-3.5$  eV. Absorption spectra are recorded by a newly built longitudinal molecular beam depletion spectroscopy apparatus providing lower limits to absolute photodissociation cross sections. The experimental data are compared to optical response calculations in the framework of long-range corrected time-dependent density functional theory with initial cluster geometries obtained by the unbiased Birmingham Cluster Genetic Algorithm coupled with density functional theory. Experiments and excited state calculations shed light on the structural and electronic properties of the mixed Ag-Au tetramer cations. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4863443>]

### I. INTRODUCTION

A major goal of modern nanoscience is the study of size and composition-dependent physical and chemical properties of nanoscale materials with respect to their specific design and adaptation in advanced applications.<sup>1,2</sup> In particular, optical properties of nanoscale systems and building blocks are commonly investigated due to their importance in plasmonic sensing<sup>3</sup> and nanophotonics,<sup>4</sup> but also as a new class of nanoscale materials in general.<sup>5</sup>

The long term realization of such a goal, however, requires a fundamental investigation of the considered systems at the challenging atomic scale with model systems such as clusters containing only a few atoms. The noble metal elements gold and silver play a central role in current research particularly due to their very interesting optical properties.

While the optical properties of bare and rare gas tagged gold and silver clusters have been intensively investigated from both experimental<sup>6-22</sup> and theoretical points of view,<sup>23-27</sup> studies of their alloys at small sizes are rare at present, apart from photoelectron (PE) spectroscopy measurements of  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^-$  ( $2 \leq n+m \leq 4$ ) clusters.<sup>28</sup>

In general, less experimental information is available about small cationic Ag-Au clusters, except the ion mobility experiments of Weis *et al.*, who compared collision cross sections of  $\text{Ag}_m\text{Au}_n^+$  ( $m+n < 6$ ) clusters to structural predictions from density functional theory (DFT).<sup>29</sup> They showed that most of the tetrameric clusters are rhombus shaped, while  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  has a Y-structure with the gold atom in the center. They explained their results in terms of a significant charge transfer leaving most of the ions positive charge on the silver atoms. Bonačić-Koutecký *et al.* also discussed the dominant role of charge transfer from Ag to Au for structural properties in their investigation of neutral and charged bimetallic  $\text{Ag}_m\text{Au}_n$  ( $3 \leq m+n \leq 5$ ) clusters.<sup>30</sup>

Gold, as a dopant, has a dominant influence on the optical properties of Ag clusters due to a strong relativistic effect,<sup>31,32</sup> leading to great interest in how the electronic behaviour of silver clusters for instance can be manipulated by doping them with gold.<sup>33-36</sup> From a theoretical point of view, optical properties of Ag-doped  $\text{Au}_{20}$  clusters have been studied by a first principles analysis showing the HOMO-LUMO transitions being shifted to lower photon energies with increasing Ag concentration.<sup>37</sup> Octameric  $\text{Au}_m\text{Ag}_n$  ( $m+n=8$ ) clusters have also been investigated using time-dependent density functional theory (TDDFT) showing odd-even oscillations of the optical gaps with the variation of the number of gold atoms.<sup>38</sup>

In this article, we present photodissociation spectra of  $\text{Ag}_n\text{Au}_{4-n}^+$  ( $n=1-3$ ) clusters in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9-3.5$  eV combined with calculations of the optical response in the framework of TDDFT. Our initial cluster structures are obtained using the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA),<sup>39</sup> coupled with DFT (GADFT).<sup>40-44</sup> The long-range corrected (LC) exchange correlation (xc) functional LC- $\omega$ PBEh, a version of LC- $\omega$ PBE,<sup>45,46</sup> with parameters recommended by Rohrdanz *et al.*,<sup>47</sup> is used in our analysis. It has been shown to perform well for the calculation of ground and excited state properties of gold,<sup>27,48</sup> and silver clusters,<sup>48</sup> where it leads to a reliable prediction of optical absorption spectra.

### II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

The experimental setup is described in detail in Ref. 48. Briefly, the tetramer cluster cations are produced by pulsed laser vaporization and separated by a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). Before entering the acceleration zone of the TOF-MS and subsequent detection, the clusters are irradiated by a tunable ns-laser pulse in order to record photodissociation spectra by monitoring the ion signal depletion upon photon absorption. The Lambert-Beer law is used assuming a perfect overlap between dissociation laser and

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

molecular beam. Relative errors of our cross sections are estimated to be  $\pm 10\%$  within the visible region and  $\pm 30\%$  in the UV range as described in detail in our previous work. The experiment does not provide additional information about possible dissociation channels and therefore we cannot make any conclusions about the dynamics after photon absorption.

We employ an optical parametric oscillator (OPO) pumped by the third harmonic generation (355 nm) of an Nd:YAG laser extended with a harmonic generation unit as a tunable laser source to cover the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}3.5$  eV. The available photon fluence is on average at least about  $0.2/\text{\AA}^2$  (356 nm) and at most about  $0.5/\text{\AA}^2$  (366 nm) in the UV range, while in the visible range it is at least  $2.0/\text{\AA}^2$  (410 nm) and at most  $8.5/\text{\AA}^2$  (562 nm).

Fluence dependencies of the main optical transitions of  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  and  $\text{AgAu}_3^+$  show an exponential decay and can be well-fitted with a single Lambert–Beer absorption law. Thus, the transitions can be attributed to one-photon processes. In the case of  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$  the situation is more complicated as the fluence dependencies cannot be fitted well with a single Lambert–Beer law and also not be described by a two-photon process, which argues for the simultaneous presence of several discrete isomers. However, a single Lambert–Beer absorption law does not rule out multiple species in the beam, if these species have similar absorption cross sections. But we would like to point out that, even in the case of a single isomer in the molecular beam, simultaneously occurring one- and two-photon processes could neither be interpreted with a multiple Lambert–Beer fit nor with a fit according to a two-photon process.

The configuration space for all tetramers is searched using the GADFT global optimization approach, in which the plane-wave self-consistent field (PWscf) code within the Quantum Espresso (QE) package,<sup>49</sup> has been coupled with the Lamarckian BCGA.<sup>39</sup> For the DFT calculations, 11 electrons for each atom are treated explicitly and the remaining 36 and 68 core electrons for Ag and Au, respectively, are described by ultrasoft Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos pseudopotentials.<sup>50</sup> An additional nonlinear correction is applied for gold and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>51</sup> xc functional is employed within the generalized gradient approximation (GGA) framework of spin-unrestricted DFT. Within the code, local optimization of cluster structures is performed for each cluster in a generation, with an electronic self-consistency criterion of  $10^{-5}$  eV, and total energy and force convergence considered to be reached when below the threshold values of  $10^{-3}$  eV and  $10^{-2}$  eV/\AA, respectively.

The lowest lying potential global minimum (GM) candidates are subsequently locally optimized using NWChem v6.1,<sup>52</sup> employing an extensive 19-electron def2-TZVPP basis set and the corresponding effective core potential (def2-ECP) of Weigend and Ahlrichs.<sup>53</sup> The long-range corrected xc functional LC- $\omega$ PBEh<sup>45,47</sup> is used in order to accurately recover the asymptotic  $1/r$  behaviour at large distances of the electrons from the nucleus. This has been shown to more reliably reproduce vertical electronic excitation spectra.<sup>25,27,47,48,54</sup> The PBE and the M06-L functional are also studied for comparison purposes. The energy is calculated using a grid of high density (*x*fine integration grid, *t*ight

optimization criterion). Additionally, a harmonic frequency analysis is performed for all isomers in order to verify whether the structures are actually minima on the potential energy surface (PES).

Partial atomic valence charges are calculated for all DFT local minima at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level within the Bader approach using the program of Tang *et al.*<sup>55</sup> A cubic grid of  $101 \times 101 \times 101$  points over a  $5.0 \times 5.0 \times 5.0$  \AA cube is used to calculate the Bader charges centred upon atomic sites.

For minimum-energy structures resulting from the DFT optimizations, electronic excitation spectra are calculated using spin-unrestricted TDDFT considering 60 excited states. All excited state calculations are performed with NWChem v6.1,<sup>52</sup> using the same xc functional and basis set as used in the geometry optimization step. The output from optical response calculations is analysed using Chemissian, an analytical tool for electronic structure and spectra calculations.<sup>56</sup>

An additional method for the structure elucidation of clusters is to perform ion mobility measurements. The experimental mobilities may be compared with calculated values for the set of candidate structures, as was utilized by Weis *et al.* to determine the structures of  $\text{Ag}_m\text{Au}_n^+$  ( $m+n < 6$ ) considering the projection approximation (PA) and a modified trajectory method (TR).<sup>29</sup> For their trajectory calculations, Weis *et al.*<sup>29</sup> consider two situations, one in which the charge on the cluster is equally distributed (EQ-TR), and one in which the silver atoms equally transfer charge to the gold, for a total transfer of  $0.5 e$  from Ag to Au.

PA corresponds to a simplification of the average collision cross section  $\Omega_{avg}^{(1,1)}$ , in which the projection of the possible contact area by He buffer gas travelling in the  $x$  direction upon the cluster is given as its shadow in the  $yz$  plane. Equation (1) shows the average collision cross section as an integral over the impact parameter  $b$  (which is a function of the scattering angle  $\chi$ ) and the relative velocities of gas and cluster  $v$ , then orientationally averaged over the three angles  $\theta$ ,  $\phi$ , and  $\gamma$ , while  $\mu$  is the reduced mass<sup>57</sup>

$$\begin{aligned} \Omega_{avg}^{(1,1)} &= \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^\pi d\phi \sin\phi \int_0^{2\pi} d\gamma \frac{\pi}{8} \left( \frac{\mu}{k_B T} \right)^3 \\ &\times \int_0^\infty db \ 2b(1 - \cos\chi(\theta, \phi, \gamma, v, b)) \\ &\times \int_0^\infty dv \exp(-\mu v^2/(2k_B T)) v^5. \end{aligned} \quad (1)$$

By counting the collision probability  $M/N$  upon this  $yz$  plane, for a set of  $N$  He atoms, the simplified cross section  $\Omega$  is computed as Eq. (2). This model assumes hard spheres for both interaction species, and does not consider the effects of the anisotropy of the cluster, any local coordination effects or the interaction between the He gas and the charges on the cluster

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi d\phi \sin\phi \\ &\times \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} M(\phi, \gamma, y, z) dy dz. \end{aligned} \quad (2)$$

TR calculates the cross sections from a set of classical trajectories of the He gas over a set of collision events with the cluster. This requires an empirical potential  $V$  for He-cluster interactions of the Lennard Jones (LJ) + dipolar form of Eq. (3), where  $\varepsilon$  and  $\sigma$  are standard LJ parameters,  $\alpha_{He}$  is the polarizability of helium,  $q_i$  is the charge on atom  $i$  of the cluster ion, and  $r_{ij}$  is the relative position of atom  $i$  in the  $j$  direction,

$$V = U_{LJ} + U_{Dipole}, \quad (3)$$

where

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \sum_i^n \left[ \left( \frac{\sigma_i}{r_i} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_i}{r_i} \right)^6 \right] \quad (4)$$

and

$$U_{Dipole} = -\frac{\alpha_{He}}{8\pi\varepsilon_0} \sum_j^3 \left( \sum_i^n \frac{q_i r_{ij}}{r_i^3} \right)^2. \quad (5)$$

In this work, we define a modified charge transfer trajectory calculation (CT-TR) method which uses the accurate Bader charges in order to further elucidate the structures and compare with previous results. For the low-lying minima of Ag-Au tetramer cations, calculated with the LC- $\omega$ PBEh functional, collision cross sections are calculated by the PA and the CT-TR method within the MOBCAL code of Mesleh *et al.*,<sup>58</sup> using the same potential parameters as Weis *et al.*:<sup>29</sup>  $\varepsilon = 1.35$  meV,  $\sigma_{AuHe} = 3.1$  Å,  $\sigma_{AgHe} = 3.0$  Å,  $r_{HardSphere} = 2.70$  Å and  $2.63$  Å for Au-He and Ag-He, respectively, and  $\alpha_{He} = 0.205$  Å<sup>3</sup>. For each TR simulation  $2 \times 10^6$  classical trajectories are run.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Calculated structures

Low energy isomers are obtained by the BCGA with the PBE functional, and subsequently locally optimized using a range of xc functionals frequently used for Au clusters: PBE, M06-L, and LC- $\omega$ PBEh at the LCAO-TZVPP level. M06-L is a local meta-GGA functional recommended for transition metal systems and those which exhibit non-covalent interactions.<sup>59</sup> LC- $\omega$ PBEh is a modified version of the range separated LC- $\omega$ PBE xc functional, which reproduces the long range asymptotic decay of the coulomb interaction by separating Hartree-Fock energies into long range and short range contributions. In our experience, the resulting structures and energies are very similar to those produced with LC- $\omega$ PBE, nevertheless we will restrict our analysis of theoretical absorption spectra to results obtained by LC- $\omega$ PBEh as will be shown in Sec. III B.

Figures 1–3 depict the energies of the four most stable structures produced with the BCGA locally optimized with all three functionals. The overlaid structures are those calculated with LC- $\omega$ PBEh, but all functionals give the same local minima, with minute distortions of bond lengths. The small size of the clusters ensures the BCGA is able to find every possible structure and permutational isomer (homotop) for each

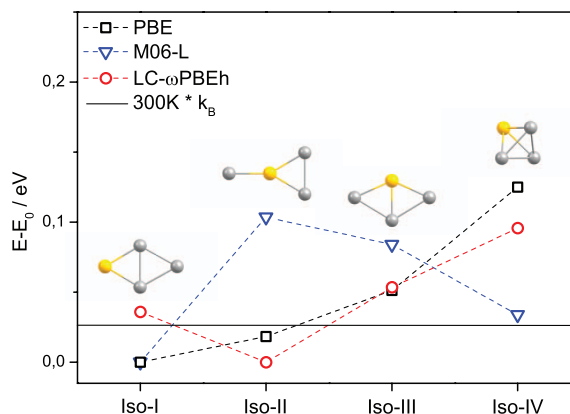


FIG. 1. Lowest lying  $Ag_3Au^+$  isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory and their relative energies in eV (circles) compared to relative energies by the PBE (squares) and the M06-L (triangles) xc functional. Dashed lines connecting the data points are a guide to the eye. The horizontal line represents the thermal energy at 300 K. The LC- $\omega$ PBEh functional clearly determines the Y-shape isomer as the GM, contrary to the ordering predicted by the PBE and the M06-L functional.

composition. We have checked that no other isomers are introduced on local relaxations with different functionals.

Overall, we observe that there are three competing motifs, the rhombus, the distorted tetrahedron, and the Y-shaped structure, the last of which may exist in a symmetric or bent arrangement, depending on the composition and homotop.

The results of the PBE calculations are in almost perfect agreement with the findings of Weis *et al.*<sup>29</sup> (who used the BP86 functional) for all compositions, the only deviation is a reordering of the almost degenerate tetrahedron and bent Y-shape isomers of  $Ag_2Au_2^+$  at 0.1 eV.

For  $Ag_3Au^+$ , there are four isomers from three structural motifs within 0.15 eV of the GM, for all functionals, suggesting a close competition for favourability in experiment. PBE and M06-L agree upon the rhombus-shaped Iso-I as the GM, whereas LC- $\omega$ PBEh suggests an additional stabilization of the Y-shaped cluster. Weis *et al.* claim that despite the slight

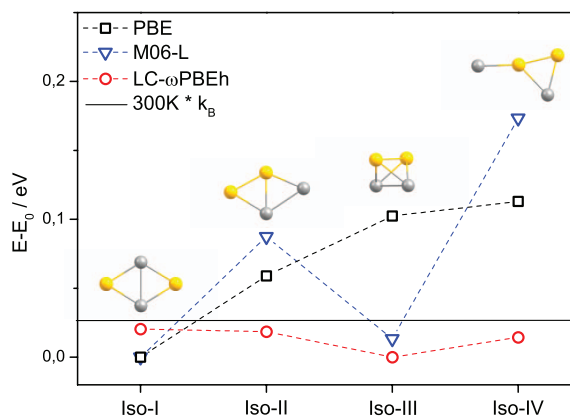


FIG. 2. Lowest lying  $Ag_2Au_2^+$  isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For a description of symbols refer to Fig. 1. For the LC- $\omega$ PBEh functional, all isomers lie below 300 K in disagreement with qualitatively similar results obtained by the PBE and the M06-L functional, which only disagree in the description of the compact structure Iso-III.

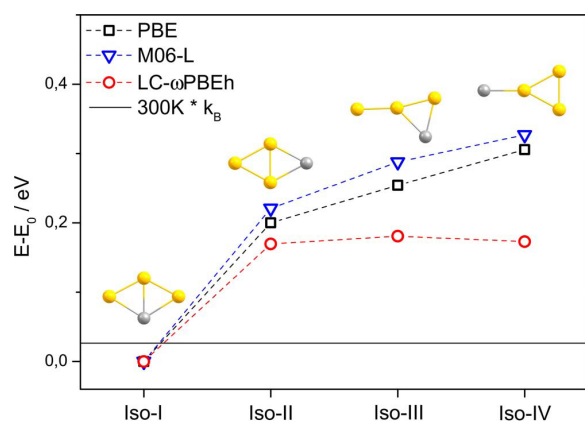


FIG. 3. Lowest lying  $\text{AgAu}_3^+$  isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For a description of symbols refer to Fig. 1. In a qualitatively good agreement, all employed functionals find Iso-I being the most favored structural motif. For the LC- $\omega$ PBEh functional again the Y-shaped isomers seem to be generally more favored compared to the PBE and the M06-L functional which show similar results.

energetic preference for the rhombus (at the PBE level), the Y-shape is found in experiment, for which they cite the evidence of ion mobility collision cross section calculations for the Y-shape which fit the experimental data better than the rhombus.<sup>29</sup> Our LC- $\omega$ PBEh result supports this conclusion.

Overall, the range separated and PBE functionals agree well, whereas M06-L drastically favours the tetrahedron, and disfavors the Y-shaped structures, giving clear preference to maximal coordination.

For  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$ , the two PBE-based functionals agree less well than for  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  showing the strong influence of the LC in this case. While again, the lowest four isomers are identical, LC- $\omega$ PBEh suggests a narrowing of the energy spacings between minima, even to below the thermal energy at 300 K (shown as a horizontal solid line on each plot). This suggests that the rhombus, tetrahedron, and Y-shape can all potentially exist in the molecular beam, and while no thermal barriers are calculated, rearrangements between isomers may occur. Again, M06-L follows the trend of preference for higher coordination, with the Y-shape least favourable.

$\text{AgAu}_3^+$  displays excellent quantitative agreement between all three functionals, for which the rhombus is clearly preferred over the Y-shape, by a margin of around 0.2 eV, and thus experimentally we may expect the dominance of one isomer in the molecular beam. However, as in the case of  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$ , LC- $\omega$ PBEh predicts a smaller energy difference between isomers than the other functionals. It is well established that gold clusters prefer planar structures up to a larger size than silver, with gold clusters reported to be planar for up to 7 atoms for the monocation.<sup>60–62</sup> But still it is surprising that even with the M06-L functional, the tetrahedral geometry has not been found at this level of theory in the lowest few isomers although it has been found for  $\text{Au}_4^+$ .<sup>29,48</sup>

The preference for a given structure is complicated to understand in the case of mixed clusters due to the presence of permutational isomers, the number of which depend on the symmetry of the cluster. For the Y-shape motif there are

up to four homotops for  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$ , and the preference for a particular homotop depends sensitively on a number of factors, including homo- and heterophilicity, electronegativity, and atomic radius. It may be said that there is a first order preference, based on the result of these factors, in which atoms occupy sites on the rigid cluster, followed by a second order effect, which is the extra stabilization (or destabilization) of that isomer due to the structure itself, such as frustration for spin or charge distributions. In this way we may rationalize the preferred permutational isomers of the clusters investigated here.

For the tetrahedron, no conclusions may be drawn, as for a monodoped and 50:50 composition clusters, all sites and combinations are essentially degenerate. For the rhombus, we observe that silver atoms preferentially occupy the high coordination sites – most strikingly in the case of  $\text{AgAu}_3^+$ , which exhibits a large energy gap between the lowest isomers. This behaviour is commonly observed in mixed metal clusters containing gold,<sup>35,63</sup> and agrees exactly with the results of Bonačić-Koutecký, in which they claim heterometallic bonding is generally preferred,<sup>30</sup> and from which the only deviation is observed for  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$ , which has nearly degenerate rhombic homotops. For  $\text{AgAu}_3^+$ , the rhombus containing three heterometallic bonds is preferred to the isomers with two, and in  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$ , the homotop with four mixed bonds is preferable to that with three. This result is attributed to the maximization of charge-transfer from silver to gold, which is displayed in Table I.

For the Y-shaped clusters the trend of maximal Ag-Au mixed bonding no longer applies. We attribute this to the fact that the cluster has a frustrated geometry, with energetics dominated by charge transfer effects. Gold has a Pauling electronegativity of 2.5, as compared to 1.9 for silver, and draws significant charge from silver atoms. This may be seen most clearly for  $\text{AgAu}_3^+$ , in which the two-coordinate silver homotop is preferred to the three-coordinate, which in turn is higher

TABLE I. Site by site charge transfer of the four lowest lying isomers at the LC- $\omega$ PBEh level relative to +0.25 *e*/atom. Silver atoms are displayed in bold.

	Charge transfer <i>e</i> /atom		
	$\text{Ag}_3\text{Au}^+$	$\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$	$\text{AgAu}_3^+$
Iso-I	<b>0.05</b>	−0.19	−0.11
	<b>0.10</b>	<b>0.19</b>	−0.03
	<b>0.10</b>	<b>0.19</b>	<b>0.25</b>
	−0.25	−0.19	−0.11
Iso-II	<b>0.13</b>	−0.17	<b>0.18</b>
	<b>0.13</b>	<b>0.21</b>	−0.04
	−0.42	−0.18	−0.10
	<b>0.16</b>	<b>0.14</b>	−0.04
Iso-III	<b>0.06</b>	−0.26	−0.12
	−0.28	−0.26	<b>0.26</b>
	<b>0.06</b>	<b>0.26</b>	−0.19
	<b>0.16</b>	<b>0.26</b>	0.05
Iso-IV	−0.39	−0.15	−0.01
	<b>0.13</b>	<b>0.25</b>	−0.21
	<b>0.13</b>	−0.30	<b>0.23</b>
	<b>0.13</b>	<b>0.20</b>	−0.01

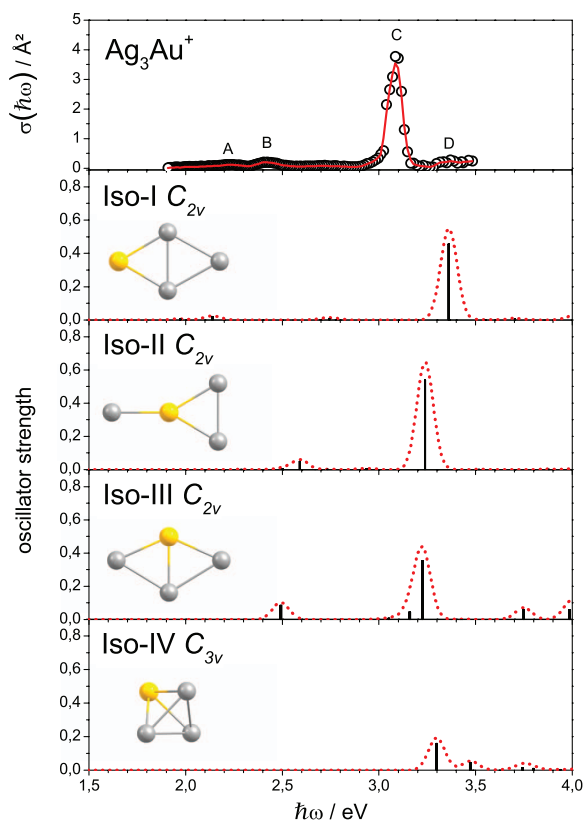


FIG. 4. Experimental  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  absorption spectrum data points (open circles) and a 3-pt adjacent average of these to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the lowest lying isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. The calculated linespectra (vertical lines) are convoluted with Gaussian functions with a full width at half maximum of 0.1 eV (dotted lines).

in energy even than the one-coordinated site. This result is explained by the frustrated nature of the Y-shape and is an example of a second order charge transfer effect. By comparison with the monometallic  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$  structures, we may decouple the effect due to the choice of homotop, and that from the structure itself. For rhombic  $\text{Ag}_4^+$  and  $\text{Au}_4^+$ , there is negligible charge redistribution, beyond the +0.25  $e$ /atom due to the single positive charge on the cluster. However, for the Y-shape, there is an additional accumulation of approximately 0.1  $e$ /atom upon the central, three-coordinate site. This causes the gold atom to occupy this site. We therefore note that it is important to consider both causes of charge transfer when discussing the factors which determine homotop ordering in mixed metal clusters.

This charge transfer is maximized by gold occupation of the central site, and is a strong enough effect to outweigh the usual preference for low coordination.

## B. Experimental and theoretical optical absorption spectra

### 1. $\text{Ag}_3\text{Au}^+$

Figure 4 shows the experimental absorption spectrum of  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}3.5$  eV

TABLE II. Oscillator strengths  $f$  of experimentally observed transitions (A–D) of the tetramers. Peak positions in eV as maxima of Gaussian fits to experimentally observed transitions are given in brackets.

Tetramers	Oscillator strength $f^a$ of transition			
	A	B	C	D
$\text{Ag}_3\text{Au}^+$	0.015 (2.21)	0.018 (2.43)	0.334 (3.09)	...
$\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$	0.078 (3.12)	...	...	...
$\text{AgAu}_3^+$	0.003(2.16)	0.012 (2.84)	0.195 (3.10)	0.037(3.28)

<sup>a</sup>Determined by Gaussian deconvolution according to  $f = 0.91103 \int_{\text{band}} \sigma(\hbar\omega) d(\hbar\omega)$ .<sup>64</sup>

and theoretical optical absorption spectra for the four lowest energy GADFT candidates from LC-TDDFT calculations. The experimental spectrum exhibits two smaller features at 2.21 eV (A) and 2.43 eV (B), and is dominated by an intense absorption at 3.09 eV (C) followed by a broad structure in the range 3.2–3.4 eV (D).

The comparison to TDDFT at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory for the lowest lying isomers is shown below. The simulated spectra for Iso-I and Iso-IV can be ruled out, whereas Iso-II and Iso-III show a close competition in describing the experimental spectrum, capturing peaks B and C (also feature A for Iso-II with a very small oscillator strength of 0.008) with reasonable agreement on both position and relative oscillator strength.

Experimental oscillator strengths are calculated by Gaussian deconvolution of the respective peaks in an experimental spectrum. The values are given in Table II for all major peaks of each isomer. We find that for the intense transition C, values calculated with LC- $\omega$ PBEh for Iso-II (0.540) and Iso-III (0.399 as sum of oscillator strengths of two transitions in the range 3.1–3.3 eV), Iso-III gives a better agreement with the experimental value of 0.334. In addition, the slight tailing of signal C towards lower photon energies in the experimental spectrum seems to be better captured by Iso-III. However, it should be noted that the disagreement between theoretical

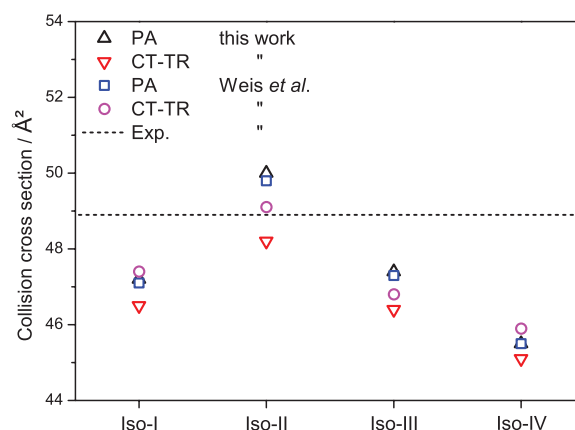


FIG. 5. Experimental collision cross section of  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  (dashed line) compared to calculated collision cross sections for the lowest lying isomers obtained by the PA (squares) and the CT-TR (circles) approach (experiments and calculations taken from Ref. 29) and calculations for cluster geometries from this work also using the PA (triangles) and CT-TR (inverse triangles) approach including Bader charges in the CT-TR calculations.

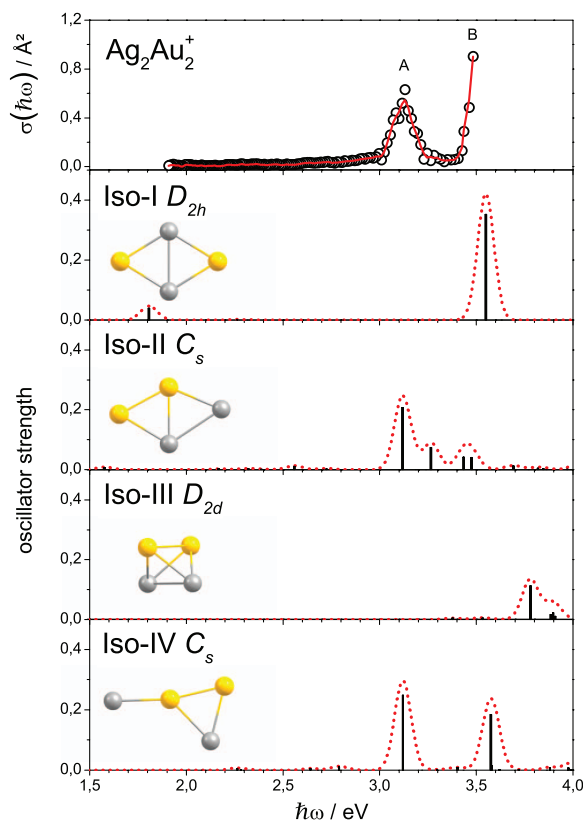


FIG. 6. Experimental  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$  absorption spectrum data points (open circles) and a 3-pt adjacent average of these to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the lowest lying isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. The calculated linespectra (vertical lines) are convoluted with Gaussian functions with a full width at half maximum of 0.1 eV (dotted lines).

and experimental oscillator strengths in general may either be attributed to inaccuracies of TDDFT or to experimental errors in measuring photodissociation cross sections. Hence, the comparison of oscillator strengths is not a sufficient criterion to rule out isomers especially in this case. Therefore, it is reasonable to compare the optical absorption spectra to ion mobility data in order to explicitly rule out one isomer.

In agreement with previous ion mobility experiments,<sup>29</sup> our calculated collision cross sections show the Y-shape with  $C_{2v}$  symmetry (Iso-II) to fit most closely with experimental data for both the PA and modified CT-TR methods (see Figure 5). This result is consistent with both the energetic analysis of the GADFT at the LC- $\omega$ PBEh level (see Figure 1) and the conclusions of the optical spectra simulations. It is clear that when Bader charges are included in the CT-TR approach, we may conclude unambiguously that Iso-II is the predominant species in the molecular beam.

## 2. $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$

Figure 6 shows the experimental absorption spectrum of  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$  and theoretical optical absorption spectra for the four lowest energy GADFT candidates from LC-TDDFT

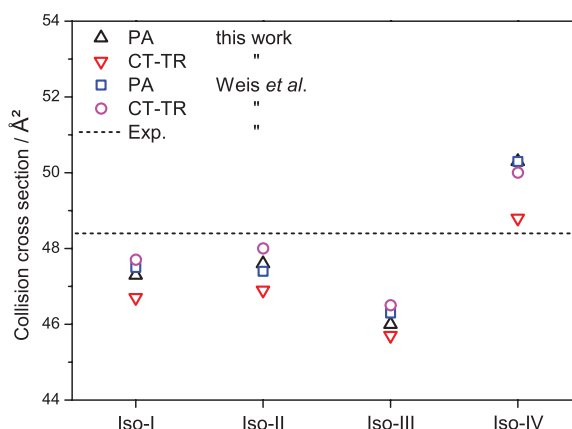


FIG. 7. Experimental collision cross section of  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$  (dashed line) compared to calculated collision cross sections for the lowest lying isomers obtained by the PA (squares) and the CT-TR (circles) approach (experiments and calculations taken from Ref. 29) and calculations for cluster geometries from this work also using the PA (triangles) and CT-TR (inverse triangles) approach including Bader charges in the CT-TR calculations.

calculations. The experimental spectrum shows a feature at 3.12 eV (A) and one transition with a maximum beyond the experimental range (B).

The comparison to the simulated optical response using LC- $\omega$ PBEh for the lowest lying isomers is presented below and shows a strong competition between isomers. In agreement with relative energies from LC- $\omega$ PBEh relaxations (see Fig. 2), the four lowest lying isomers are very close in energy and possibly all together present in the molecular beam. Even though the Y-shaped Iso-IV with  $C_s$  symmetry would be sufficient to qualitatively describe the experimental features A and B, the experimental oscillator strength of transition A (0.078) and the features of the spectrum could be explained by the sum of contributions from Iso-I and Iso-II. However, also Iso-IV or even a mixture of all three isomers could be present in the molecular beam (for experimental oscillator strengths see Table II).

The cluster with 1:1 composition presents a difficult situation for unambiguous structure elucidation, as there is a near energetic degeneracy of isomers in the GADFT predictions. Weis *et al.*<sup>29</sup> also note that the energetic separation between isomers is small, and the collision cross sections of each are very similar, and so do not claim to determine which structure is in existence. With the addition of our spectral predictions, we take the further step of claiming that several isomers are likely coexistent in the beam. As shown in Figure 7, the collision cross section of Iso-III is significantly lower than the experimental value, and this, coupled with its optical spectrum means we may tentatively exclude it. The systematic reduction of the CT-TR values we observe with our structures and charge method bring Iso-IV most in line with the experimental result, our mobility calculations indicate Iso-I and Iso-II move further from the experimental value, while iso-IV gets closer. But due to the close competition between isomer energies, it is unlikely that Iso-IV will be present in isolation in the molecular beam although it cannot be definitely ruled out.

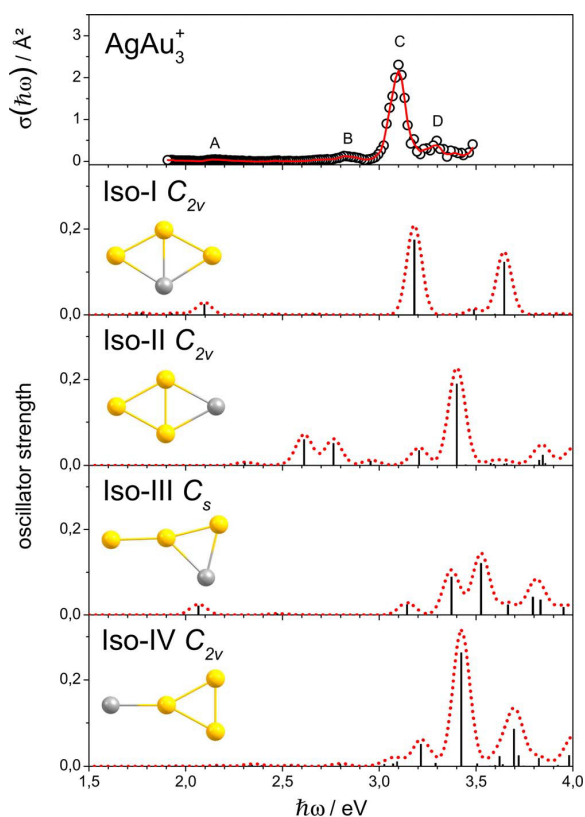


FIG. 8. Experimental  $\text{AgAu}_3^+$  absorption spectrum data points (open circles) and a 3-pt adjacent average of these to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the lowest lying isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. The calculated linespectra (vertical lines) are convoluted with Gaussian functions with a full width at half maximum of 0.1 eV (dotted lines).

### 3. $\text{AgAu}_3^+$

Figure 8 shows the experimental absorption spectrum of  $\text{AgAu}_3^+$  and theoretical optical absorption spectra for the four lowest energy GADFT candidates. The experimental spectrum shows two smaller features at 2.16 eV (A) and 2.84 eV (B), but is dominated by an intense absorption at 3.10 eV (C). The spectrum shows a broad weak feature at 3.28 eV (D) and a transition out of the experimental range at higher photon energies.

It is clear that the LC-TDDFT for Iso-I shows the best agreement with the experimental spectrum and agrees with the energy ordering of the GADFT results, for which Iso-I is the GM. Nevertheless, the experimental feature B is not covered by the calculated optical response for Iso-I and may potentially only be associated with a very weak transition at 2.67 eV with an oscillator strength of 0.002, which is hardly visible in Figure 8. However, its origin could also be attributed to a contribution of Iso-II to the experimental spectrum. But then one would expect more features to appear in the range 2.5–3.0 eV.

The oscillator strength for the intense experimental transition C (0.195) is in a very good agreement with the theoret-

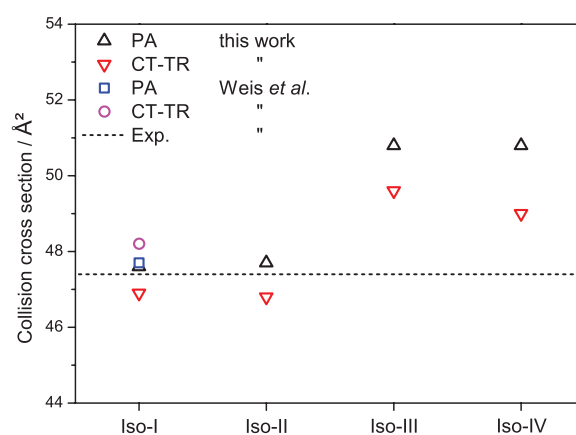


FIG. 9. Experimental collision cross section of  $\text{AgAu}_3^+$  (dashed line) compared to calculated collision cross sections for the lowest lying isomers obtained by the PA (squares) and the CT-TR (circles) approach (experiments and calculations taken from Ref. 29) and calculations for cluster geometries from this work also using the PA (triangles) and CT-TR (inverse triangles) approach including Bader charges in the CT-TR calculations.

ical value (0.174) for the corresponding feature in the optical response of Iso-I at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory (for experimental oscillator strengths see Table II).

It is clear from both spectral and GADFT analysis that there is likely only the one isomer, Iso-I in the molecular beam. Since the next isomer (Iso-II) is much higher in energy (0.17 eV at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level, see Figure 3), collision cross sections for  $\text{AgAu}_3^+$  are only given for Iso-I in Ref. 29. For completeness we have calculated collision cross sections for the four lowest lying isomers (see Figure 9). It is unsurprising that Iso-III and Iso-IV exhibit cross sections vastly different from the experimental value, but interesting that Iso-II shows excellent agreement, essentially identical to Iso-I, because both Iso-I and Iso-II are rhombic structures, with very similar shapes. This underlies the importance of a multi-component analysis for structure elucidation. However, due to the large energetic discrepancy and the optical absorption spectra compared to TDDFT predictions, we conclude that only Iso-I is present in the experimental beam.

### IV. CONCLUSIONS

The measured photodissociation spectra presented here have been shown to be useful for determining the structures of the Ag-Au tetramer cations in the molecular beam, when combined with systematic structural minima search and subsequent LC-TDDFT calculations. Our investigations from both experimental and theoretical points of view are in good agreement with previous ion mobility measurements, not only supporting their validity, but also allowing a different perspective on the electronic properties of the systems considered here. In general, the methods used allow an extensive correlation to be made between experimental data and electronic structure analysis.

While in the case of  $\text{Ag}_3\text{Au}^+$  and  $\text{AgAu}_3^+$  the Y-shaped Iso-II ( $C_{2v}$ ) and the rhombus Iso-I ( $C_{2v}$ ), respectively, can be clearly assigned, the situation is complicated in the case

of  $\text{Ag}_2\text{Au}_2^+$ . The nearly degenerate isomers (at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory) Iso-I ( $D_{2h}$ ), Iso-II ( $C_s$ ), and Iso-IV ( $C_s$ ) can all potentially contribute to the observed experimental spectrum, while the lowest lying Iso-III ( $D_{2d}$ ) can be ruled out due to its significantly lower collision cross section compared to the experimental value. We would like to clarify this issue in future experiments by performing measurements at reduced nozzle temperatures. Recently, we have extended our experimental spectral tuning range to 4.4 eV which will provide additional information to rationalize our current results in more detail, especially when combined with experiments at lower nozzle temperatures.

The three competing structural motifs and all permutational isomers within these motifs have been rationalized in terms of first order preferences for a particular homotop based on homo- and heterophilicity, electronegativity and atomic radii followed by second order effects such as frustration for charge distributions.

The comparison of the experimental data to optical response calculations shows that the LC- $\omega$ PBEh functional describes oscillator strengths for the tetramer cation spectra which are in qualitative agreement with our experimental data. Hence, it is confirmed to be a good xc functional for the description of ground and excited state properties of the cationic tetramer alloys of silver and gold. Therefore, this combined experimental and theoretical approach shows promise as a convenient and efficient procedure for the description of larger mixed Ag-Au cluster cations, which are currently being investigated.

## ACKNOWLEDGMENTS

A.S. and R.S. acknowledge financial support by the DFG (Grant No. SCHA 885/10-1) and the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft. We are thankful to Urban Rohrmann and Daniel A. Götz for technical support and helpful discussions.

The calculations reported here are performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham BlueBEAR facility (Ref. 65); the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC Grant No. EP/K000128/1 (R.L.J.); and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium funded under EPSRC Grant No. EP/F067496 (R.L.J.), this work made use of the facilities of HECToR, the UK's national high-performance computing service, which is provided by UoE HPCx Ltd at the University of Edinburgh, Cray Inc and NAG Ltd, and funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme.

<sup>1</sup>W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).

<sup>2</sup>R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).

<sup>3</sup>M. Käll, *Nat. Mater.* **11**, 570 (2012).

<sup>4</sup>J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Science* **325**, 1513 (2009).

<sup>5</sup>A. W. Castleman Jr., and S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2664 (2009).

<sup>6</sup>G. A. Bishea and M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **95**, 8779 (1991).

<sup>7</sup>S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).

<sup>8</sup>W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet, *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **26**, 138 (1993).

<sup>9</sup>B. A. Collings, K. Athanassenas, D. Lacombe, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **101**, 3506 (1994).

<sup>10</sup>A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **9**, 163 (1999).

<sup>11</sup>D. Schooss, S. Gilb, J. Kaller, M. M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **113**, 5361 (2000).

<sup>12</sup>A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooss, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **119**, 3699 (2003).

<sup>13</sup>J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, and L.-S. Wang, *Science* **299**, 864 (2003).

<sup>14</sup>S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **121**, 4619 (2004).

<sup>15</sup>M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultré, F. Conus, V. Rodrigues, and C. Félix, *J. Chem. Phys.* **129**, 194108 (2008).

<sup>16</sup>P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, and A. Fielicke, *Science* **321**, 674 (2008).

<sup>17</sup>A. N. Gloess, H. Schneider, J. M. Weber, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **128**, 114312 (2008).

<sup>18</sup>A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).

<sup>19</sup>K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D* **63**, 183 (2011).

<sup>20</sup>S. Lecoultré, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb, and W. Harbich, *J. Chem. Phys.* **134**, 074302 (2011).

<sup>21</sup>Z. Yang, I. Leon, and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **139**, 021106 (2013).

<sup>22</sup>I. León, Z. Yang, and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **138**, 184304 (2013).

<sup>23</sup>V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret, and R. Mitrić, *J. Chem. Phys.* **115**, 10450 (2001).

<sup>24</sup>J. C. Idrobo, W. Walkosz, S. F. Yip, S. Ögüt, J. Wang, and J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **76**, 205422 (2007).

<sup>25</sup>D. W. Silverstein and L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **132**, 194302 (2010).

<sup>26</sup>S. Goel, K. A. Velizhanin, A. Piryatinski, S. A. Ivanov, and S. Tretiak, *J. Chem. Phys. C* **116**, 3242 (2012).

<sup>27</sup>J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szcześniak, and G. Chalasiński, *J. Chem. Phys.* **137**, 114302 (2012).

<sup>28</sup>Y. Negishi, Y. Nakamura, A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **115**, 3657 (2001).

<sup>29</sup>P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **120**, 677 (2004).

<sup>30</sup>V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella, and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **117**, 3120 (2002).

<sup>31</sup>P. Schwerdtfeger, *Heteroat. Chem.* **13**, 578 (2002).

<sup>32</sup>P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 45 (2012).

<sup>33</sup>G. Jian-Jun, Y. Ji-Xian, and D. Dong, *Commun. Theor. Phys.* **48**, 348 (2007).

<sup>34</sup>G. F. Zhao and Z. Zeng, *J. Chem. Phys.* **125**, 014303 (2006).

<sup>35</sup>P. Lu, X.-Y. Kuang, A.-J. Mao, Z.-H. Wang, and Y.-R. Zhao, *Mol. Phys.* **109**, 2057 (2011).

<sup>36</sup>L. Hong, H. Wang, J. Cheng, X. Huang, L. Sai, and J. Zhao, *Comput. Theor. Chem.* **993**, 36 (2012).

<sup>37</sup>X.-D. Zhang, M.-L. Guo, D. Wu, P.-X. Liu, Y.-M. Sun, L.-A. Zhang, Y. She, Q.-F. Liu, and F.-Y. Fan, *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 2972 (2011).

<sup>38</sup>G.-F. Zhao, J.-M. Sun, and Z. Zeng, *Chem. Phys.* **342**, 267 (2007).

<sup>39</sup>R. L. Johnston, *Dalton Trans.* **2003**, 4193.

<sup>40</sup>S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).

<sup>41</sup>S. Heiles, K. Hofmann, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *ChemPhysChem* **7**, 532 (2012).

<sup>42</sup>D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **136**, 186101 (2012).

<sup>43</sup>S. Heiles, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7756 (2012).

<sup>44</sup>S. Heiles and R. L. Johnston, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 2091 (2013).

<sup>45</sup>O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).

<sup>46</sup>O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Kruckau, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 074106 (2006).

<sup>47</sup>M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **130**, 054112 (2009).

<sup>48</sup>A. Shayeghi, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715 (2013).

<sup>49</sup>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. Maz-zarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentz-covitch, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- <sup>50</sup>A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- <sup>51</sup>J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>52</sup>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.* **181**, 1477 (2010).
- <sup>53</sup>F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- <sup>54</sup>F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A* **117**, 4267 (2013).
- <sup>55</sup>W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 084204 (2009).
- <sup>56</sup>Chemissian, *A Computer Program to Analyse and Visualise Quantum-Chemical Calculations* (L. Skripnikov, 2012).
- <sup>57</sup>C.-K. Siu, Y. Guo, I. S. Saminathan, A. C. Hopkinson, and K. W. M. Siu, *J. Phys. Chem. B* **114**, 1204 (2010).
- <sup>58</sup>M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).
- <sup>59</sup>Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- <sup>60</sup>D. Schooss, P. Weis, O. Hampe, and M. M. Kappes, *Philos. Trans. R. Soc. A* **368**, 1211 (2010).
- <sup>61</sup>A. V. Walker, *J. Chem. Phys.* **122**, 094310 (2005).
- <sup>62</sup>P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **245**, 1 (2005).
- <sup>63</sup>C. J. Heard and R. L. Johnston, *Eur. Phys. J. D* **67**, 34 (2013).
- <sup>64</sup>J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 2635 (2002).
- <sup>65</sup>See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the Blue-BEAR HPC facility.





## The Nature of Bonding between Argon and Mixed Gold–Silver Trimers\*\*

Armin Shayeghi,\* Roy L. Johnston, David M. Rayner, Rolf Schäfer, and André Fielicke\*

**Abstract:** The controversial nature of chemical bonding between noble gases and noble metals is addressed. Experimental evidence of exceptionally strong Au–Ar bonds in Ar complexes of mixed Au–Ag trimers is presented. IR spectra reveal an enormous influence of the attached Ar atoms on vibrational modes, particularly in Au-rich trimers, where Ar atoms are heavily involved owing to a relativistically enhanced covalency. In Ag-rich trimers, vibrational transitions of the metal framework predominate, indicating a pure electrostatic character of the Ag–Ar bonds. The experimental findings are analyzed by means of DFT calculations, which show how the relativistic differences between Au and Ag are manifested in stronger Au–Ar binding energies. Because of the ability to vary composition and charge distribution, the trimers serve as ideal model systems to study the chemical nature of the bonding of noble gases to closed-shell systems containing gold.

The chemistry of noble gases and noble metals has attracted a great deal of curiosity and broad interest in recent decades.<sup>[1]</sup> In particular, the discovery of the first isolable compound containing Au–Xe bonds by Seidel and Seppelt in 2000, in the form of the  $[\text{AuXe}_4]^{2+}$  cation, created significant interest.<sup>[2]</sup> Subsequently, noble gas (Ng) containing molecules such as  $\text{NgAuX}$  (Ng = Ne, Ar, Kr; X = Cl, F)<sup>[3,4]</sup> and  $[\text{AuXe}_n]^{2+}$  ( $n = 1, 2$ ) were found,<sup>[5]</sup> further supporting the concept that Ng atoms can directly bind to noble metals, such as gold. It seems the nobleness of the Group 11 and Group 18 elements cannot be taken as face value.

The investigation of closed-shell interactions between  $\text{Au}^+$  and Ng atoms began somewhat earlier,<sup>[6–8]</sup> and is still the subject of numerous studies,<sup>[9–12]</sup> although  $\text{Au}^+$ –Ng complexes are putatively simple two-atom systems. Various effects, from

dispersion forces and charge-induced dipole interactions up to even a degree of covalency, play an important role in the description of their interesting chemical bonding. In the 1990s, Pyykkö suggested an increased covalency of the  $\text{Au}^+$ –Ng interaction as the Ng changes from He to Xe, based on a remarkable charge transfer from Xe to  $\text{Au}^+$  formally indicating a chemical bond.<sup>[6]</sup> This proposed increased covalency was questioned and attributed instead to long-range polarization and dispersion effects.<sup>[7]</sup> However, several subsequent theoretical studies have supported the higher-level calculations by Pyykkö et al.,<sup>[13]</sup> by questioning the explanation based on higher order multipoles through CCSD-(T) investigations.<sup>[10,14]</sup> All-electron Dirac–Coulomb CCSD-(T) calculations in the relativistic four-component framework indicate the formation of polar covalent bonds in  $\text{Au}^+$ –Ng complexes, supporting these suggestions.<sup>[11]</sup> Another recent CCSD(T) and DFT bond analysis of M–Ng (M = Cu, Ag, Au; Ng = Kr, Xe, Rn) complexes of different charge states also revealed that in cationic  $\text{Au}^+$ –Ng complexes, both electrostatic and covalent interactions are responsible for the bond strength,<sup>[12]</sup> while the bonds in anionic and neutral species are of pure electrostatic nature. The results of this study can be explained by relativistic bond length contractions owing to stabilization of s and p shells and destabilization of the d and f shells. These previous and recent studies, however, point to the still-open questions about this unusually strong closed-shell interaction of the  $d^{10}$   $\text{Au}^+$  ion with a Ng atom.<sup>[8]</sup>

To gain further insight into this problem, mixed trimeric clusters of gold and silver can serve as ideal model systems. The closed-shell triangles<sup>[15]</sup> allow the observation of the dependence of the bond nature on the composition and the asymmetric charge distribution, which is due to the different

[\*] A. Shayeghi, Prof. Dr. R. Schäfer  
Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt  
Alarich-Weiss-Strasse 8, 64287 Darmstadt (Germany)  
E-mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de  
Prof. Dr. R. L. Johnston  
School of Chemistry, University of Birmingham  
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (UK)  
Dr. D. M. Rayner  
National Research Council of Canada  
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A 0R6 (Canada)  
Dr. A. Fielicke  
Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin  
Hardenbergstrasse 36, 10623 Berlin (Germany)  
E-mail: fielicke@physik.tu-berlin.de

[\*\*] We gratefully acknowledge the support of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) for providing beam time on FELIX, and the FELIX staff for their skilful assistance, in particular Dr. B. Redlich and Dr. A. F. G. van der Meer. This work is

supported by the Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society, the Cluster of Excellence “Unifying Concepts in Catalysis” coordinated by the Technical University Berlin and funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). We acknowledge financial support by the DFG (grants SCHA 885/10-2 and FI 893/3) and the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. The calculations reported herein are performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham Blue-BEAR facility;<sup>[42]</sup> the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC grant EP/K000128/1; and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/L000202). This work made use of the facilities of ARCHER, the UK's national high-performance computing service, which is funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201503845>.

Pauling electronegativities of 2.5 and 1.9 for gold and silver, respectively.<sup>[16]</sup> Such noble metal clusters are chemically very interesting objects,<sup>[17]</sup> especially owing to their remarkable optical<sup>[18,19]</sup> and catalytic properties,<sup>[20–23]</sup> engaging broad interest in Au–Ag nanoalloy clusters.<sup>[24]</sup>

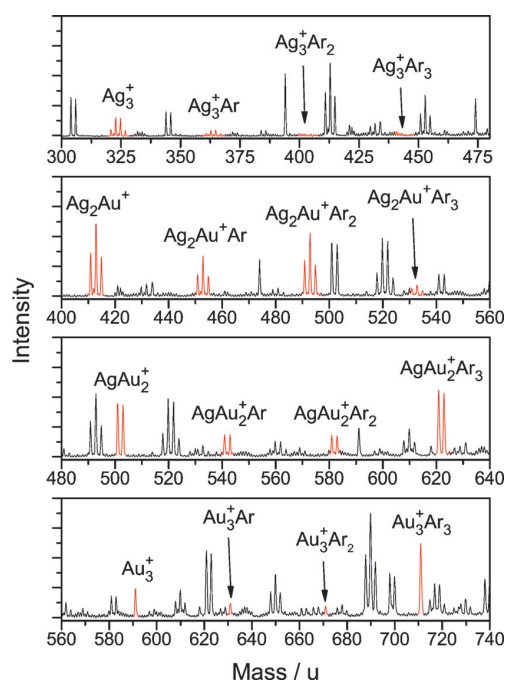
Here, the study of IR spectra can be of considerable benefit, since vibrational modes sensitively depend on the chemical environment. A common technique to record IR spectra of small and isolated molecules (for example, metal clusters) is messenger-atom far-IR multiple-photon dissociation (FIR-MPD) spectroscopy,<sup>[25]</sup> where the desorption of Ng atoms attached to the molecules acts as a probe for photon absorption. The weakly bound so-called messenger atoms provide easily detectable dissociation channels without usually influencing the electronic structure of their host molecules considerably. However, it has been previously shown for small and neutral Au clusters tagged with Kr that the Ng does not act as a mere messenger and has to be considered as an integral part of the complex.<sup>[26,27]</sup> On the other hand, in neutral Ag trimers, the Ng atoms can lead to some band shifts but do not perturb the vibrational spectrum significantly.<sup>[28]</sup> The covalent character of such neutral M–Ng bonds (M = Be, Cu, Ag, Au, Pt; Ng = He, Ne, Ar, Kr, Xe), to some extent, has also been attributed to non-dispersive and non-covalent weak interactions, similar to the hydrogen bond.<sup>[29]</sup> But for the closed-shell gold dimer Au<sub>2</sub>, a strengthening of the Au–Au bond is observed upon absorbing Kr, resulting in significantly influenced IR spectra, pointing to an increased covalent character.<sup>[30]</sup> On this basis, the goal of this study is to shed light on the Au<sup>+</sup>–Ng closed-shell interaction with the help of Ar complexes of mixed Au–Ag trimer cations by means of experimental IR spectra and DFT calculations.

The general procedure is to compare calculated harmonic IR spectra of the cationic mixed trimer compositions, with and without the inclusion of Ar atoms, to experimental IR spectra. The latter are obtained by FIR-MPD spectroscopy, which has been described in detail elsewhere.<sup>[25,31]</sup> Briefly, Ar-tagged Au–Ag trimer cations are formed by pulsed laser vaporization of an Au–Ag alloy target, using a mixture of 0.25 % Ar in He as the expansion gas. The clusters are thermalized to 150 K by a cryogenic nozzle and detected by reflectron time-of-flight mass spectrometry. An intense and tunable FIR pulse from the free electron laser for infrared experiments (FELIX)<sup>[32]</sup> irradiates the beam in a counter-propagating fashion. If the IR radiation resonantly couples to a vibrational mode, multiple photons can be absorbed, which heats up the cluster and leads to its dissociation (for example, evaporation of Ng atoms). The mass signal depletion monitored as a function of the FELIX wavelength leads to IR spectra, which are shown on a cross-section scale.<sup>[33]</sup>

The trimer isomers including Ar atoms are locally optimized using NWChem v6.3,<sup>[34]</sup> employing the def2-TZVPP basis set and the corresponding scalar relativistic small-core effective core potential (def2-ECP).<sup>[35]</sup> The long-range corrected xc functional LC- $\omega$ PBEh<sup>[36]</sup> is used, which has been shown to reliably reproduce optical spectra.<sup>[37]</sup> The higher amount of Hartree–Fock exchange, at long-range, has also been shown to be useful in describing the weaker (non-covalent) M–Ng (M = Cu, Ag, Au; Ng = Kr, Xe, Rn) bond in

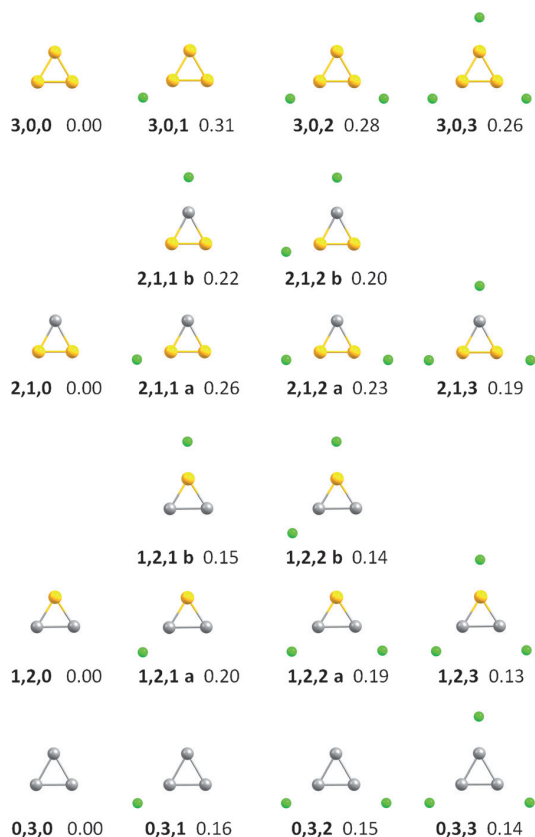
complexes with small metal clusters.<sup>[38]</sup> It should be mentioned that the theoretical description of Ng binding energies from DFT calculations is generally uncertain as long-range dispersion interactions are not treated correctly.<sup>[39]</sup> The relaxed structures are further used in harmonic frequency calculations leading to IR line spectra, which are convoluted with Gaussian functions with a FWHM of 5 cm<sup>−1</sup> for a better comparison with the experiments.

The mass spectra of the considered molecules reflect an increased strength of the cluster–Ar bond in Au-rich trimers, as highlighted in Figure 1. The signal intensities of Ar-tagged



**Figure 1.** Mass spectrum of Au<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub><sup>+</sup>Ar<sub>k</sub> clusters. The complexes of trimeric clusters with  $n + m = 3$  and  $k = 0–3$  are highlighted. Enhancement of intensities of Ar-tagged trimer species are observed with an increasing amount of Au.

species increase with the number of Au atoms in the trimers. The Au<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> cluster has a significantly larger intensity than bare Au<sub>3</sub><sup>+</sup>, indicating an increased formation in the cluster source. The overall structural motif of the trimeric cations is the triangle with  $D_{3h}$  symmetry for Au<sub>3</sub><sup>+</sup> and Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> and  $C_{2v}$  symmetry for the mixed Au<sub>2</sub>Ag<sup>+</sup> and AuAg<sub>2</sub><sup>+</sup>. Geometries including Ar-tagged species, together with differential binding energies (eV), are shown in Figure 2. For the Au<sub>3</sub><sup>+</sup> cluster, the calculated Ar binding energies for the first, the second, and the third Ar atom are 0.31 eV, 0.28 eV, and 0.26 eV, respectively, which is in good agreement with experimental values from temperature-dependent Ar tagging.<sup>[40]</sup> Additional calculations for the closed-shell Au<sup>+</sup>–Ar complex also verify the validity of the level of theory adopted, as the Au<sup>+</sup>–Ar bond length and binding energy are calculated to be 250 pm and 0.48 eV, respectively, which is in excellent agreement with some of the highest-level calculations avail-

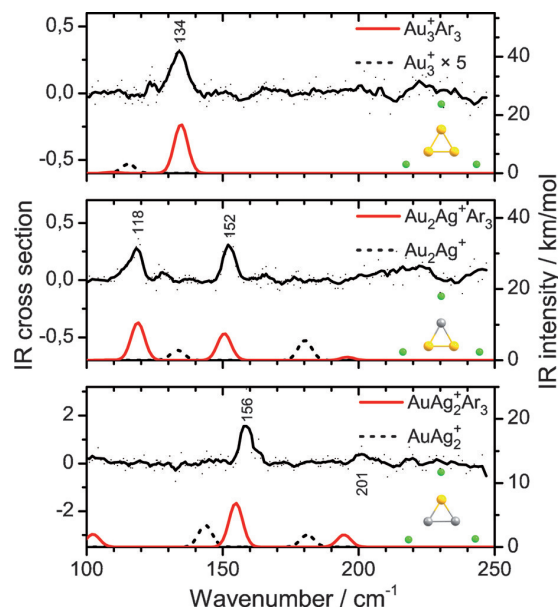


**Figure 2.** Structures of  $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_k$ ,  $\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_k$ ,  $\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_k$ , and  $\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_k$  ( $k=1-3$ ) clusters. The bold numbers represent the  $n,m,k$  in  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_k$  followed by the differential Ar binding energies in eV. Out-of-plane isomers are less stable and therefore not shown here.

able.<sup>[11,14,41]</sup> The differential binding energies show a decreasing trend, depending on the number of Ar atoms as well as the composition, which means doping the  $\text{Au}_3^+$  cluster with Ag atoms reduces the binding energies.

The experimental FIR-MPD spectra for the trimeric cations, with each metal atom coordinated by an Ar atom, are presented in Figure 3. Ar complexes of the  $\text{Ag}_3^+$  cluster were not abundant under the given experimental conditions and are therefore not included. When Ar acts as a messenger ligand, normal modes with significant Ar displacements are typically below  $100\text{ cm}^{-1}$ . In the case of the  $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$  cluster, the main vibrational transition calculated at  $134\text{ cm}^{-1}$ , consisting of two degenerate modes, is in excellent agreement with the FIR-MPD spectrum. The same conclusion can be drawn for the  $\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_3$  cluster, where the calculations fit the experimental spectrum particularly well. In contrast, the calculated harmonic modes of  $\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_3$  are marginally red-shifted ( $5\text{ cm}^{-1}$ ) compared to the measured spectrum. Presumably, the weaker Ag–Ar bond with increased dipolar and dispersive character, when compared to Au–Ar bonds, is responsible for the disagreement in force constants in the DFT calculations.

The calculated vibrational spectra of the bare trimeric cations are also shown in all plots, as dashed gray lines.



**Figure 3.** FIR-MPD data points of  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_3$  ( $n+m=3$ ) clusters with a five-point running average as a guide to the eye compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. Spectra of the respective bare isomers are also shown (dashed gray lines). Experimental peak positions are given in  $\text{cm}^{-1}$  and are estimated to have an uncertainty of  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ .

Interestingly, bare  $\text{Au}_3^+$  does not show the intense mode at  $134\text{ cm}^{-1}$  found for the  $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$  complex. Only a low intensity mode at  $115\text{ cm}^{-1}$  appears. Adding one Ag atom changes the situation, but still the harmonic IR spectrum of the bare  $\text{Au}_2\text{Ag}^+$  cluster is significantly different from both experimental and calculated spectra of the  $\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_3$  complex. For the Ag-rich  $\text{AuAg}_2^+$  cluster, the harmonic IR spectrum shows a better correspondence with the experimental spectrum of  $\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_3$ , which is simply red-shifted by about  $10\text{ cm}^{-1}$  and of lower IR intensity for the dominating mode at around  $150\text{ cm}^{-1}$ .

In the singly Ar-tagged **2,1,1** and **1,2,1** and in the doubly Ar-tagged **2,1,2** and **1,2,2** the calculations show that Ar positions, where the metal atoms have one homonuclear and one heteronuclear bond, are preferred over positions with two heteronuclear bonds. This is independent from the larger partial charge on the Ag atoms, as obtained from both Löwdin and Mulliken population analyses (Table 1). As expected, the larger partial charge is located on the Ag atoms, causing their positions to show the strongest ion-induced dipole interactions with Ar atoms. Apparently, ion-induced dipole inter-

**Table 1:** Partial charges from population analyses employing the Löwdin and the Mulliken (in parentheses) method for the bare mixed trimeric cations.

Center	$\text{Au}_2\text{Ag}^+$	$\text{AuAg}_2^+$
Au	0.30 (0.14)	0.24 (0.00)
Ag	0.40 (0.72)	0.38 (0.50)

actions are not the main part of the interplay which controls the Ar attachment in cationic mixed Au–Ag clusters.

This behavior may be interpreted in terms of the relativistically enhanced ionization energy of Au, leading to a higher electronegativity and a stronger covalent character of the Au<sup>+</sup>–Ar bond as predicted by Pyykkö,<sup>[6]</sup> since, when comparing pure Au<sub>3</sub><sup>+</sup> and Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> clusters, the total Ar binding energy for Au<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> (0.84 eV) is significantly larger than for Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> (0.45 eV). The increased binding energies in Au-rich clusters do not result from charge distribution effects, as can be seen for the D<sub>3h</sub> symmetric pure clusters. Also, they cannot be caused by differences in isotropic dipole polarizabilities α<sub>iso</sub>. From the independent components of the polarizability tensor, α<sub>iso</sub> = 3.6 Å<sup>3</sup>/atom for Au<sub>3</sub><sup>+</sup>, while it is slightly increased to 3.8 Å<sup>3</sup>/atom for Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>. Thus, neither partial charges nor polarizabilities can explain the stronger Ar binding in Au-rich clusters, so this effect must be related to the stronger covalent component of the Au<sup>+</sup>–Ar bond caused by the larger electronegativity of Au, which is a pure relativistic effect.<sup>[6,16]</sup>

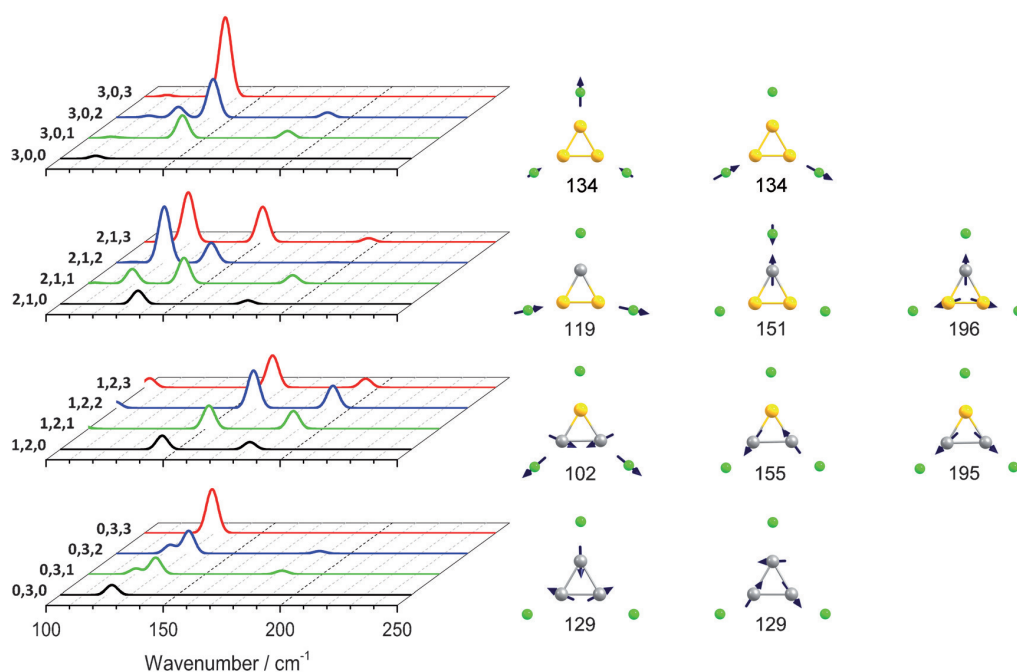
The increased stabilities are reflected in bond lengths as well, which can be found in Table 2 for triply tagged trimers of all compositions. Here, the Au–Ar bond length in Au<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> (259 pm) is even shorter than the Au–Au bond (261 pm). In the Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> cluster, however, the Ag–Ag bond (267 pm) is somewhat shorter than the Ag–Ar bond (277 pm). In the silver-rich composition AuAg<sub>2</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub>, the Au–Ar bond length is increased to 279 pm. This lengthening refers to a stronger electrostatic character due to a strong charge transfer from

**Table 2:** Lengths (in pm) of the M–Ar and M–M (M = Au, Ag) bonds in the triply Ar-tagged trimeric cations.

Bond	Au <sub>3</sub> <sup>+</sup> ·Ar <sub>3</sub>	Au <sub>2</sub> Ag <sup>+</sup> ·Ar <sub>3</sub>	AuAg <sub>2</sub> <sup>+</sup> ·Ar <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub> <sup>+</sup> ·Ar <sub>3</sub>
Au–Au	261	255	–	–
Au–Ar	259	263	279	–
Au–Ag	–	268	261	–
Ag–Ar	–	268	270	277
Ag–Ag	–	–	277	267

the two Ag atoms to the Au atom, while the Au–Ar bond length in the gold-rich composition Au<sub>2</sub>Ag<sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> is 263 pm.

Further insight can be obtained from the evolution of the IR spectra with the number of Ar atoms. Harmonic IR spectra of all trimer compositions and their Ar species (including Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>k</sub>) are presented in Figure 4. Additionally, vibrational displacements for significant intensities of triply tagged Au<sub>n</sub>Ag<sub>m</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> species are visualized. The IR spectra of the Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>k</sub> cluster (bottom line) do not show a strong influence of the attached Ar atoms. Changing the symmetry from D<sub>3h</sub> to C<sub>2v</sub>, by Ar attachment leading to **0,3,1** and **0,3,2**, causes the degenerate symmetric and non-symmetric stretching modes at 122 cm<sup>-1</sup> to split. Additionally, the dipole-forbidden breathing mode at 180 cm<sup>-1</sup> gains a non-zero transition dipole moment. In the Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>·Ar<sub>3</sub> cluster (**0,3,3**), the breathing mode disappears and again two degenerate stretching modes remain, which are minutely shifted by 7 cm<sup>-1</sup> compared to bare Ag<sub>3</sub><sup>+</sup>. A similar situation is found for the AuAg<sub>2</sub><sup>+</sup> cluster, where the normal modes are barely influ-



**Figure 4.** Evolution of harmonic infrared spectra of all trimer compositions with the number of attached Ar atoms (on the left). The vibrational displacement for the modes with significant intensities are shown for the energetically lowest-lying triply tagged trimers (on the right, cm<sup>-1</sup>). While the spectra of the Ag-rich compositions are only minutely changed by the Ar atoms, Au-rich clusters are more strongly affected depending on the number of attached Ar atoms, and the Ar atoms are heavily involved in vibrations.

enced by the messenger atom. The only deviations are slight shifts (that is, the symmetric stretching mode undergoes a blue-shift with increasing Ar attachment) and minute changes in intensities. For  $\text{Au}_2\text{Ag}^+$ , which is an Au-rich composition, the situation appears quite different. Several symmetric and non-symmetric Ar stretching modes are now involved in the considered frequency range. This effect continues in the  $\text{Au}_3^+\text{Ar}_k$  cluster, where the Ar attachment dramatically influences the normal modes and becomes particularly clear when comparing bare  $\text{Au}_3^+$  and the  $\text{Au}_3^+\text{Ar}_3$  cluster. While  $\text{Au}_3^+$  only shows two degenerate stretching modes at  $115\text{ cm}^{-1}$  in the considered frequency range, in  $\text{Au}_3^+\text{Ar}_3$  two degenerate high intensity modes additionally appear at  $134\text{ cm}^{-1}$ , where the Ar atoms are strongly involved. These observations reveal a tremendous influence of the Ng atom on the IR spectra and the binding energies in Au-rich trimers, which must be due to the relativistic differences between Au and Ag. Furthermore, this effect is expected to increase when heavier Ng atoms are attached, owing to their larger polarizability, donating more electron density to the electronegative Au atom.<sup>[6]</sup>

In conclusion, harmonic IR spectra from DFT calculations in conjunction with the experimental FIR-MPD spectra have provided an approach for understanding further the intriguing Au<sup>+</sup>-Ng interaction by investigating Ar bonds to partially positively charged Au atoms in the mixed Au-Ag trimers. Binding energies of the Ar atoms indicate strong bonds in the Au-rich species, while it has been shown that Ag-rich clusters are negligibly affected by Ar atoms and behave like the unperturbed clusters being surrounded by weakly bound messenger atoms. For the Au-rich compositions, Ar atoms are involved in the transitions and the tagged clusters show molecule-like vibrational modes, which are different from normal modes of the bare cluster, acting like a six-atom molecule. Thus, the Ng atoms can only to some extent be described as mere messengers. Here the actual probe (messenger) acts more like a modifier, which has been interpreted in terms of covalent interactions, charge transfer effects, and ion-induced dipole interactions. In Au-rich clusters, the covalent character of the bonds to Ar atoms is enhanced owing to the high electronegativity of Au, reflecting relativistic effects, while in Ag-rich clusters charge-transfer from the Ag to Au atoms suppresses the donation of electron density from Ar to Au atoms, weakening the covalent character.

**Keywords:** chemical bonding · clusters · IR spectroscopy · noble gases · noble metals

**How to cite:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10675–10680  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10822–10827

- [1] W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1632–1655.
- [2] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117–118.
- [3] C. J. Evans, A. Lesarri, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6100–6105.
- [4] X. Wang, L. Andrews, K. Willmann, F. Brosi, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10628–10632; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10780–10784.

- [5] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454–456; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470–473.
- [6] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067–2070.
- [7] J. P. Read, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9010–9013.
- [8] R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 907–910; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 938–942.
- [9] D. Bellert, W. H. Breckenridge, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1595–1622.
- [10] T. Zeng, M. Klobukowski, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5236–5242.
- [11] L. Belpassi, I. Infante, F. Tarantelli, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1048–1060.
- [12] Z. Jamshidi, K. Eskandari, S. M. Azami, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1981–1991.
- [13] D. Schrüder, H. Schwarz, J. Hrusak, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624–632.
- [14] W. H. Breckenridge, V. L. Ayles, T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4209–4214.
- [15] P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 677–684.
- [16] P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 457–463.
- [17] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557.
- [18] O. M. Bakr, V. Amendola, C. M. Aikens, W. Wenseleers, R. Li, L. Dal Negro, G. C. Schatz, F. Stellacci, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5921–5926; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6035–6040.
- [19] S. Wang, X. Meng, A. Das, T. Li, Y. Song, T. Cao, X. Zhu, M. Zhu, R. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2376–2380; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2408–2412.
- [20] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892–1895; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936–1939.
- [21] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297–1300; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1335–1338.
- [22] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* **2008**, *321*, 674–676.
- [23] A. P. Woodham, A. Fielicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6554–6557; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6672–6675.
- [24] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- [25] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 023401.
- [26] L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, M. Scheffler, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 083003.
- [27] L. A. Mancera, D. M. Benoit, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3075–3088.
- [28] A. Fielicke, I. Rabin, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8060–8063.
- [29] W. Zou, D. Nori-Shargh, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 207–212.
- [30] L. M. Ghiringhelli, S. V. Levchenko, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *55*, 153–156.
- [31] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 83–88.
- [32] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [33] M. Savoca, J. Langer, D. J. Harding, D. Palagin, K. Reuter, O. Dopfer, A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 104313.
- [34] 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, W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477–1489.
- [35] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [36] M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054112–8.

- [37] A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 054312.
- [38] Z. Jamshidi, M. F. Far, A. Maghari, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 12510–7.
- [39] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [40] S. M. Lang, P. Claes, N. T. Cuong, M. T. Nguyen, P. Lievens, E. Janssens, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 224305.
- [41] P. Zhang, Y. Zhao, F. Hao, X. Song, G. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *899*, 111–116.
- [42] See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the Blue-BEAR HPC facility.

Received: April 27, 2015

Published online: July 17, 2015



## Charge-induced dipole vs. relativistically enhanced covalent interactions in Ar-tagged Au-Ag tetramers and pentamers

A. Shayeghi,<sup>1,a)</sup> R. Schäfer,<sup>1</sup> D. M. Rayner,<sup>2</sup> R. L. Johnston,<sup>3</sup> and A. Fielicke<sup>4,a)</sup>

<sup>1</sup>Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>2</sup>National Research Council of Canada, 100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A 0R6, Canada

<sup>3</sup>School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

<sup>4</sup>Institut für Optik und Atomare Physik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstrasse 36, 10623 Berlin, Germany

(Received 11 May 2015; accepted 18 June 2015; published online 10 July 2015)

Vibrational spectra of  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_k$  ( $n + m = 4, 5$ ;  $k = 1-4$ ) clusters are determined by far-infrared resonant multiple photon dissociation spectroscopy in the range  $\tilde{\nu} = 100-250 \text{ cm}^{-1}$ . The experimental spectra are assigned using density functional theory for geometries obtained by the Birmingham cluster genetic algorithm. Putative global minimum candidates of the Ar complexes are generated by adding Ar atoms to the  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+$  low energy isomers and subsequent local optimization. Differential Ar binding energies indicate exceptionally strong Au-Ar bonds in Au-rich clusters, leading to fundamental changes to the IR spectra. The stronger Ar binding is attributed to a relativistically enhanced covalent character of the Au-Ar bond, while in Au-rich species charge-induced dipole interactions overcompensate the relativistic affinity to Au. Moreover, not only the absolute composition but also the topologies are essential in the description of Ar binding to a certain cluster. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4923255>]

### I. INTRODUCTION

Isolated clusters are important model systems in the study of physical and chemical properties of novel nanosized materials. Hereby, clusters of gold and silver have retained interest in recent decades,<sup>1,2</sup> though they have been studied since the dawn of nanoscience.<sup>3</sup> Their very interesting optical properties,<sup>4-8</sup> and chemical reactivities, have been intensively investigated up to particles containing several hundreds of atoms.<sup>9,10</sup> More recently, also mixed Au-Ag clusters have attracted great attention.<sup>11,12</sup> Controlling their properties by adjusting size, composition, topology, and chemical environment has opened a wide field of applications from nanophotonics,<sup>13,14</sup> and sensing,<sup>15</sup> to catalysis,<sup>16,17</sup> and biodiagnostics.<sup>18,19</sup>

Their investigation at the atomic scale allows a bottom-up approach to underlying principles manifested in their unique properties. Following laser-induced fluorescence spectroscopy experiments on the AgAu dimer,<sup>20</sup> anionic  $\text{Ag}_n\text{Au}_m^-$  ( $2 \leq n + m \leq 4$ ) clusters have been examined by photoelectron spectroscopy, where Au is found to carry the negative charge and prefers lower coordination sites in the cluster.<sup>21</sup> Optical response calculations of mixed gold-silver clusters were investigated by time-dependent density functional theory (TDDFT) in several recent studies (and references within).<sup>22-25</sup>

Determining the geometries of such gas-phase clusters is the first step in studies of their intrinsic properties. Therefore, structural properties of cationic Au-Ag clusters up to five atoms  $\text{Ag}_m\text{Au}_n^+$  ( $m + n \leq 5$ ) have been investigated employing ion

mobility experiments.<sup>26</sup> The identified structures can be rationalized in terms of charge-transfer effects, which was also predicted theoretically for neutral and charged bimetallic  $\text{Ag}_m\text{Au}_n$  ( $3 \leq m + n \leq 5$ ) clusters.<sup>27</sup> Recently, also optical spectra of mixed  $\text{Ag}_n\text{Au}_{4-n}^+$  ( $n = 1-4$ ) clusters have been measured by direct photodissociation spectroscopy, where competing structural motifs, including permutational isomers of given bimetallic geometries (homotops), have been discussed based on homo- and heterophilicity, electronegativity, atomic radii, and charge distribution effects.<sup>28,29</sup>

In this work, we present far-infrared multiple photon dissociation (FIR-MPD) spectra of  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_k$  ( $n + m = 4, 5$ ;  $k = 1-4$ ) clusters in the range  $\tilde{\nu} = 100-250 \text{ cm}^{-1}$ , where the relatively weakly bound Ar atoms act as a probe for the absorption of IR photons. The experimental spectra are compared to calculated harmonic IR spectra for geometries obtained by the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA) coupled with density functional theory (GADFT),<sup>30,31</sup> using the same level of theory as in calculations of the optical response for mixed tetramer cations.<sup>29</sup> Isomers from the global optimization are locally re-optimized including up to four Ar atoms for all possible configurations within a given bare isomer. Absolute and differential Ar binding energies are calculated in order to study the influence of the composition on the bond strength in the mixed cations.

The experimental approach of the messenger technique often assumes that the weakly bound ligands usually do not affect the electronic and geometric structures of their host clusters significantly. However, it has been previously shown, for neutral and small Au clusters tagged with krypton, that the noble-gas atom does not act as a mere messenger and has to be considered in the calculations as a complex.<sup>32-34</sup> For

<sup>a)</sup>Authors to whom correspondence should be addressed. Electronic addresses: [fielicke@physik.tu-berlin.de](mailto:fielicke@physik.tu-berlin.de) and [shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de](mailto:shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de)

neutral Ag trimers it is found that noble-gas atoms lead to some band-shifts but do not perturb the vibrational spectrum significantly.<sup>35</sup> On the other hand, for noble-gas (Ng) complexes of the closed-shell coinage metal cations  $M^+$  ( $M = Au, Ag, Cu$ ), enhanced strengths of the  $Au^+-Ng$  bonds, as the Ng changes from He to Xe, was indicated by Pyykkö *et al.*<sup>36,37</sup> This concept was subject to numerous further studies,<sup>38–45</sup> and the stronger  $Au^+-Ng$  bonds are explained to be due to the relativistically increased electronegativity of Au, leading to an enhanced covalency of the Au–Ng interactions. The inclusion of Ar atoms is at the center of this study and will therefore be discussed in depth. The range of data allows an investigation of the cluster–Ng interaction, as depending on size, composition, topology and spin-state, as tetramer cations are open-shell molecules while the pentamers have a closed electronic shell. The influence of the messenger atom, depending on the proportion of Au, can be studied. Details on the interaction between the Ar ligands and the Au or Ag atoms within mixed trimer cations have been more thoroughly investigated and are discussed elsewhere.<sup>46</sup>

## II. EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL DETAILS

Vibrational spectra are obtained by FIR-MPD spectroscopy using the messenger-atom technique, which has been described elsewhere.<sup>47,48</sup> Briefly, Ar-tagged Au–Ag cluster cations are formed by pulsed laser vaporization of a Au–Ag alloy target using a mixture of 0.25% Ar in He as the expansion gas. The clusters are thermalized to a temperature of 150 K while passing a cryogenic nozzle. After expansion into vacuum and passing a skimmer, the ion beam enters the extraction region of a reflectron time-of-flight mass spectrometer. An intense and tunable far-infrared pulse from the Free Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX)<sup>49</sup> irradiates the cluster beam in a counterpropagating fashion. A single pulse typically provides 20 mJ in a 10  $\mu$ s long macropulse with a bandwidth of  $\approx 1\%$  of the full width at half-maximum (FWHM) of the central wavelength. If the IR radiation resonantly couples to a vibrational mode, multiple photons can be absorbed, which heats up the cluster and finally leads to a dissociation within the experimental time scale. The mass signal depletion due to this dissociation is monitored as a function of the FELIX wavelength. The resulting IR spectra are shown on a cross section scale (see Ref. 50 for details).

The configuration space for all considered clusters is searched using the GADFT global optimization approach. In the calculations, 11 electrons for each atom are treated explicitly and the remaining 36 and 68 core electrons for Ag and Au, respectively, are described by ultrasoft Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos pseudopotentials.<sup>51</sup> For Au, a nonlinear correction and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)<sup>52</sup> exchange correlation (xc) functional is employed.

The lowest lying potential global minimum (GM) candidates are subsequently locally optimized using NWChem v6.3,<sup>53</sup> employing the def2-TZVPP basis set and the corresponding scalar relativistic small-core effective core potential (def2-ECP).<sup>54</sup> The long-range corrected xc functional, LC- $\omega$ PBEh,<sup>55,56</sup> is used in order to recover the asymptotic  $1/r$  behaviour. This has been shown to reliably reproduce vertical

electronic excitation spectra,<sup>28,29,56–60</sup> while the higher amount of exact Hartree–Fock exchange at long-range has proven to be useful in describing the weaker MAr ( $M = Cu, Ag, Au$ ) bonds in small Ar-tagged neutral clusters.<sup>61</sup> Relaxed geometries are further re-minimized by manually attaching Ar atoms to several positions at the cluster. The resulting optimized geometries are further used in harmonic frequency calculations to obtain IR linespectra, which are then convoluted with Gaussian functions with a FWHM of 5  $cm^{-1}$  for a better comparison to the experimental data (supplementary material available in Ref. 62).

The theoretical prediction of Ar binding energies by DFT calculations is generally uncertain since common xc functionals do not describe long-range dispersion interactions correctly. The development of DFT approaches that model dispersion interactions accurately is a research field with increasing interest in the literature.<sup>63</sup> Due to the very good agreement between the calculated harmonic IR spectra and the FIR-MPD experiments, but also to the agreement of the calculations with previous mass spectrometric studies from temperature-dependent Ar-tagging,<sup>64</sup> Ar binding energies from this study, using the LC- $\omega$ PBEh functional, are expected to be reasonable and some useful trends can be derived from the following discussion. The calculated differential Ar binding energies for  $Au_n Ag_m^+ \cdot Ar_k \rightarrow Au_n Ag_m^+ \cdot Ar_{k-1} + Ar$  in the calculations, for each size and composition, are only determined up to the number of Ar atoms actually observed in the experiments. Also, the calculated vibrational spectra of a given Au–Ag cluster composition are only compared to FIR-MPD spectra with the largest number of attached Ar atoms observed in the measurements.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Tetramers

The bare tetramers considered in this study have been investigated by ion mobility measurements,<sup>65</sup> optical photodissociation spectroscopy,<sup>28,64,66</sup> and in DFT studies.<sup>27</sup> The three competing structural motifs in the open-shell molecules include the rhombus, the distorted tetrahedron, and the y-shape geometry. In the experiments, only  $Au_4^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 0-3$ ),  $Au_3 Ag^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 0-2$ ), and  $Au_2 Ag_2^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 0-4$ ) were found to have sufficient mass spectrometric abundance and are therefore the only systems considered in the following discussion.

#### 1. $Au_4^+$

The  $Au_4^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 0-4$ ) cluster has been intensively investigated by photodissociation spectroscopy combined with DFT (employing B3LYP) and RI-MP2 calculations using basis-sets of triple- $\zeta$  quality.<sup>66</sup> Here, only the rhombus shape is presented in Figure 1 since it is lowest in energy. The y-shape is not considered as it is 0.14 eV higher in energy and it appears not to contribute significantly to the IR spectrum, while from optical spectroscopy it was not possible to rule out a contribution.<sup>28</sup> The Ar binding energy for the first Ar atom obtained in this work is 0.21 eV for the short axis and

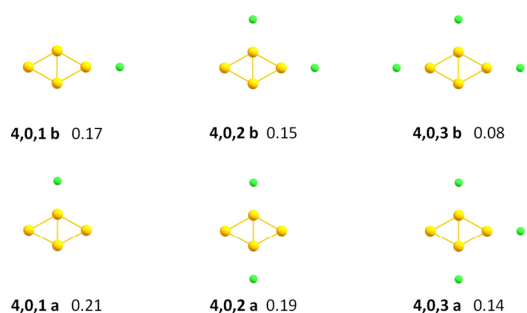


FIG. 1. Structures of  $Au_4^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 1-3$ ) clusters at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. The bold numbers represent the  $n,m,k$  in  $Au_nAg_m^+ \cdot Ar_k$  followed by the differential Ar binding energies in eV. Out of plane isomers are less stable and therefore not shown here.

0.17 eV for the long axis and almost twice as large as from previous DFT calculations employing B3LYP. However, the RI-MP2 calculations agree well with the calculations reported here. The attachment of two more Ar atoms shows a decreasing trend in differential binding energies while obviously the short axis, carrying the larger partial charge, shows a stronger stabilization of Ar atoms in general.

The experimental FIR-MPD spectrum of the  $Au_4^+ \cdot Ar_3$  cluster is presented in Fig. 2. Two isomers with three attached Ar atoms differently distributed are considered for the rhombus-shaped GM isomer. The calculated IR spectrum of isomer **4,0,3 a**, which is the most stable complex, shows very good agreement with the experimental mode at  $106\text{ cm}^{-1}$ . The third Ar atom in isomer **4,0,3 b** is more weakly bound (0.08 eV), i.e., the complex is less stable and seems not to contribute to the measured spectrum. Its lowest frequency mode is slightly blue shifted ( $10\text{ cm}^{-1}$ ) while the two weaker modes in the range  $150-175\text{ cm}^{-1}$  (present for both isomers) cannot be seen in the experimental spectrum, due to the low signal to noise ratio. Apparently, this approach is able to distinguish between the Ar species, though the signals of **4,0,3 b** are of lower intensity.

Interestingly, the harmonic IR spectrum of the bare  $Au_4^+$  host cluster (dashed black line, scaled up by one order magnitude) differs significantly from the experimental FIR-MPD spectrum of its corresponding Ar-tagged species. It shows no significant transitions in the experimental range apart from a

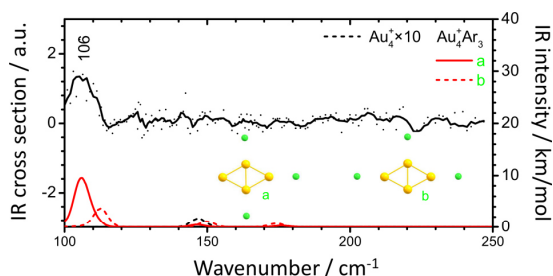


FIG. 2. FIR-MPD data points of the  $Au_4^+ \cdot Ar_3$  cluster guided by a 5-pt. adjacent average compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. Spectra of the respective bare isomers are additionally shown (dashed black line). Experimental peak positions are given in  $\text{cm}^{-1}$  and are estimated to have an uncertainty of  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$ .

very low intensity mode below  $150\text{ cm}^{-1}$ . Obviously, Ar atoms drastically influence the normal modes of the host cluster and do not act as mere messengers.

## 2. $Au_3Ag^+$

The  $Au_3Ag^+$  cluster is known to have a rhombus shaped GM structure, where the Ag atom occupies the higher coordinated short axis.<sup>26,27,29</sup> The next isomer is 0.18 eV higher in energy in the calculations and also rhombus shaped, with the Ag atom occupying the lower coordinated long axis. Ion mobility experiments and photodissociation spectroscopy clearly showed that no contribution of the higher lying rhombus has to be taken into account. Tagged species  $Au_3Ag^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 1-2$ ) within the GM rhombus geometry are shown in Figure 3, together with their differential binding energies. They are slightly smaller than in the pure  $Au_4^+$  rhombus due to the single Ag dopant leading to a charge transfer from the Ag atom and resulting in weaker Ar binding to other sites. One could expect preferential Ar attachment at the short axis due to the large partial charge. However, Ar tagging on the Au atom, at the long axis, is preferred over the attachment at the short axis, although the long axis has the smaller partial charge, when compared to the short axis,<sup>29</sup> indicating the affinity for attachment to Au. This can also be seen in the doubly Ar-tagged species, where the attachment to both long sites **3,1,2 b** and both short sites **3,1,2 c** is almost degenerate. Overall, there is a competition between charge transfer effects depending on dopant sites and the increased strength of the Au-Ar bonds.

The experimental FIR-MPD spectrum of the  $Au_3Ag^+ \cdot Ar_2$  cluster is presented in Fig. 4. For the  $Au_3Ag^+ \cdot Ar_2$  cluster, the two species **3,1,2 a** and **3,1,2 b** have to be considered. The harmonic IR spectrum for **3,1,2 a**, which shows the strongest Ar binding of 0.14 eV, accurately describes the experimental spectrum. While isomer **3,1,2 b** may weakly contribute, **3,1,2 c** does not fit the data at all and is not discussed.

The harmonic IR spectrum of the bare  $Au_3Ag^+$  host cluster (dashed black line) does not agree well with the experimental FIR-MPD spectrum of its corresponding Ar-tagged species. While the theoretical spectrum of  $Au_4^+$  showed no significant transitions in the experimental range, the  $Au_3Ag^+$  at least has the same vibrational signature, though the modes are shifted by about  $20\text{ cm}^{-1}$ . This observation again shows a tremendous influence of the messenger atom, although the charge-transfer

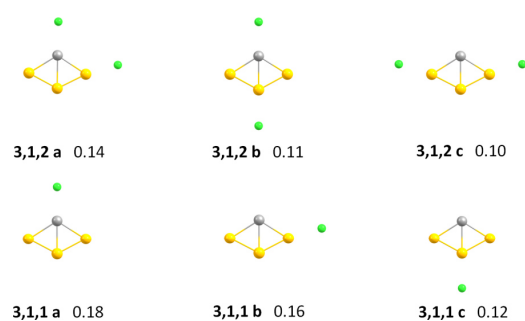


FIG. 3. Structures of  $Au_3Ag^+ \cdot Ar_k$  ( $k = 1-2$ ) clusters at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 1.

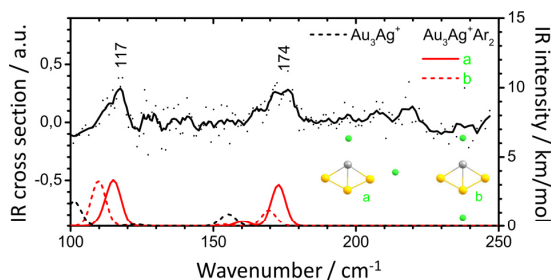


FIG. 4. FIR-MPD data points of the  $\text{Au}_3\text{Ag}^+ \cdot \text{Ar}_2$  cluster guided by a 5-pt. adjacent average compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 2.

from the Ag to the three Au atoms seems to reduce the Au-Ar bond strengths leading to a weaker influence of the Ar atom than in the case of pure  $\text{Au}_4^+$ .

### 3. $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+$

The  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+$  cluster is the most difficult tetramer due to several competing putative GM geometries,<sup>26,27,29</sup> and is discussed separately for the sake of clarity. The 50:50 mixture shows a very close competition within 0.2 eV of the GM, which is supposed to be the distorted tetrahedron at the present theory level. Their Ar species  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 1-4$ ) are presented in Figure 5 in increasing relative isomer energy ordering from bottom up (bold numbers in eV). Two different rhombus structures, a distorted tetrahedron and several symmetric and

non-symmetric y-shaped isomers, have been described previously. Ion mobility experiments supported by DFT calculations find the two rhombus shaped isomers to be almost degenerate and to best fit the experimental collision cross sections.<sup>26</sup> From these studies, the next higher lying y-shape (iso-2) and the quasitetrahedron (iso-1) can be ruled out.

Photodissociation spectroscopy experiments combined with DFT extended these investigations by optical spectra of the  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+$  cluster compared to TDDFT calculations for all isomers within 0.2 eV (using the LC- $\omega$ PBEh functional). Further, collision cross sections have been calculated including accurate Bader partial charges in ion mobility simulations.<sup>29</sup> The calculations confirm that the quasitetrahedron cannot fit the ion mobility experiments, although it is supposed to be lowest in energy. While the non-symmetric rhombus (iso-3) appears to be a slightly better fit to the experimental collision cross section than the symmetric (iso-4), taking Bader charges into account in simulations brings the y-shape structure closer into consideration. The optical spectra can potentially be explained by a sum of contributions from both rhombus shapes and/or the y-shape, while a contribution of the quasitetrahedron cannot be definitely excluded.

Of all isomers, the distorted tetrahedron shows the strongest Ar binding for the first two Ar atoms, although the differences are only small. The third and fourth Ar atoms are only weakly bound. This is in agreement with the site by site charge transfer calculations showing almost no partial charge on the Au atoms but very large partial charges on the Ag atoms in the quasitetrahedron.<sup>29</sup> It should be noted that there is a

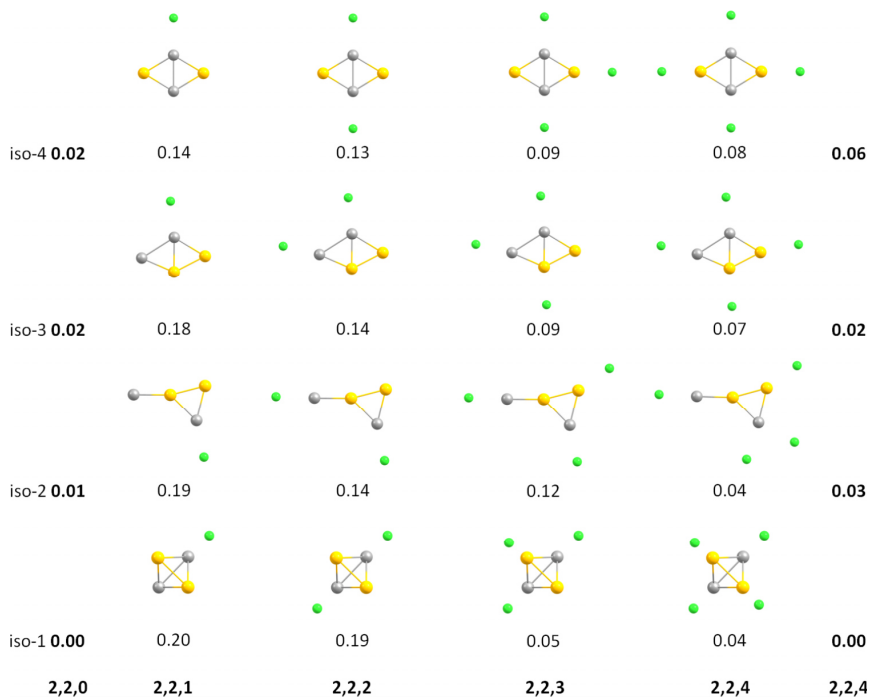


FIG. 5. Structures of  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 1-4$ ) clusters at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. The bold numbers represent the  $n,m,k$  in  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+ \cdot \text{Ar}_k$ . In the outer left and outer right column, relative energies of the bare isomers and the  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+ \cdot \text{Ar}_4$  clusters are presented in eV (bold), respectively. The differential Ar binding energies in eV are shown below the structures. Here, only the species with strongest binding energies within each structural isomer are presented for simplicity. The isomer energy ordering is slightly changed for 4 attached Ar atoms as can be seen in the outer right column.

minute reordering in isomer energies when considering the species tagged with four Ar atoms. Certainly, the differences are very small, but still may become relevant here. The quasitetrahedron, including four Ar atoms, remains the GM but the second lowest becomes the non-symmetrical rhombus shape (iso-3) with 0.02 eV to the GM while the y-shape (iso-2) lies slightly higher at 0.03 eV. The largest change appears for the symmetric rhombus (iso-4) with 0.06 eV to the GM. Thus, when up to four Ar atoms are attached, the energetic ordering can change in case of such a close competition between bare isomers.

Also in terms of vibrational spectra of the  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+$  cluster, an assignment remains somehow inconclusive, as shown in Figure 6. Here, all low lying isomers, including four Ar atoms, are considered. While the first three isomers can potentially explain the FIR-MPD spectrum, iso-4 is the odd one out which cannot solely describe the experimental situation. However, the y-shape isomer (iso-2) does not agree well since it neither shows appropriate intensities nor fits all experimental transitions. Moreover, the vibrational mode at  $122\text{ cm}^{-1}$  does not appear in the experiment. The quasitetrahedron (iso-1) shows a better agreement in terms of the intensities of the linespectra but the broad experimental mode at  $109\text{ cm}^{-1}$  is also not well described. Though, from ion mobility experiments, the distorted tetrahedron can be excluded as potential GM structure. Therefore, the rhombus shaped iso-3 fits the ion mobility and FIR-MPD experiments best and including results from optical spectroscopy, other isomers (in particular iso-4), are expected to only weakly contribute to the experimental observations. However, a definite structural assignment for this composition

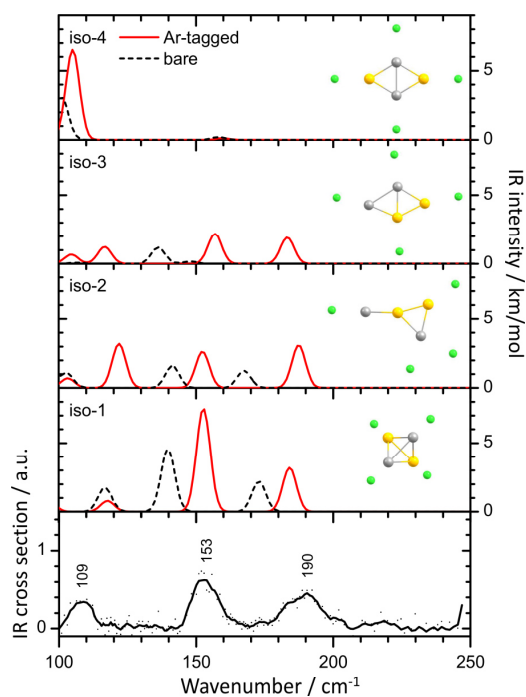


FIG. 6. FIR-MPD data points of  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_4$  clusters with a 5-pt. adjacent average as a guide to the eye compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 2.

may not be possible and it is not even clear if either several isomers contribute in the experiments or if the representation of static isomers is eventually not appropriate.

The calculated harmonic IR spectra of the bare  $\text{Au}_2\text{Ag}_2^+$  isomers show an interesting dependence on the geometry regarding their agreement with IR spectra of their corresponding species tagged with four Ar atoms. For the tetrahedron (iso-1), similar intensities for all three transitions are found but the latter two are red-shifted by  $10\text{ cm}^{-1}$ . The situation is worse in the following iso-2, while for iso-3 the IR spectrum of the bare cluster and its Ar-tagged species do not agree at all. In case of iso-4, the agreement between the noble-gas tagged and the bare cluster is much better. Interestingly, the species with larger Au-Au bond length (286 pm in iso-1 and no bond in iso-4) seem to behave like a Au-rich cluster, while species with short Au-Au distances (261 pm in iso-2 and 264 pm in iso-3) behave like Au-rich clusters.

## B. Pentamers

The bare mixed pentamers are known from former ion mobility,<sup>26</sup> and reactivity studies,<sup>67</sup> supported by DFT studies.<sup>27</sup> Under the experimental conditions only  $\text{Au}_5^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 0-4$ ),  $\text{Au}_4\text{Ag}^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 0-3$ ),  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 0-2$ ), and  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 0-1$ ) were observed and are therefore the only pentamers discussed. The competing structural motifs in the closed-shell clusters mainly consist of planar and bow-tie geometries. Here, the interactions between the closed-shell pentamers and Ar atoms are expected to be similar to the  $\text{Au}^+ \cdot \text{Ng}$  closed-shell interactions,<sup>36</sup> as depending on charge distributions within compositions and their dopant sites.

### 1. $\text{Au}_5^+$

The  $\text{Au}_5^+$  cluster is known to have a 2D planar bow-tie GM structure with  $D_{2h}$  symmetry and a higher lying (0.03 eV) twisted 3D structure ( $D_{2D}$ ), which appears to be a transition state with a very low imaginary frequency in both the calculations presented here and in previous studies.<sup>26</sup> The next higher lying isomer is a planar w-shape geometry at the BP86 level, which is not stable with LC- $\omega$ PBEh. This isomer is followed by an edge capped tetrahedron 0.61 eV higher in energy. Therefore, only the bow-tie structure is discussed and its Ar species are presented in Figure 7. The differential binding energies for the successive Ar attachment to the GM show a decreasing trend and are in good agreement with experimental values.<sup>64</sup> In the case of the doubly Ar-tagged species, as expected from steric aspects, the all-trans isomer **5,0,2** is the most stable and

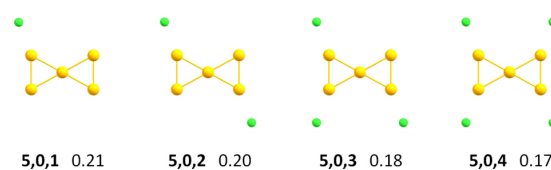


FIG. 7. Structures of the  $\text{Au}_5^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 1-4$ ) clusters at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 1.

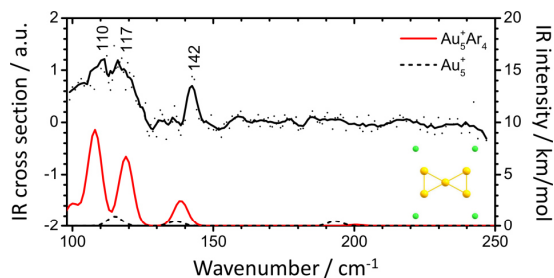


FIG. 8. FIR-MPD data points of the  $\text{Au}_5^+ \cdot \text{Ar}_3$  cluster guided by a 5-pt. adjacent average compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 2.

therefore the only doubly tagged  $\text{Au}_5^+ \cdot \text{Ar}_2$  cluster presented. There are also several out of plane Ar-tagged isomers, which are higher in energy and also not discussed.

The harmonic IR spectrum of the  $\text{Au}_5^+ \cdot \text{Ar}_4$  cluster **5,0,4** in Fig. 8 accurately matches the experimental observations in terms of intensities and frequencies. Only the experimental transition at  $142 \text{ cm}^{-1}$  is described to be slightly red-shifted in the calculations by about  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Still there is a very good agreement between theory and experiment showing that the 2D planar bow-tie structure certainly is the GM, also when four Ar atoms are attached to the cluster.

The harmonic IR spectrum of the bare  $\text{Au}_5^+$  host cluster (dashed black line) does not agree at all with the experimental FIR-MPD spectrum. Certainly, the Ar atoms have a pronounced influence on the spectra indicating a remarkable change in the electronic structure of the host cluster.

## 2. $\text{Au}_4\text{Ag}^+$

The  $\text{Au}_4\text{Ag}^+$  cluster is known to have a 3D twisted bow-tie structure where the Ag atom occupies a corner instead of the higher coordinated central position.<sup>26</sup> The next higher lying isomer,  $0.38 \text{ eV}$  above the GM, is an edge capped tetrahedron where the Ag atom has an edge position, which was not stable in the optimizations. However, a planar transition state is additionally found with a very low imaginary frequency, which

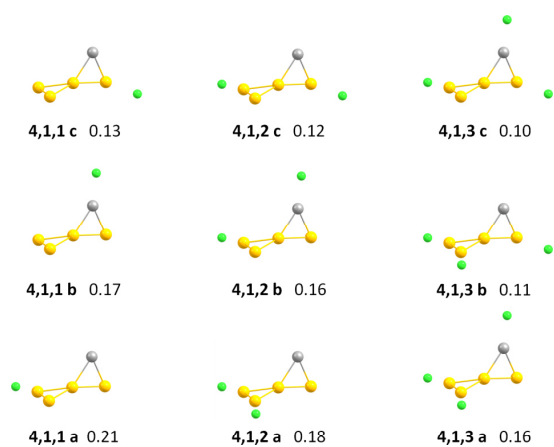


FIG. 9. Structures of the  $\text{Au}_4\text{Ag}^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 1-3$ ) cluster at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 1.

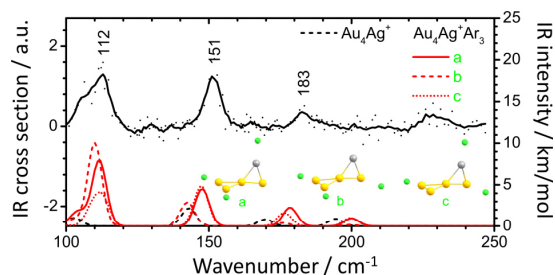


FIG. 10. FIR-MPD data points of the  $\text{Au}_4\text{Ag}^+ \cdot \text{Ar}_3$  cluster guided by a 5-pt. adjacent average compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 2.

is a planar bow-tie isomer of the GM with a relative energy of  $0.03 \text{ eV}$ . The next higher lying structure ( $0.38 \text{ eV}$ ) is again a 3D twisted bow-tie structure where now the Ag atom is centered. Thus, only the putative GM with  $C_s$  symmetry is considered in Figure 9. In this Au-rich composition, the differential binding energy has the largest value for an attachment to the  $\text{Au}_3$  triangle instead of the Ag atom, as can be seen for **4,1,1 a**. This behavior continues for the attachment of two Ar atoms, where the triangle is first tagged with Ar in **4,1,2 a**. The third Ar atom is then attached to the Ag atom, as a strong charge transfer from the Ag to the Au atom causes the charge-induced dipole interactions with the Ag atom to overcompensate the affinity of binding to Au. Hence, it is not surprising that **4,1,3 a** is the most stabilized complex while **4,1,3 b** and **4,1,3 c** are almost degenerate.

The  $\text{Au}_4\text{Ag}^+ \cdot \text{Ar}_3$  spectra in Fig. 10 clearly give a better agreement for the species where Ar atoms are attached to the Au triangle. Isomer **4,1,3 b**, which has the second largest differential Ar binding energy, seems not to appear in the experiment while isomers **4,1,3 a** and **4,1,3 c** fit very well. The FIR-MPD spectrum also shows a broad feature at  $230 \text{ cm}^{-1}$ , which does not show up in any of the calculations and is possibly a combination mode. In conclusion, it can be asserted that the 3D twisted bow-tie structure is identified as structure of the  $\text{Au}_4\text{Ag}^+ \cdot \text{Ar}_3$  cluster.

The calculation for the bare  $\text{Au}_4\text{Ag}^+$  cluster (dashed black line) does somewhat better agree as in case of  $\text{Au}_5^+$ . Nevertheless, in spite of the single Ag dopant the Ar atoms have to be considered to achieve agreement with the experimental spectrum.

## 3. $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+$

The  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+$  cluster is also known to have a 3D twisted bow-tie GM structure, where Ag atoms occupy two corners, one in each triangle. The next higher lying isomer is a 3D twisted bow-tie structure as well, where the Ag atoms are *cis*-located.<sup>26</sup> This isomer lies  $0.33 \text{ eV}$  higher in energy at the present theory level and is therefore not considered. The structures and Ar binding energies of the  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k = 1-2$ ) GM clusters are presented in Figure 11. The Ar atoms likely attach to the Ag positions since the attachment to Au leads to weakly bound complexes, as can be seen in the differential binding energy of  $0.05 \text{ eV}$  for **3,2,2 d**. Here, the increased amount of Ag changes the Ar binding and Ag atoms are more likely tagged.

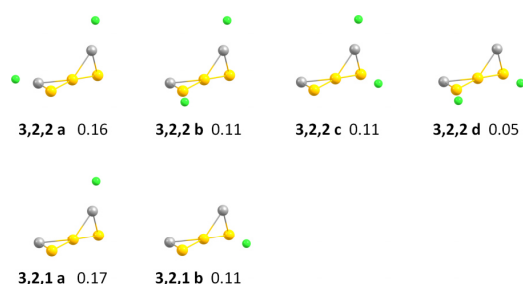


FIG. 11. Structures of the  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $k=1-2$ ) cluster at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 1.

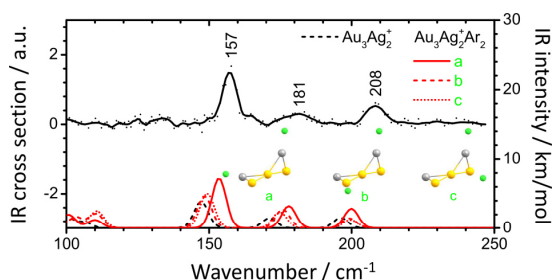


FIG. 12. FIR-MPD data points of the  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_2$  cluster guided by a 5-pt. adjacent average compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 2.

The higher amount of Ag leads to strong charge-transfer from Ag to Au atoms and thus to a reduced charge-transfer from Ng atoms to Au, which ultimately causes a preferred coverage of the partially positively charged Ag atoms, overcompensating the binding strength to Au sites.

The harmonic IR spectrum for the  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_2$  cluster in Fig. 12 shows the best agreement for species where only Ag atoms are tagged with Ar (**3,2,2 a**). Results are, however, also shown for the other species where both Ag and Au atoms are tagged with Ar (**3,2,2 b** and **3,2,2 c**). While the calculations for **3,2,2 a** match the experimental findings, **3,2,2 d**, with the lowest differential binding energy of 0.05 eV, does not fit at all. Given the very good agreement with the experimental FIR-MPD spectrum obtained for the more stable Ar complexes, confidently the 3D twisted bow-tie structure is the GM of the  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+ \cdot \text{Ar}_2$  cluster.

The calculations for the bare  $\text{Au}_3\text{Ag}_2^+$  cluster (dashed black line) qualitatively agree with the FIR-MPD spectrum. The increased amount of Ag atoms and the resulting significant charge transfer to the Au atoms lead to a smaller effect on the cluster by the Ar atoms, but their inclusion still leads to better agreement in terms of frequencies and intensities.

#### 4. $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+$

The  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+$  cluster is an interesting case as ion mobility experiments show two nearly degenerate isomers being present in the molecular beam from two different arrival time distributions.<sup>26</sup> The lowest lying isomer is a trigonal bipyramid where the Ag atoms form the triangle in a plane capped by Au atoms. The second lowest isomer, which is 0.07 eV higher in

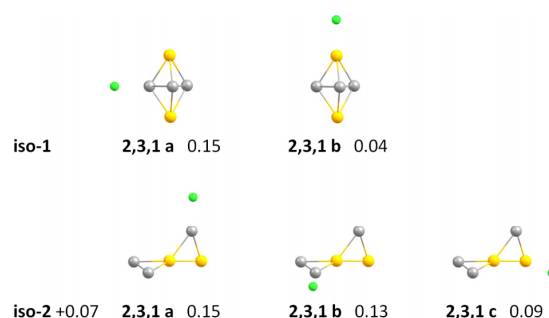


FIG. 13. Structures of the  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+ \cdot \text{Ar}$  cluster at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 1.

energy, is a 3D twisted bow-tie structure with a Au atom in the center. The next lying structure (a bow-tie geometry with a Ag atom in the center) is 0.26 eV higher in energy and therefore not considered. The corresponding  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+ \cdot \text{Ar}$  clusters are presented in Figure 13. A single Ar atom attached to iso-1 is bound to the Ag triangle (**2,3,1 a**) while the attachment to Au (**2,3,1 b**) shows a very low binding energy of 0.04 eV. A similar situation can be seen in the bow-tie structure iso-2 where Ag atoms are more likely tagged with Ar. Again, the now dominant amount of Ag leads to a strong charge-transfer from Ag to Au atoms, causing a preferred coverage of the Ag atom in direct neighborhood to the Au atom, as it has the largest partial charge due to the larger electronegativity of Au.

One may also notice that, beginning from the Au-rich compositions down to this silver-rich composition, there is a tendency for a decreasing number of attached Ar atoms in the experiments. This preference of a more likely attachment to Au-rich species points to the higher stability of Ar-tagged clusters with a higher amount of Au.

The  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+$  spectra are shown in Fig. 14. Since it is known from ion mobility studies that both lowest lying isomers, the trigonal bipyramid (iso-1) and the 3D twisted bow-tie structure (iso-2), co-exist they may also contribute to the experiments here and have to be considered. If one assumes that in case of iso-1 only **2,3,1 a** and in case of iso-2 only **2,3,1 a** and **2,3,1 b** are present in the molecular beam (where only Ag atoms are tagged with Ar), the signature of the FIR-MPD spectrum can be interpreted as a sum of these three contributions, although the signal to noise ratio is not very satisfactory. Therefore, one can conclude that also in FIR-MPD

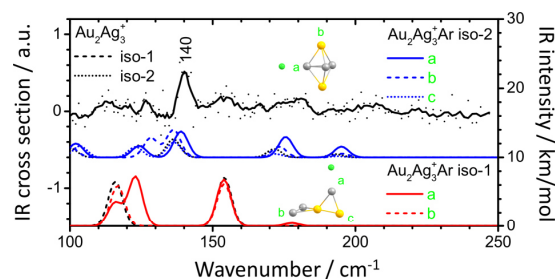


FIG. 14. FIR-MPD data points of the  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+ \cdot \text{Ar}$  cluster guided by a 5-pt. adjacent average compared to harmonic IR spectra at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. For details, refer to Figure 2.

experiments performed on the Ar complexes, both isomers are probably present in the molecular beam asserting earlier predictions from ion mobility experiments.

The IR spectra of the bare isomers of  $\text{Au}_2\text{Ag}_3^+$  (dashed and dotted black lines for iso-1 and iso-2, respectively) agree well with calculations for the Ar-tagged clusters. Notably, the harmonic IR spectra of these bare clusters best agree with spectra of Ar-tagged isomers, where Ar atoms are bound to Au atoms. These are expected to be less stable in these silver-rich systems, as the Au atoms experience strong charge-transfer from the Ag atoms resulting in weak interactions with their positions.

#### IV. CONCLUSIONS

Vibrational spectra of  $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+ \cdot \text{Ar}_k$  ( $n + m = 4, 5$ ;  $k = 1-4$ ) clusters have been measured using the Ar-messenger FIR-MPD method. Harmonic IR spectra from DFT calculations using the LC- $\omega$ PBEh functional give very reasonable results consistent with the experimental spectra and with several previous combined experimental and theoretical studies. Overall, structural assignment has been carried out by a comparison of experimental and theoretical vibrational modes. The considered structures, known from previous ion mobility investigations and photodissociation spectroscopy studies, could be found in the experiments. Generally, clusters with high Ar coverage have been investigated but the metal cores of the GM structures still remain the same as for the bare clusters. Although the total Ar binding energies are significant, they do not differ much between the various (bare) cluster isomers with the result that Ar attachment is not remarkably changing the energetic order, despite the competition being very close, which is a relevant finding. Further, Ar binding energies of several Ar-tagged clusters of different size and composition could be derived indicating strong binding energies in the Au-rich species. Furthermore, it has been shown that Au-rich clusters are only weakly affected by Ar atoms and behave like the unperturbed clusters being surrounded by messenger atoms. In case of the Au-rich compositions, Ar atoms are involved in the transitions and the tagged clusters show molecule-like vibrational modes. These findings have been thoroughly discussed elsewhere in case of mixed trimeric Au-Ag clusters,<sup>46</sup> where the effects have been interpreted in terms of covalent interactions, charge transfer effects, and ion-induced dipole interactions. Presumably, in Au-rich clusters the covalent character of the bonds to Ar atoms is enhanced due to the high electronegativity of Au, reflecting relativistic effects, while in Au-rich clusters charge transfer from Ag to Au atoms leads to a stronger influence of ion-induced dipole interactions dominating the attachment.

#### ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge the support of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) for providing beam time on FELIX, and the FELIX staff for their skilful assistance, in particular Dr. B. Redlich and Dr. A. F. G. van der Meer. This work is supported by the Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society, the Cluster of Excellence: Unifying

Concepts in Catalysis coordinated by the Technical University Berlin and funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). We acknowledge financial support by the DFG (Grant Nos. SCHA 885/10-2 and FI 893/3) and the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V.

The calculations reported here are performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham Blue-BEAR facility;<sup>68</sup> the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC Grant No. EP/K000128/1; and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (Grant No. EP/L000202). This work made use of the facilities of ARCHER, the UK's national high-performance computing service, which is funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme. Special thanks are extended to Michael C. Böhm, Michael Langeloth, and Marc Jäger (Darmstadt).

- <sup>1</sup>P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **42**, 1892 (2003).
- <sup>2</sup>R. Ferrando, J. Jellinek, and R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).
- <sup>3</sup>M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145 (1857).
- <sup>4</sup>S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).
- <sup>5</sup>B. A. Collings, K. Athanassenas, D. Lacombe, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **101**, 3506 (1994).
- <sup>6</sup>M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, I. Vezmar, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3706 (1997).
- <sup>7</sup>M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultré, F. Conus, V. Rodrigues, and C. Félix, *J. Chem. Phys.* **129**, 194108 (2008).
- <sup>8</sup>A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **9**, 163 (1999).
- <sup>9</sup>M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Chem. Lett.* **16**, 405 (1987).
- <sup>10</sup>L. M. Molina, S. Lee, K. Sell, G. Barcaro, A. Fortunelli, B. Lee, S. Seifert, R. E. Winans, J. W. Elam, and M. J. Pellin, *Catal. Today* **160**, 116 (2011).
- <sup>11</sup>D. R. Kauffman, D. Alfonso, C. Matranga, H. Qian, and R. Jin, *J. Phys. Chem. C* **117**, 7914 (2013).
- <sup>12</sup>C. Kumara, C. Aikens, and A. Dass, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 461 (2014).
- <sup>13</sup>J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden, and M. Wegener, *Science* **325**, 1513 (2009).
- <sup>14</sup>S. Wang, X. Meng, A. Das, T. Li, Y. Song, T. Cao, X. Zhu, M. Zhu, and R. Jin, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **53**, 2376 (2014).
- <sup>15</sup>M. Käll, *Nat. Mater.* **11**, 570 (2012).
- <sup>16</sup>M. V. Petri, R. A. Ando, and P. H. Camargo, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 188 (2012).
- <sup>17</sup>T. J. A. Slater, A. Macedo, S. L. M. Schroeder, M. G. Burke, P. O'Brien, P. H. C. Camargo, and S. J. Haigh, *Nano Lett.* **14**, 1921 (2014).
- <sup>18</sup>N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **105**, 1547 (2005).
- <sup>19</sup>M. Larginho and P. V. Baptista, *J. Proteomics* **75**, 2811 (2012).
- <sup>20</sup>J. C. Fabbri, J. D. Langenberg, Q. D. Costello, M. D. Morse, and L. Karlsson, *J. Chem. Phys.* **115**, 7543 (2001).
- <sup>21</sup>Y. Negishi, Y. Nakamura, A. Nakajima, and K. Kaya, *J. Chem. Phys.* **115**, 3657 (2001).
- <sup>22</sup>G.-F. Zhao, J.-M. Sun, and Z. Zeng, *Chem. Phys.* **342**, 267 (2007).
- <sup>23</sup>X.-D. Zhang, M.-L. Guo, D. Wu, P.-X. Liu, Y.-M. Sun, L.-A. Zhang, Y. She, Q.-F. Liu, and F.-Y. Fan, *Int. J. Mol. Sci.* **12**, 2972 (2011).
- <sup>24</sup>X. López-Lozano, C. Mottet, and H.-C. Weissker, *J. Phys. Chem. C* **117**, 3062 (2013).
- <sup>25</sup>H.-Ch. Weissker, R. L. Whetten, and X. López-Lozano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12495 (2014).
- <sup>26</sup>P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **120**, 677 (2004).
- <sup>27</sup>V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella, and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **117**, 3120 (2002).
- <sup>28</sup>A. Shayeghi, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715 (2013).
- <sup>29</sup>A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **140**, 054312 (2014).
- <sup>30</sup>R. L. Johnston, *Dalton Trans.* **2003**, 4193.



- <sup>31</sup>S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- <sup>32</sup>L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, and M. Scheffler, *New J. Phys.* **15**, 083003 (2013).
- <sup>33</sup>L. A. Mancera and D. M. Benoit, *J. Phys. Chem. A* **119**, 3075 (2015).
- <sup>34</sup>L. M. Ghiringhelli and S. V. Levchenko, *Inorg. Chem. Commun.* **55**, 153 (2015).
- <sup>35</sup>A. Fielicke, I. Rabin, and G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **110**, 8060 (2006).
- <sup>36</sup>P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2067 (1995).
- <sup>37</sup>D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrusak, and P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **37**, 624 (1998).
- <sup>38</sup>J. P. Read and A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9010 (1997).
- <sup>39</sup>R. Wesendrup, T. Hunt, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **112**, 9356 (2000).
- <sup>40</sup>D. Bellert and W. H. Breckenridge, *Chem. Rev.* **102**, 1595 (2002).
- <sup>41</sup>W. H. Breckenridge, V. L. Ayles, and T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A* **112**, 4209 (2008).
- <sup>42</sup>T. Zeng and M. Klobukowski, *J. Phys. Chem. A* **112**, 5236 (2008).
- <sup>43</sup>L. Belpassi, I. Infante, F. Tarantelli, and L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1048 (2008).
- <sup>44</sup>P. Zhang, Y. Zhao, F. Hao, X. Song, G. Zhang, and Y. Wang, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **899**, 111 (2009).
- <sup>45</sup>Z. Jamshidi, K. Eskandari, and S. M. Azami, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 1981 (2013).
- <sup>46</sup>A. Shayeghi, R. L. Johnston, D. M. Rayner, R. Schäfer, and A. Fielicke, "Messenger or modifier? The nature of argon bonds to mixed gold-silver trimers," *Angew. Chem., Int. Ed.* (in press).
- <sup>47</sup>A. Fielicke, G. von Helden, and G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **34**, 83 (2005).
- <sup>48</sup>A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023401 (2004).
- <sup>49</sup>D. Oepts, A. F. G. van der Meer, and P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **36**, 297 (1995).
- <sup>50</sup>P. Gruene, B. Butschke, J. T. Lyon, D. M. Rayner, and A. Fielicke, *Z. Phys. Chem.* **228**, 337 (2014).
- <sup>51</sup>A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- <sup>52</sup>J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>53</sup>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.* **181**, 1477 (2010).
- <sup>54</sup>F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- <sup>55</sup>O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- <sup>56</sup>M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **130**, 054112 (2009).
- <sup>57</sup>D. W. Silverstein and L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **132**, 194302 (2010).
- <sup>58</sup>J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szcześniak, and G. Chalasinski, *J. Chem. Phys.* **137**, 114302 (2012).
- <sup>59</sup>F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A* **117**, 4267 (2013).
- <sup>60</sup>A. Shayeghi, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **141**, 181104 (2014).
- <sup>61</sup>Z. Jamshidi, M. F. Far, and A. Maghari, *J. Phys. Chem. A* **116**, 12510 (2012).
- <sup>62</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4923255> for atomic coordinates and harmonic IR linespectra of the considered isomers.
- <sup>63</sup>S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **1**, 211 (2011).
- <sup>64</sup>S. M. Lang, P. Claes, N. T. Cuong, M. T. Nguyen, P. Lievens, and E. Janssens, *J. Chem. Phys.* **135**, 224305 (2011).
- <sup>65</sup>P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **245**, 1 (2005).
- <sup>66</sup>A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooss, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **119**, 3699 (2003).
- <sup>67</sup>M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **125**, 104308 (2006).
- <sup>68</sup>See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the Blue-BEAR HPC facility.



# Charge and Compositional Effects on the 2D-3D Transition in Octameric AgAu Clusters

C. J. Heard,<sup>1</sup> A. Shayeghi,<sup>2</sup> R. Schäfer,<sup>2</sup> and R. L. Johnston<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg, SE-41296, Sweden*

<sup>2</sup>*Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany*

<sup>3</sup>*School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom*

The unbiased density functional-based Birmingham Cluster Genetic Algorithm is employed to locate the global optima of all neutral and mono-ionic silver-gold octamer clusters. Structural, energetic and electronic trends are determined across the series, in order to clarify the role of composition and charge on the position of the 2D-3D transition in ultrasmall coinage metal systems. Our calculations indicate a preference for three dimensional structures at high silver concentrations, which varies significantly with charge. The minimum in composition dependent mixing energies is independent of the charge, however, with a preference for the maximally mixed clusters,  $\text{Ag}_4\text{Au}_4^\nu$  for all charge states  $\nu$ . The sensitivity of isomeric preference to  $\nu$  is found to be greater for electron-rich and electron-deficient clusters, implying a complexity of unambiguous determination of cluster motifs in related experiments. Vertical ionization potentials and detachment energies are calculated to probe electronic behaviour, providing numerical predictions for future spectroscopic studies.

## I. INTRODUCTION

In the field of cluster physics, coinage metal clusters are of fundamental interest, due to their particular electronic structure. With an open shell  $d^{10}s^1$  electronic configuration, and a significant degree of s-d orbital hybridisation, the divide between simple s-metals and transition metals is blurred. Further, the tunability of this electronic feature by varying particle size, charge and shape, manifests itself in a wide variety of applications. Current examples for coinage metal particles include nanophotonics,<sup>1,2</sup> sensing,<sup>3</sup> catalysis,<sup>4,5</sup> and biodiagnostics.<sup>6,7</sup> From a fundamental perspective, they represent ideal model systems for studying ultrasmall metallic particles,<sup>2,8,9</sup> owing to their relative stability and ease of experimental investigation.

Several experimental studies have been performed for small coinage metal clusters, from laser-induced fluorescence spectroscopy,<sup>10</sup> to photoelectron spectroscopy,<sup>11-14</sup> photodissociation<sup>15-17</sup> and infrared<sup>18,19</sup> photon detachment spectroscopy. Structural properties have been studied in ion mobility experiments,<sup>20</sup> and related theoretical analysis,<sup>21,22</sup> from which results can be interpreted by means of charge-transfer and entropic effects. From a chemical point of view, reactivities of mixed gold-silver clusters towards carbon monoxide oxidation have been studied,<sup>23</sup> and the importance of silver atoms for the coadsorption of carbon monoxide and water in the water-gas shift reaction has also been described.<sup>24</sup> Optically, doping small silver clusters with gold has an enormous influence,<sup>25</sup> while doping the  $\text{Au}_{20}$  cluster with silver atoms shifts the HOMO-LUMO gap towards lower energies.<sup>26</sup> For larger  $\text{Ag}_n\text{Au}_m$  ( $m+n=20,37,55,147$ ) clusters, a vanishing surface plasmon-like resonance of the pure silver species results in a yet more complex optical behaviour.<sup>27,28</sup>

The situation becomes generally more complicated in

such nanoalloy clusters, in which composition and chemical ordering play an additional role. These materials may exhibit interesting optical and catalytic properties but locating the GM is made more difficult by the existence of a large number of different shapes and homotops for each composition. The position of the 2D to 3D structural transition as a function of composition for eight atom neutral gold-silver clusters has been studied.<sup>29</sup> A density functional global optimisation study of neutral 8-atom Cu-Ag and Cu-Au clusters has shown sharper and earlier appearing topological transitions in doping series when compared to gold-silver particles.<sup>30</sup> Experimentally, Wang *et al.*<sup>12,14</sup> have probed the effect of iso-electronic doping of coinage metals into gold, finding a reduction in onset size for the transition. The recent global optimisation study of Munoz *et al.*<sup>31</sup> for neutral  $\text{Au}_{13-n}\text{Ag}_n$  clusters has suggested that there is close energetic competition between isomers across the composition range. Interestingly, the authors find that the overall trends in binding energy, transition point and electronic structure are quite insensitive to functional, isomer choice and the use of spin orbit coupling. Overall, however, the position of the 2D-3D transition in small coinage metal bimetallic clusters, and the sensitivity to charge state and composition remains unresolved.

In this study, the dimensionality transition of  $\text{Ag}_n\text{Au}_m^\nu$  ( $n+m=8$ ) clusters is studied as a function of their charge state  $\nu=0,\pm 1$ , with range-corrected DFT and global optimisation techniques, in order to understand the influence of charge and composition on structural properties. These cluster structures therefore represent the local minima potentially available to cluster beam measurements, in which clusters are produced and interrogated in vacuum. Vertical ionization and electronic detachment energies are calculated. The influence of composition, structure and the effect of homotops are discussed.

## II. COMPUTATIONAL DETAILS

The computational methodology employed in the global optimisation of cluster structure with the DFT variant of the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA) has been described in previous articles.<sup>29,32</sup> Key aspects of the method are as follows: The plane-wave self consistent field (PWscf) code within the Quantum Espresso (QE) package,<sup>33</sup> has been coupled with the Lamarckian BCGA<sup>34</sup> to perform direct cluster global optimisation at the DFT level of theory. Ultrasoft Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos pseudopotentials<sup>35</sup> are used to represent the core wavefunctions, which model the 36 and 68 core electrons for Ag and Au atoms, respectively, while 11 valence electrons are explicitly treated for each atom. An additional nonlinear correction is applied for gold and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>36</sup> xc functional is employed within the generalized gradient approximation (GGA) framework of spin-unrestricted DFT. Local optimization of cluster structures is performed, with an electronic self consistency criterion of  $10^{-5}$  eV, and total energy and force convergence considered to be reached when below the threshold values of  $10^{-3}$  eV and  $10^{-2}$  eV/Å, respectively. A Methfessel-Paxton smearing scheme,<sup>37</sup> expanded to first order, is utilised to aid electronic convergence. The BCGA is then run until the generational convergence criterion is met. This criterion is one of stagnation: that the lowest energy structure in a generation has not varied in the previous five consecutive full generations. Sorting of duplicate structures is found to play a significant role in maintaining genetic diversity for the small generations used in DFT-GA searches, and so a sorting scheme, applied in previous articles, is used, in which duplicate structures in a generation are removed based both on energetic similarity and the moments of inertia of the cluster. For periodic calculations, a fictitious, uniform Jellium background charge must be included in order to counteract the charge upon the cluster, and re-establish neutrality over the entire cell. This is a potential source of error for the calculations, and is minimised by imposing a large unit cell, in which the electrostatic potential is stabilised. Several of the lowest lying structures, each of which are potential candidates for the GM, are subsequently locally optimized with the NWChem v6.1 code,<sup>38</sup> employing an extensive 19-electron def2-TZVPP basis set and the corresponding effective core potential (def2-ECP).<sup>39</sup> Open shell calculations were performed with the spin-unrestricted DFT formalism at low spins. Spin values were selected based on test calculations involving geometry reoptimisation at several spin states, in which higher values generally induced destabilisations of greater than 1 eV. TDDFT calculations were made to determine HOMO-LUMO gaps for a sample of compositions. These gaps were in excess of 1 eV, providing additional evidence for the accuracy of the single determinantal method applied in this work. For local geometry optimisation, we employ the LC- $\omega$ PBEh xc functionals which have re-

cently shown a great deal of promise for the calculation of structures and spectral properties of Au, Ag and AuAg clusters.<sup>16,40-43</sup> LC- $\omega$ PBEh is a modified version of the range separated LC- $\omega$ PBE xc functional, which separates Hartree-Fock energies into long range and short range contributions in order to recover the asymptotic  $1/r$  behaviour at large distances of the electrons from the nucleus.<sup>40,44</sup> Scalar relativistic corrections are included in our computational setup, both in the pseudopotentials of the initial GO search, and the effective core potentials of the later refinement calculations.

For charged species, which commonly exhibit a rich manifold of structures within a narrow energy range, the library of minima sampled in the reminimisation step is expanded to all which lie within 200 meV of the putative GM. This relaxation of the usual, generation-based criteria was found to be necessary to capture sufficient structural diversity. For neutral clusters, a slightly different approach was employed. The BCGA results generated in the study of Heiles *et al.*<sup>29</sup> are used as a first approximation to the putative database of cluster structures. This database was then expanded to include homotops of every structural class represented by the clusters of Heiles *et al.*, in order to diversify the structural space considered, and capture any missing permutational isomers. Planarity/non-planarity of resulting local minima is determined by individual inspection of local minima after the final geometry optimisation. It is important to note that small distortions due to such features as vibronic coupling are not captured with our calculation method.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Neutrals

The global minima and energetically low-lying suboptimal minima for the neutral  $Ag_nAu_m$  case are depicted in figure 1. At the endpoint of the compositions, the gold octamer adopts the planar, tetra-bridged square motif (alternatively described as a leaf structure), with  $D_{4h}$  symmetry.<sup>29,45-47</sup> The presence of planar gold clusters to  $m=7$  is well observed both theoretically and experimentally, while the competition between  $D_{4h}$  and compact, nugget-like motifs has been investigated in the literature for the  $m=8$  cluster. The role of relativistic effects is known to be significant in gold-based cluster systems, and manifests itself structurally, by driving a 2D-3D transition which occurs at larger sizes than in other metals. This effect can be attributed to the balance between enhanced aurophilicity, which acts to bind in a compact, highly coordinated manner, and the increased valence orbital hybridisation, which acts to enhance planarity. The capture of dispersive effects with M06-L is noted by Serapian *et al.*<sup>47</sup> to overestimate the Au-Au bonding and induce 3D structures, while PBE and CCSD(T) calculations give the 2D structure. The conclusion that the 2D

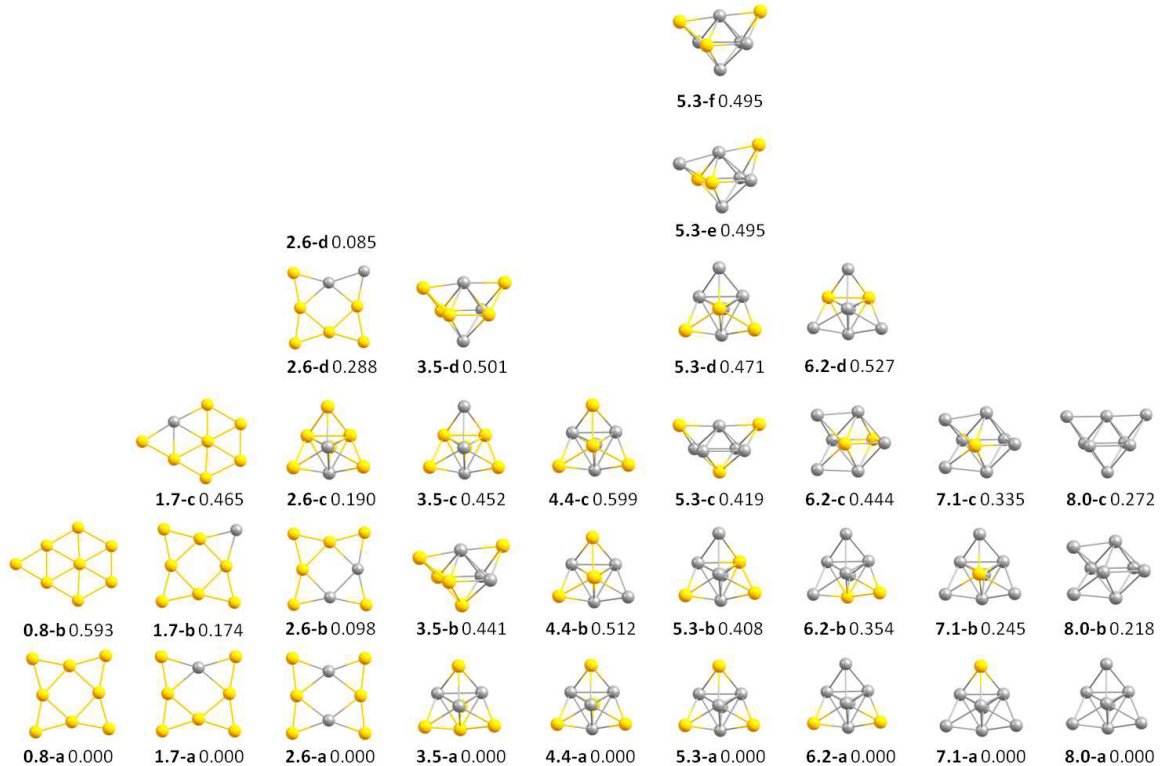


FIG. 1. GM isomers of neutral  $\text{Ag}_n\text{Au}_m$  ( $n + m = 8$ ) clusters and first suboptimal isomers. The number of Ag and Au atoms in each cluster  $\text{Ag}_n\text{Au}_m$  are given in bold. The relative energies are given in eV.

geometry is the true GM is drawn. Furthermore, methods which sufficiently reproduce the s-d hybridisation, but do not overestimate dispersion should achieve this result. We observe that the neutral  $\text{Au}_8$  cluster indeed retains the 2D structure, implying that the aurophilicity is not overestimated with the current method, and it may be appropriate for these small, gold-based clusters. The present findings, calculated with a range corrected PBEh functional, show a distinct preference for the planar motif, with no 3D structures within 0.6 eV of the GM. In the above reference, and those within, explicit spin-orbit corrections are commonly neglected, as in the current work, which may lead to some numerical error, although scalar relativistic effects are presently included. For  $\text{Ag}_8$ , the tetra-capped tetrahedral (TcTd) motif is preferred, as reported by several authors.<sup>29,30,48</sup> While the delicate balance between 2D and 3D motifs in gold is driven by the significant, relativistic valence s/d orbital hybridisation, silver exhibits a large 6s-5d gap in the valence band, and thus is more accurately described as an s-metal. The pseudo-spherical symmetry of the TcTd motif thus maximises s orbital overlap in bonding, whilst filling the complete Jellium 1P shell, and means that 2D isomers are non-competitive for the neutral  $\text{Ag}_8$  cluster.

The structural trend across compositions is simple for the neutral cluster, with TcTd motifs dominant for all compositions which contain fewer than six gold atoms, beyond which, the preference switches to the planar leaf structure. This transition is observed to be well-defined and abrupt, with planar motifs not observed in the low-energy region for silver-rich motifs, and a 3D structure only found in the gold-rich regime once, at +0.19 eV for  $\text{Ag}_2\text{Au}_6$ . As a result, at  $\text{Ag}_2\text{Au}_6$ , the 2D-3D gap is 0.19 eV, and at  $\text{Ag}_3\text{Au}_5$ , is  $> 0.50$  eV. It should be expected on the basis of these calculations that there should be little coexistence of isomers with differing dimensionalities in an experiment with well-defined cluster composition. The preferred structural isomer for the neutral clusters, is thus related to the structure of the monometallic global minima, as found in previous DFT studies on similar Au-Ag clusters.<sup>21,49</sup>

For intermediate compositions, it is valuable to consider not just the position of the 2D-3D transition, as a measure of the relative importance of both dopant metals, but the permutational isomeric preferences displayed across the range. While the structural preference for each cluster is straightforward, the occupation of atomic sites upon a given cluster is a complex effect. In a previous article we discussed the balance of first and second or-

der charge transfer effects.<sup>17</sup> Geometric frustration leads to inherent charging upon sites, which are occupied by atoms that satisfy the preferred charge state. Additionally, the effect of one atom upon its neighbours gives rise to the second order effect, for which relative electronegativity plays a significant role. This description of charging effects was used to explain the complex preference of gold and silver dopants on the tetrameric clusters  $\text{Ag}_n\text{Au}_{(4-n)}^+$ , in which gold preferentially occupied low-coordinate sites, except in the highly frustrated y-shape motifs, in which the high-coordination central site was taken up by gold, to maximise charge transfer from silver atoms. For the neutral  $\text{Ag}_n\text{Au}_m$  clusters considered here, there is negligible difference in the atomic radii, so we expect charge effects to dominate homotop preference. With a Pauling electronegativity of 2.5 (c.f. 1.9 for Ag), Au atoms occupy sites which attain maximal negative charge, which in the case of the TcTd motif, is the external, capping atom sites, as evidenced by a previous study on neutral CuAg octamers. As a result, the trend on increasing gold doping into the silver cluster, is one in which the gold atoms decorate the outer shell, leaving the high coordination sites to a silver “core”. When the gold doping is sufficient to cause the 2D-3D transition, silver atoms occupy maximally coordinated, central sites, which maximises charge transfer. This was observed in an early DFT study of bimetallic gold-silver clusters by Bonačić-Koutecký *et al.*,<sup>21</sup> who also find the same homotop preference. Despite seeding our reminimisation step with a large number of additional homotops, we do not find any clusters which improve on those results. This agreement implies that the BCGA represents a good method for the location of such small bimetallic clusters, while additionally suggesting that variation of the xc-functional to include range-dependent Hartree-Fock exchange does not drastically alter the energy landscape. It is of note, however, to consider that at the 2D-3D transition, the LC- $\omega$ PBEh energies show a larger separation. Heiles *et al.* report a difference of 39 meV between isomer **2.6a** and **2.6c**, whereas the present result is 190 meV.

The binding energy (figure 2)  $E_b$  is defined as:

$$E_b = -\frac{E(\text{Ag}_n\text{Au}_m) - nE(\text{Ag}_1) - mE(\text{Au}_1)}{n + m} \quad (1)$$

such that an increase in the positive direction represents an enhanced degree of cohesion. The binding energies of the monometallic species may be compared with their bulk values of 3.81 eV and 2.5 eV for Au and Ag, respectively. Assadollahzadeh and Schwerdtfeger found  $E_b = 1.79$  eV for  $\text{Au}_8$  with a DFT genetic algorithm study,<sup>46</sup> in close agreement with our reported value of 1.74 eV. Other authors have reported binding energies between 3 and 13% higher for the same structure with various basis sets and with both GGA<sup>47,50</sup> and meta-GGA<sup>47</sup> functionals. For the  $\text{Ag}_8$  cluster, the present value of 1.41 eV is again lower than the corresponding PBE value (for the

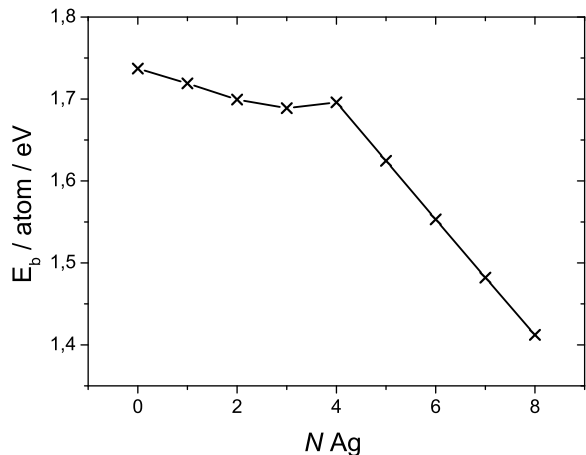


FIG. 2. Binding energies for the GM isomers of the neutral clusters.

identical structure), of 1.58 eV.<sup>29</sup>

The trend across the composition range shows a simple variation which follows the structural preference of the GMs. From  $\text{Au}_8$  to  $\text{Ag}_2\text{Au}_6$ , there is a linear decrease in binding energy, as the silver atoms contribute less to the total cohesion, and are arranged in the structure of the  $\text{Au}_8$  cluster GM. From  $\text{Ag}_4\text{Au}_4$  to  $\text{Ag}_8$ , the trend is again a linear decrease, as gold atoms are replaced in a direct substitution manner, into the  $\text{Ag}_8$  GM structure. We may therefore quantify the energetic cost to cohesion of individual elemental substitutions. Replacement of gold with silver in the  $D_{4h}$  leaf structure costs 19 meV per dopant, and replacement of gold with silver in the TcTd structure costs 71 meV per dopant. The exception to these trends is the intermediate composition  $\text{Ag}_3\text{Au}_5$ , for which the TcTd structure is maintained, but is not more stable than  $\text{Ag}_4\text{Au}_4$ . In part, this is because the high symmetry 1:1 TcTd structure is particularly stable, maximising charge transfer and minimising strain. Additionally, replacing a silver atom with a gold to form  $\text{Ag}_3\text{Au}_5$  induces significant strain, as the electronic driving force towards planarity in gold becomes important.

## B. Cations

The GM structures of the mono-cationic species  $\text{Ag}_n\text{Au}_m^+$  display both a closer competition between isomers, and a richer library of structures than the neutral case. The structural symmetry of the cluster is reduced from the pseudo-spherical TcTd motif which dominates for the neutral cluster, producing a greater variety of possibilities, due to the open spin and Jellium shells. For the pure silver cluster, the TcTd is not found within the lowest energy structures, and is replaced by the mono-capped pentagonal bipyramid (McPB), the defect tetrahedron (d-TcTd) and the bicapped octahedron (BcOh),

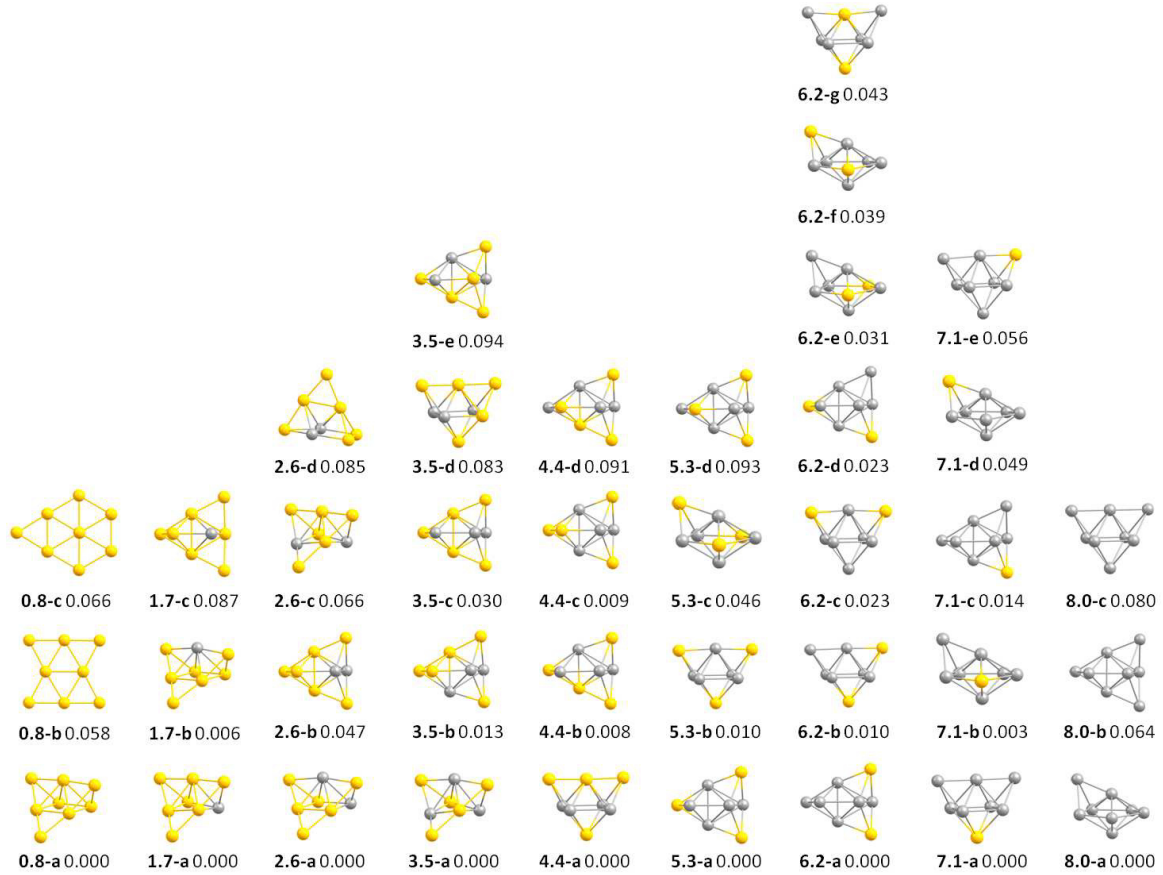


FIG. 3. Isomers of cationic  $\text{Ag}_n\text{Au}_m^+$  ( $n+m=8$ ) clusters within 0.1 eV. There is a close competition between isomers within this small threshold.

each of which are commonly found motifs for clusters of this size. The close energetic competition between structures means it cannot be definitely stated which is the global minimum, and the range of clusters depicted in figure 3 should be considered an ensemble of essentially isoenergetic structures, each of which is likely to be available in an experiment at non-negligible temperature. However, trends may qualitatively be made regarding the 2D-3D transition and permutational isomer preference. It is clear that, in alignment with the neutral clusters, gold atoms decorate the external, low coordination sites on the silver framework. This may be noted from examination of the  $\text{Ag}_7\text{Au}_1^+$  cluster. Of the three geometries found within 0.1 eV of the GM, the BcOh, McPB and d-TcTd, the single gold atom is found to occupy three and fourfold sites, despite the availability of five and sixfold sites. For the BcOh cluster, the first instance of gold occupying the central fivefold site is at cluster **3.5-d**, ( $\text{Ag}_3\text{Au}_5^+$ ), for which there is no alternative arrangement. For McPB, the corresponding cluster is **4.4-b** ( $\text{Ag}_4\text{Au}_4^+$ ), where a gold atom takes a six-

fold site. The gold-rich range is controlled by the open, winged structure which is found to be the GM for all compositions with more than 4 gold atoms. As in the neutral case, the silver atoms preferentially occupy the central, high-coordination sites. For the pure gold cluster, the close competition between planar and compact motifs is in line with previous works which debate the position of the 2D-3D transition in cationic gold. While for the neutral cluster the transition is certainly above the octamer in size, it is less clear for the cation, which is known to have an increased propensity towards compact structures. The present results suggest that  $m=8$  is the balancing point between 2D and 3D isomers. This energetic similarity is the reason why planar motifs are not observed in the low-energy region of configuration space for any compositions which contain silver. A single dopant is sufficient to drive the transition entirely towards 3D geometries.

### C. Anions

For anionic clusters, the Jellium 1D orbital becomes singly occupied. We might therefore expect a greater preponderance of elongated, prolate structures, which include asymmetric planar motifs, in line with the description of de Heer<sup>51</sup> and thus a change in the position of the 2D-3D transition to higher silver loading. Figure 4 displays the most stable structures found with our two-phase GA+LC- $\omega$ PBEh method. It is observed that indeed, the 2D-3D transition is moved dramatically to the silver-rich regime, with the first three dimensional GM at  $\text{Ag}_6\text{Au}_2^-$ . For the two mixed composition-s which do not adopt a planar structure, the bridged pentagonal bipyramidal structure is preferred, which may be thought of as a pseudoplanar geometry. It is interesting to note that this drive to take pseudoplanar motifs, and for gold atoms to take low coordination sites is so strong that for these pentagonal bipyramidal clusters, the gold atom bridges two silver atoms, rather than occupying the threefold capping site, which is 156 meV higher in energy for  $\text{Ag}_6\text{Au}_2^-$  and 44 meV higher for  $\text{Ag}_7\text{Au}_1^-$ . For the planar motifs, the leaf structure is, in common with the neutral species, the preferred isomer. The occupation of sites by silver is again noted to be controlled by the need to avoid low coordination sites. All homotops for which silver atoms are constrained to the four central sites are located, and each is within 50 meV of the GM. In fact, only for the 1:1 composition is a homotop which places a silver outside the central four sites found (4.4b). This homotop is destabilised relative to the GM by 0.282 eV. The drive towards planarity is the key feature in predicting anionic mixed cluster structure.

### D. Energetics

Energetic analysis of the stability of a dopant series with respect to disproportionation is useful in order to locate the thermodynamically preferred composition. For this purpose, the mixing energy  $E_m$  is used, and is defined in equation 2 for a bimetallic cluster of  $n$  A atoms, and  $m$  B atoms, as:

$$E_m(\text{Ag}_n\text{Au}_m) = \frac{E(\text{Ag}_n\text{Au}_m) - \frac{nE(\text{Ag}_{n+m}) + mE(\text{Au}_{n+m})}{n+m}}{n+m} \quad (2)$$

where  $E(X_{n+m})$  is the energy of the monometallic GM cluster of element X, at the same size.

All compositions which are stable with respect to disproportionation into their monometallic GM counterparts have a negative value of  $E_{mix}$ . Figure 5 shows the mixing energy profiles for each of the three charge states considered. For the neutral cluster, every composition is stable with respect to the pure clusters: in agreement with the propensity towards mixing found in the bulk, where there

is no miscibility gap for gold-silver alloys. For the silver-rich regime, the trend is a linear, monotonic increase in stability as doping increases, while the maximally mixed cluster,  $\text{Ag}_4\text{Au}_4$  is the preferred composition; in line with the result of Heiles *et al.*<sup>29</sup> The next cluster in the series,  $\text{Ag}_3\text{Au}_5$ , is however, significantly destabilised, implying an energetic competition between the 3D structural preference of Ag and the 2D preference of Au. While there are sufficient silver atoms to promote the TcTd motif, the strain induced by the gold atoms reduces the overall stability of this structure. This effect is apparent in the binding energy curve, which exhibits the same discontinuity beyond the 1:1 composition. The resulting asymmetry in the  $E_{mix}$  curve is therefore a reflection of the asymmetry in the 2D-3D transition, for which silver has the strongest influence. Comparing the mixing energy to previous PBE results shows excellent agreement, both in overall preference and the shape of the profile. This suggests that the range-corrected functional gives a consistent description across the entire doping series, and differs only by enhancing the mixing energies slightly. For example,  $\text{Ag}_4\text{Au}_4$  has an  $E_{mix}$  of -0.97 eV, as compared to -0.81 eV in Ref 29.

For the cationic cluster, the trend is qualitatively similar, with each composition stable with respect to disproportionation, and the 1:1 composition optimal overall. However, there is significantly closer competition between compositions, with the  $E_{mix}$  varying by only 60 meV between  $\text{Ag}_3\text{Au}_5$  and  $\text{Ag}_5\text{Au}_3$ . The absolute values of the mixing energy suggest that for silver-rich clusters, the inclusion of gold atoms, spaced such that they occupy low coordination sites and avoid Au-Au bonds, provides an approximately constant stability gain of around 0.2 eV, regardless of the details of the cluster structure. In the gold-rich region, the cationic  $E_{mix}$  are greater in magnitude than for the neutral cluster, which is due to the suppression of the competition observed in the neutral case. As the 3D isomer is globally stable across all compositions, there is less of an energetic penalty for decorating gold atoms on a compact geometry, and so mixing energies are significantly greater.

The anionic cluster exhibits the simplest mixing energy curve, with a largely symmetric profile centred on the 1:1 composition, which as for the cationic and neutral clusters, is the most stable composition with respect to the monometallic endpoints. From the gold cluster, the sequential addition of silver atoms imparts a relatively invariant stabilisation of 0.25-0.3 eV per silver atom. This stabilisation is due to the inclusion of charge donors in high coordination sites, which maximises the charge transfer to gold atoms in the bridging locations. For the 1:1 composition, this effect becomes saturated, such that an additional gold atom would reduce the charge transfer, and be forced into an unfavourable central site, and an additional silver atom would be forced into an unfavourable bridging site. Starting from the silver cluster end of the composition range, it should be noted that the trend follows that of the cationic and neutral clus-



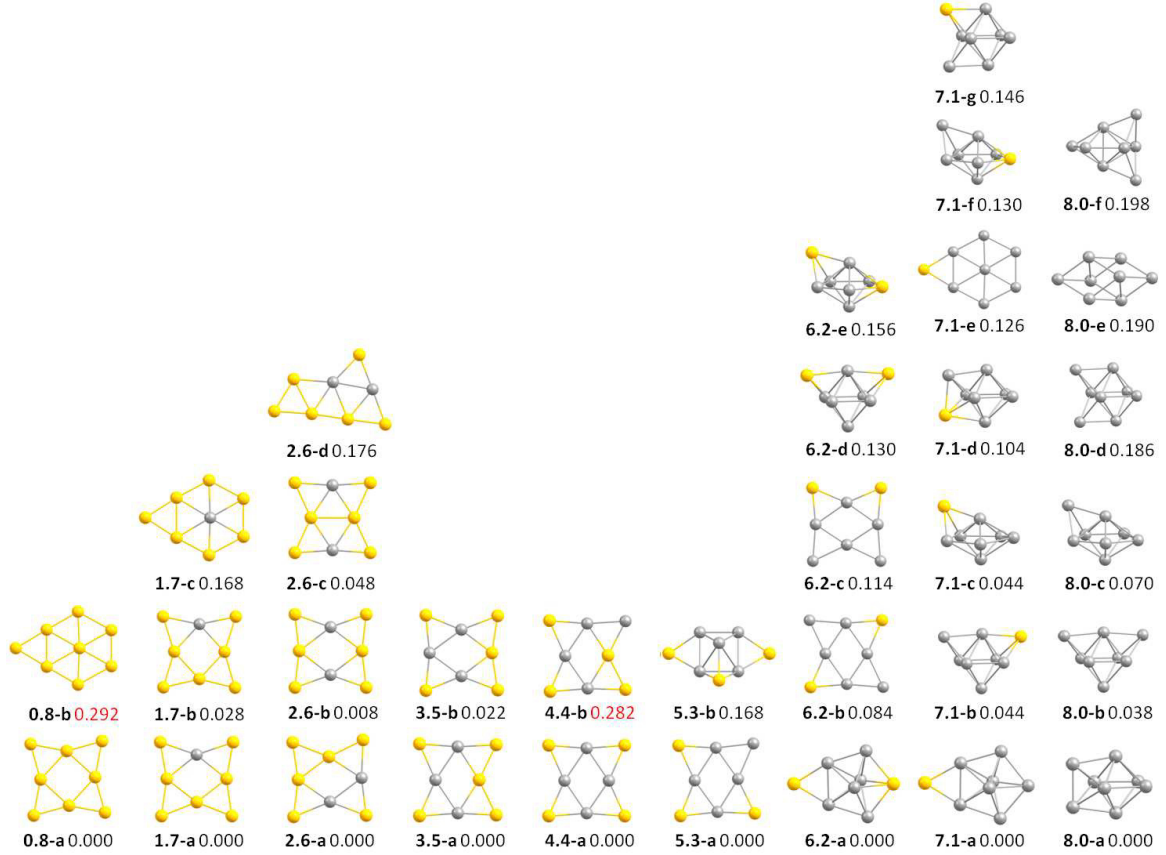


FIG. 4. Isomers of anionic  $\text{Ag}_n\text{Au}_m^-$  ( $n+m=8$ ) clusters within 0.2 eV. Compositions for which there is only one isomer within 0.2 eV have an additional structure included, with its relative energy depicted in red.

ters closely.  $E_{mix}$  increases in magnitude for every gold dopant, towards  $\text{Ag}_4\text{Au}_4^-$ , largely independently of the structure. A kink occurs for  $\text{Ag}_5\text{Au}_3^-$ , at which the first planar GM is found. This point along the composition range exhibits the strain between 2D and 3D structures previously noted for the  $\text{Ag}_3\text{Au}_5$  neutral cluster.

It is clear overall that despite the difference in structural variation between the gold-rich and the silver-rich composition regimes, there is close agreement in the mixing energies.  $E_{mix}$  is affected much less by the structure of the cluster than the level of doping. Only at compositions on the cusp of the 2D-3D transition are there notable differences from the “v-shape” curve, while the optimal composition is invariant to charge state for the considered clusters. One should expect fully mixed clusters regardless of the cluster charge, as each charge state allows for a mixing energy of between 0.8 and 1.0 eV. The global optimisation approach within DFT neglects an explicit treatment of entropy. It has been shown for larger coinage metal clusters that entropy may play some role in controlling the relative depths of free energy wells, and thus the favourability of particular minima<sup>52,53</sup>. As

a result, calculations which neglect these effects should be considered to be representative of a low temperature regime, such as that of a sparse cluster beam experiment.

### E. Vertical ionisation potentials and detachment energies

The vertical ionisation potential is defined simply as

$$\text{vIP}(\mathbf{R}) = E(\text{Ag}_n\text{Au}_m(\mathbf{R}))^{\nu+1} - E(\text{Ag}_n\text{Au}_m(\mathbf{R}))^\nu \quad (3)$$

where  $\mathbf{R}$  is a coordinate vector which defines the atomic positions and  $\nu$  is an arbitrary charge state, either 0 in describing the vertical ionisation potential (vIP), or -1 in describing the vertical detachment energy (vDE), while  $\mathbf{R}$  is kept fixed in all cases.

Accurate prediction of detachment energies allows for the structurally precise assignment of clusters in experiment, through comparison with photoelectron spectroscopy for  $\nu=-1$ .

In figure 6, the vIPs for the entire composition range

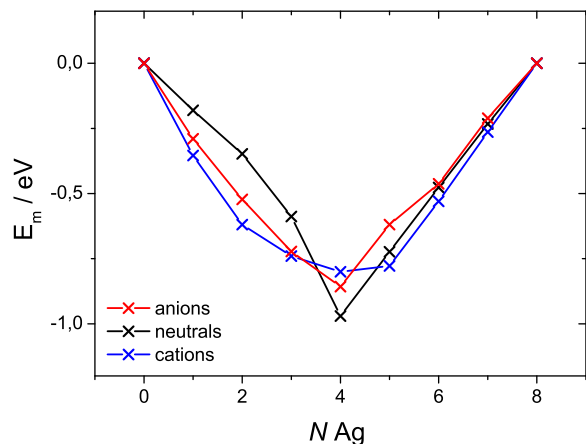


FIG. 5. Mixing energies for the GM clusters across all compositions and charge states.

of the neutral cluster are displayed, for both the global minima and the first suboptimal minima. For the GM structures, the vIP increases in a manner similar to the binding energies. Each additional gold atom inserted into TcTd structure in replacement of a silver atom, increases the IP, up to a maximum value of 7.72 eV for the most stable neutral cluster,  $\text{Ag}_4\text{Au}_4$ . A reduction in vIP follows the addition of the fifth gold atom, which destabilises the cluster. For the gold-rich, planar isomers, the vIP is largely independent of silver doping, and reaches a maximum at  $\text{Au}_8$ , of 8.07 eV, which is in excellent agreement with CCSD(T) calculations (between 7.96 and 8.10 eV),<sup>54</sup> and with the result of Assadollahzadeh *et al.* of 8.01 and 8.14 eV, calculated with two different basis sets.<sup>46</sup> For the  $\text{Ag}_8$  endpoint, the calculated vIP is 6.70 eV, which is comparable with the recently calculated PBE value of 6.4 eV reported by Gamboa *et al.*<sup>55</sup> The second vIP curve (depicted in red on figure 6) corresponds to the values as calculated from the first suboptimal minima. For the neutral cluster, there is a clear and significant separation between the GM and the higher energy isomers for all compositions except  $\text{Ag}_2\text{Au}_6$ . The sensitivity is greater for the planar clusters than those which adopt the TcTd motif, as evidenced by  $\text{Ag}_2\text{Au}_6$  and  $\text{Ag}_1\text{Au}_7$ . For these clusters, relocation of the silver dopant leads to a change of 0.20 eV and 0.24 eV, respectively. The most striking variation is between the two planar  $\text{Au}_8$  isomers. From the  $D_{4h}$  leaf to the bridged hexagon induces a decrease of 0.5 eV, which further supports the prediction of the leaf structure as the GM. Figure 7 depicts the vertical detachment energy for the anionic clusters as a function of composition. This curve shows sharp variations on doping, with a dramatic increase in VDE once the first gold atom is incorporated into the cluster. There is another step in the curve at  $\text{Ag}_3\text{Au}_5^-$ , at which point the VDE essentially becomes saturated at the value for the gold anion (2.35 eV). This

$\text{Au}_8^-$  VDE may be compared with the experimental value of 2.79 eV, and the theoretical results of Hakkinen and Landman (2.56) eV,<sup>56</sup> although the latter authors reported a 3D structure for the  $\text{Au}_8^-$  cluster. The same authors later calculated VDEs for several sizes of anionic gold cluster with large kinetic energy cutoffs and the PBE xc functional, and included the leaf structure, resulting in a slight overestimation (2.92 eV).<sup>57</sup> Clearly the LC $\omega$ PBEh functional causes a reduction in the VDE with respect to the pure GGA functional.

Ho *et al.* report an  $\text{Ag}_8^-$  vertical detachment energy of  $1.65 \pm 0.05$  eV with photoelectron spectroscopy,<sup>58</sup> while Ganteför *et al.* obtain a value of  $1.5 \pm 0.1$  eV for the same cluster.<sup>59</sup> Our calculations are in reasonable agreement, with a value of 1.37 eV. The underestimation is therefore apparent, but less significant for silver than gold clusters. For intermediate compositions, where the stepwise increase in VDE occurs, the curve can be explained by comparison to the mixing energy profile. Doping of gold into silver induces an increase in VDE, analogous to the increase in vIP observed for the neutral cluster. This increase is largely independent of gold concentration until the structural change occurs at  $\text{Ag}_5\text{Au}_3^-$ . Clearly, beyond this composition, the VDE is essentially unaffected by silver loading, and is an artefact of the unchanging chemical environment around the gold atom from which the electron is removed. It is well known that the VDEs may be very sensitive to the structure of a cluster, and this sensitivity is in fact observed for the  $\text{Ag}_7\text{Au}_1^-$  cluster, for which the first suboptimal minimum **7.1b** is a bicapped octahedral motif, and exhibits a VDE of 1.56 eV, which is 0.61 eV lower than the value for the GM. Clearly the absolute values of ionization potential and detachment energies are a more subtle and precise measure of the isomer present in an experiment than the predictions made by mixing energy. While the latter allows for the prediction of composition, and is largely invariant to precise structure, the VDE value is likely to finely mea-

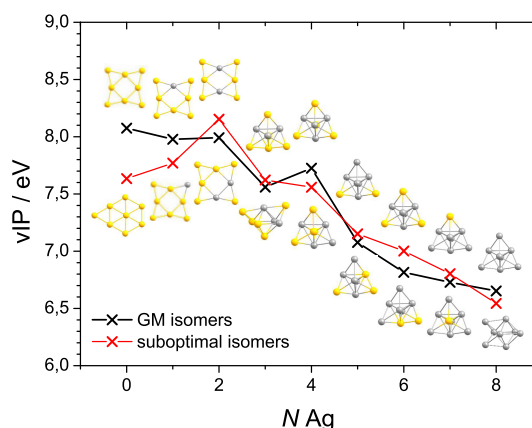


FIG. 6. Vertical ionization potentials for the optimal and first suboptimal isomers of the neutral clusters.

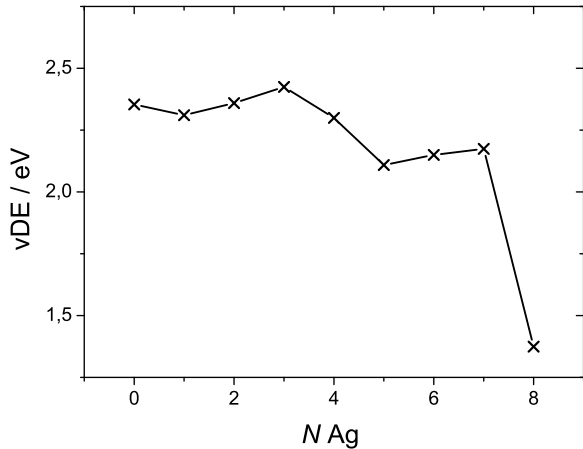


FIG. 7. Vertical detachment energies for the GM isomers of the anionic clusters.

sure which isomer is observed. It would be of great interest to obtain experimental VDE and vIP data on these ultrasmall mixed clusters from experiment in order to test such a prediction. It would be reasonable to expect significant variation in VDE between different homotops for a given structure, in the case of multimetallic species. However, as is observed for the entire range of cationic bimetallic clusters, this effect is in fact relatively small. Therefore, in general we can conclude that the structure without the precise homotop should be sufficient to make reasonable predictions of ionisation potentials.

#### F. 2D-3D Transition

The Position of the 2D-3D transition along the dopant series is sensitively dependent on charge state. For the neutral system, the transition is found to be well-defined, and exhibits a notably larger 2D-3D separation in the compositions around the transition than PBE calculations on the same system. This effect, which is directly due to the range separation of exchange in the current functional, serves to narrow down the possible isomers available at low energies. The direct effect of the range separation in configurational preference is also noted in the separation between 2D and 3D isomers for neutral  $\text{Au}_8$ . Serapian *et al.*<sup>47</sup> provided a comprehensive analysis of the balance between GGA and meta-GGA functionals in their structure prediction. M06-L, a local meta-GGA functional with 0 % Hartree Fock exchange represents an effort to include long range effects, known to have a drastic impact on the stability of metallic structures. In the present work, we utilise a method which may be considered a combination of the two: a hybrid GGA functional, with a long range Hartree Fock exchange term to capture long-range effects in the xc term. It is interesting therefore to note that our results for  $\text{Au}_8$  agree

more closely with PBE than M06-L. This may be due to the limited extent of long range interactions in such small clusters, although it has been previously shown that such a functional can have a marked effect in even smaller, tetrameric Au, Ag, and Au-Ag clusters.<sup>60</sup>

While the effect on structural preference is modest, a justification of the use of range corrected functionals is found in charged species, either in the optimisation of cationic and anion clusters, or in the calculation of vIPs, which have been widely discussed as an area in which such functionals are valuable. Good agreement with higher level electronic structure calculations has been found, where available, for the neutral clusters, suggesting a less computationally demanding procedure for the accurate analysis of spectroscopic experiments.

For the charged species, it is observed that there is no clear global minimum structure, nor preferred composition, so discussion of the structures must be made in a broad, ensemble sense. The overall trend of planar gold-rich motifs, converting into compact silver-rich structures remains throughout the charge series, while the choice of permutational isomers is dominated by the electronic stabilisation afforded by maximising charge transfer from silver to gold. In most cases, this corresponds to the location of gold atoms on low coordination sites on the exterior of the cluster, which maximises heterobonding whilst simultaneously minimising Au-Au bonding.

It is of particular note however, that in spite of a lack of a clear GM, the overall energetic trends, in which mixing energy is maximised at the 1:1 composition, is unaffected. Figure 8 shows the existence of a hierarchy of effects. Starting from the neutral  $\text{Ag}_4\text{Au}_4$  cluster, we may replace silver with gold, gold with silver, or add or subtract charge from the cluster. It should be noted that the charge has much more influence on the final structure than does the extent of doping. A change of charge state is sufficient to unambiguously drive 2- or 3-dimensionality. It is interesting that for the 1:1 compositions at each charge state, the principle of maximum symmetry applies to the given structure, with the formation of a complete  $\text{Ag}_4$  core, surrounded by an  $\text{Au}_4$  shell, apparent in each case. For the neutral cluster, this takes the form of a core-shell tetracapped tetrahedron. For the anion, the concept of core and shell is reduced to a 2D manifold, with silver atoms surrounded by bridging gold. For the cation, the  $\text{Ag}_4$  unit is again clear, suggesting that this is a general feature of the highly mixed AuAg clusters, regardless of charge state, and is a contributing factor towards the special stability of the 1:1 composition.

#### IV. CONCLUSIONS

A DFT global optimisation study has been undertaken to determine the structures, permutational isomers and energetic properties of a unique ultrasmall cluster system. Gold-silver octamers represent a finely balanced

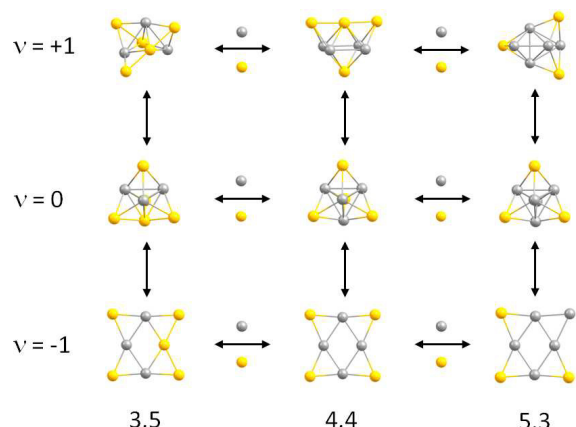


FIG. 8. The GM isomers of a selection of clusters, showing the effect of charge state and doping on the maximally mixed cluster

cluster size, with a 2D-3D structural transition which is sensitively dependent on charge state and dopant loading. It is observed that varying charge from +1 to -1 moves the position of this transition across the full range. Comparison of ionisation potentials and mixing energies agree well with available experimental and high level electronic structure results, predicting 1:1 mixed clusters for all charge states. Competition between structural isomers is found to vary between charge states, with well-defined global minima for neutral clusters, and a complex coexistence of several isomers for the charged species, indicating a charge-dependent roughing of the energy landscape. While structure is more dependent on charge than dopant loading, the overall stability, as measured by mixing energy, is largely invariant to both charge and structure, changing only with doping level.

## V. ACKNOWLEDGEMENTS

The calculations reported here have been performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham BlueBEAR facility (Ref. 61); the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC grant EP/K000128/1 (R.L.J.); and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/L000202), this work made use of the facilities of HECToR and ARCHER, the UK's national high-performance computing service, which is funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme.

A.S. and R.S. acknowledge financial support by the DFG (grant SCHA 885/10-2) and the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. The authors are thankful for the input of Sven Heiles, who provided optimised neutral cluster structures, and for useful discus-

sions throughout this work.

- <sup>1</sup>J. K. Gansel, M. Thiel, M. S. Rill, M. Decker, K. Bade, V. Saile, G. von Freymann, S. Linden and M. Wegener, *Science*, 2009, **325**, 1513–1515.
- <sup>2</sup>S. Wang, X. Meng, A. Das, T. Li, Y. Song, T. Cao, X. Zhu, M. Zhu and R. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2014, **53**, 2376–80.
- <sup>3</sup>M. Käll, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 570–571.
- <sup>4</sup>M. V. Petri, R. A. Ando and P. H. Camargo, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **531**, 188–192.
- <sup>5</sup>T. J. A. Slater, A. Macedo, S. L. M. Schroeder, M. G. Burke, P. O'Brien, P. H. C. Camargo and S. J. Haigh, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 1921–6.
- <sup>6</sup>N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1547–62.
- <sup>7</sup>M. Larguinho and P. V. Baptista, *J. Proteomics*, 2012, **75**, 2811–23.
- <sup>8</sup>D. R. Kauffman, D. Alfonso, C. Matranga, H. Qian and R. Jin, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 7914–7923.
- <sup>9</sup>C. Kumara, C. Aikens and A. Dass, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 461–466.
- <sup>10</sup>J. C. Fabbri, J. D. Langenberg, Q. D. Costello, M. D. Morse and L. Karlsson, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 7543.
- <sup>11</sup>Y. Negishi, Y. Nakamura, A. Nakajima and K. Kaya, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3657.
- <sup>12</sup>W. Huang and L.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 2663–7.
- <sup>13</sup>W. Huang and L.-S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 153401.
- <sup>14</sup>L.-M. Wang, R. Pal, W. Huang, X. C. Zeng and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 114306.
- <sup>15</sup>S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 4619–4627.
- <sup>16</sup>A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19715–19723.
- <sup>17</sup>A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054312.
- <sup>18</sup>M. Haertelt, V. J. F. Lapoutre, J. M. Bakker, B. Redlich, D. J. Harding, A. Fielicke and G. Meijer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 1720.
- <sup>19</sup>C. Kerpel, D. J. Harding, A. C. Hermes, G. Meijer, S. R. Mackenzie and A. Fielicke, *J. Phys. Chem. A.*, 2013, **117**, 1233.
- <sup>20</sup>P. Weis, O. Welz, E. Vollmer and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 677–684.
- <sup>21</sup>V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 3120–3131.
- <sup>22</sup>P. Koskinen, H. Häkkinen, B. Huber, B. von Issendorf and M. Moseler, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 015701.
- <sup>23</sup>M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 104308.
- <sup>24</sup>I. Fleischer, D. M. Popolan, M. Krstić, V. Bonačić-Koutecký and T. M. Bernhardt, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **565**, 74–79.
- <sup>25</sup>G.-F. Zhao, J.-M. Sun and Z. Zeng, *Chem. Phys.*, 2007, **342**, 267–274.
- <sup>26</sup>X.-D. Zhang, M.-L. Guo, D. Wu, P.-X. Liu, Y.-M. Sun, L.-A. Zhang, Y. She, Q.-F. Liu and F.-Y. Fan, *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, **12**, 2972–2981.
- <sup>27</sup>X. López-Lozano, C. Mottet and H.-C. Weissker, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 3062–3068.
- <sup>28</sup>H.-Ch. Weissker, R. L. Whetten and X. López-Lozano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12495–502.
- <sup>29</sup>S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1109–1115.
- <sup>30</sup>C. J. Heard and R. L. Johnston, *Eur. Phys. J. D*, 2013, **67**, 34.
- <sup>31</sup>F. Munoz, A. Varas, J. Rogan, J. A. Valdivia and M. Kiwi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 30492–30498.
- <sup>32</sup>S. Heiles and R. L. Johnston, *Int. J. Quant. Chem.*, 2013, **113**, 2091–2109.
- <sup>33</sup>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. Gougoussi, A. Kokalj,

- M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzeo, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sculuzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502–19.
- <sup>34</sup>R. L. Johnston, *Dalt. Trans.*, 2003, 4193–4207.
- <sup>35</sup>A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**, 1227–1230.
- <sup>36</sup>J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 1996, **77**, 3865–3868.
- <sup>37</sup>M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 3616–3621.
- <sup>38</sup>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, *Comp. Phys. Comm.*, 2010, **181**, 1477–1489.
- <sup>39</sup>F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- <sup>40</sup>M. A. Rohrdanz, K. M. Martins and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054112–8.
- <sup>41</sup>D. W. Silverstein and L. Jensen, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 194302–11.
- <sup>42</sup>J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szczśniak and G. Chaasiski, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 114302–15.
- <sup>43</sup>F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 4267–4278.
- <sup>44</sup>O. A. Vydrov and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 2006, **125**, 234109.
- <sup>45</sup>E. Fernández, J. Soler, I. Garzón and L. Balbás, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 165403–14.
- <sup>46</sup>B. Assadollahzadeh and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064306.
- <sup>47</sup>S. A. Serapian, M. J. Bearpark and F. Bresme, *Nanoscale*, 2013, **5**, 6445–6457.
- <sup>48</sup>V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret and R. Mitrić, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 10450–10460.
- <sup>49</sup>R. Mitrić, C. Bürgel, J. Burda, V. Bonačić Koutecký and P. Fantucci, *Eur. Phys. J. D.*, 2003, 41–44.
- <sup>50</sup>A. V. Walker, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 094310–12.
- <sup>51</sup>W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611–676.
- <sup>52</sup>A. Vargas, G. Santarossa, M. Iannuzzi and A. Baiker, *Phys. Rev. B.*, 2009, 195421.
- <sup>53</sup>E. C. Beret, L. M. Ghiringhelli and M. Scheffler, *Faraday Discuss.*, 2011, 153–167.
- <sup>54</sup>R. M. Olson and M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 214310.
- <sup>55</sup>G. U. Gamboa, A. C. Reber and S. N. Khanna, *New. J. Chem.*, 2013, **37**, 3928.
- <sup>56</sup>H. Häkkinen and U. Landman, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, R2287–R2290.
- <sup>57</sup>H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz and U. Landman, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 1335–1338.
- <sup>58</sup>J. Ho, K. M. Ervin and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 1990, **93**, 6987.
- <sup>59</sup>G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**, 2483.
- <sup>60</sup>A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 2104–2112.
- <sup>61</sup>See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear>.





Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,  
2015, 17, 2104

## Pool-BCGA: a parallelised generation-free genetic algorithm for the *ab initio* global optimisation of nanoalloy clusters

A. Shayeghi,<sup>a</sup> D. Götz,<sup>b</sup> J. B. A. Davis,<sup>c</sup> R. Schäfer<sup>a</sup> and R. L. Johnston<sup>\*c</sup>

The Birmingham cluster genetic algorithm is a package that performs global optimisations for homo- and bimetallic clusters based on either first principles methods or empirical potentials. Here, we present a new parallel implementation of the code which employs a pool strategy in order to eliminate sequential steps and significantly improve performance. The new approach meets all requirements of an evolutionary algorithm and contains the main features of the previous implementation. The performance of the pool genetic algorithm is tested using the Gupta potential for the global optimisation of the Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub> cluster, which demonstrates the high efficiency of the method. The new implementation is also used for the global optimisation of the Au<sub>10</sub> and Au<sub>20</sub> clusters directly at the density functional theory level.

Received 25th September 2014,  
Accepted 1st December 2014

DOI: 10.1039/c4cp04323e

www.rsc.org/pccp

### 1 Introduction

Modern nanoscience involves the study of promising nanoscale materials, which exhibit a wide variety of interesting physical and chemical properties. Nanoparticles composed of atoms and molecules lie between the atomic and bulk regimes with strongly size and composition dependent properties.<sup>1</sup> It remains desirable to close the gap between well-understood bulk properties and our knowledge of atomic behaviour in nanoscale research.

A detailed structural characterisation of this transition regime is therefore of high interest in order to rationalise the exceptional characteristics of nanoscale materials. Generating geometric structure candidates for a comparison with experimental observations is laborious for large systems and eventually becomes infeasible. From a theoretical view it is useful to carry out a global optimisation of the potential energy surface (PES) as a function of all coordinates, while the level of theory needed has to adequately represent the system being studied.

Since the electronic structure of large nanoparticles is expected to resemble the bulk phase, tailored model or empirical potentials (EPs) such as Gupta,<sup>2</sup> Sutton–Chen,<sup>3</sup> and Murrell–Motttram,<sup>4</sup> fitted to properties of the solid phase, enable a reasonable description of the PES. For smaller nanoparticles, *i.e.* nanoclusters, a quantum chemical treatment becomes necessary for which

the computational costs are greater than in the case of using EPs. But unbiased global optimisation at this higher level of theory therefore requires the development of an efficient algorithm.

Nanoalloys (nanoparticles composed of more than one metal) are of considerable interest for their catalytic, optical and magnetic properties.<sup>5</sup> Their global optimisation is further complicated by the presence of a large number of homotops – inequivalent permutational isomers.<sup>6,8</sup> For this reason, the strategy was developed of optimising selected structures with DFT after searching by means of atomistic models using the second-moment approximation to the tight-binding model (SMATB).<sup>7</sup> Evolutionary algorithms such as the Lamarckian Birmingham cluster genetic algorithm (BCGA),<sup>9</sup> which combines local minimisation with a genetic algorithm (GA), are useful tools for searching the conformational space for the global minimum (GM) structure and lowest-energy local minima, especially when combined with first principles methods in the density functional theory (DFT) based BCGA approach.<sup>10</sup> This procedure notably enables the theoretical investigation of elaborate mono- and bimetallic clusters using a GA with results consistent with experiments.<sup>11–16</sup> For details on global optimisation algorithms, especially focused on genetic algorithms and basin hopping techniques, the reader is referred to the literature.<sup>17,18</sup>

The first use of GAs for global geometry optimisation of molecular clusters was reported by Hartke,<sup>19</sup> and Xiao and Williams,<sup>20</sup> using binary encoded geometries and bitwise acting genetic operators on binary strings.<sup>21–23</sup> Later a GA approach that operated on cartesian coordinates of the atoms was introduced by Zeiri,<sup>24</sup> which removed the requirement for encoding and decoding binary genes.<sup>9</sup> This was followed by the development of GAs for cluster optimisation by Deaven and Ho,<sup>25</sup> who

<sup>a</sup> Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

<sup>b</sup> Ernst-Berl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>c</sup> School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK. E-mail: r.l.johnston@bham.ac.uk

performed gradient driven local minimisations for newly generated cluster structures. Further, Doye and Wales established how local minimisations effectively transform a multidimensional PES into a staircase-like surface, where the steps represent basins of attraction.<sup>26</sup> This coarse-grained representation of the PES reduces the conformational space and therefore simplifies the PES that the GA has to search. The local minimisations generally correspond to a Lamarckian evolution, since individuals pass on a proportion of their characteristics to their offspring. This procedure has been found to improve the efficiency of global optimisations and is implemented within the BCGA program, following the approach of Zeiri using real-valued cartesian coordinates.<sup>9,24</sup> Recent GA implementations are the OGOLEM code for arbitrary mixtures of flexible molecules of Dieterich and Hartke,<sup>27</sup> the hybrid *ab initio* genetic algorithm (HAGA), for surface and gas-phase structures,<sup>28,29</sup> and the gradient embedded genetic algorithm program (GEGA) for the global optimisation of mixed clusters formed by molecules and atoms.<sup>30,31</sup> Very recently the surface BCGA (S-BCGA)<sup>32</sup> and the first principles based GA of Vilhelmsen and Hammer<sup>33</sup> for the global optimisation of supported clusters have been reported. Also very recently the perturbation theory re-assignment extended GA for mixed-metallic clusters has proven to be very useful.<sup>34</sup>

The traditional generation based BCGA program is a sequential code where local optimisations of individuals are not independent from one-another. In fact, a limitation on treatable cluster sizes or rather the level of computational sophistication arises due to the sequentially performed geometry optimisations acting as a bottleneck.<sup>35</sup> Newly created individuals of a given population are geometrically relaxed with respect to their total energy. The best population members, with respect to their fitness (determined by a fitness function which depends on the total energy), are then selected for mating and mutation in order to create novel structures and to form the next generation. This cycle is then repeated until the energy of the lowest-lying isomers changes by less than a specified threshold within a certain number of generations. Thus, if more than the optimum number of

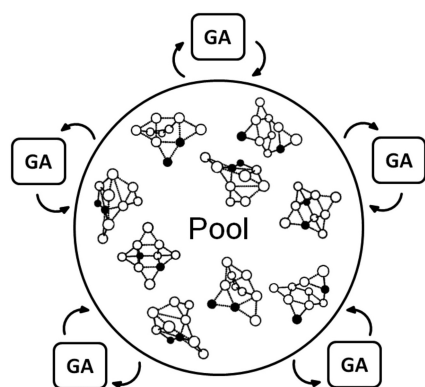


Fig. 1 Scheme of a global database (containing structural information) organizing slaves which independently apply genetic operators to the  $n$  individuals of the database. The population is held by a master acting as a pool of constant size.

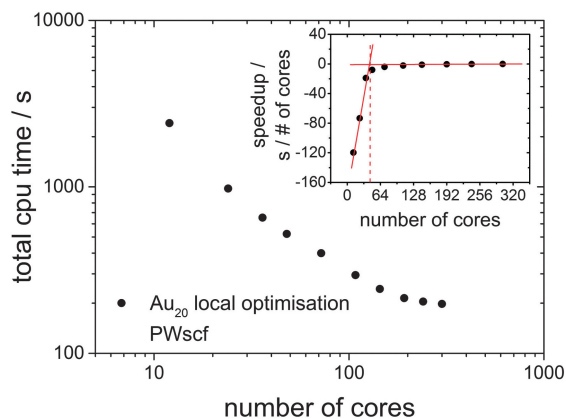


Fig. 2 Logarithmic benchmark plot of a local relaxation for the  $T_d$  isomer of  $Au_{20}$  starting from a random atom displaced version of the already optimised structure at the PBE/PWscf level of theory. It is shown, that the optimum number of processors is below 100 cores in this case as using a larger number of cores would not scale efficiently. The inset shows the derivative of the total CPU time versus the number of processors. The optimal number of processors for the global optimisation is in the range 36–64.

processors is used in a first principles based global optimisation, the overall CPU time plateaus and the cores are used inefficiently due to the imperfect parallelisation of the local optimisations. In order to improve the efficiency of this approach, the goal must be to enable the independent relaxation of several geometries at the same time as schematically shown in Fig. 1, where several GA processes simultaneously optimise geometries managed by a global database (pool). This, however, cannot be implemented efficiently within the generation-based BCGA program.

Since the DFT-BCGA code employed here makes use of a plane-wave self-consistent field (PWscf) pseudopotential approach, a benchmark calculation of a geometry optimisation for the predicted GM structure of  $Au_{20}$  ( $T_d$  symmetry)<sup>36–38</sup> has been performed in order to demonstrate the importance of an improved GA parallelisation to counter the imperfect DFT parallelisation. The total CPU time in these minimisations, starting from a random atom displaced version of the already optimised structure is shown in Fig. 2. The  $Au_{20}$  cluster was chosen for the benchmark calculations since, especially for such a large system, local optimisations lead to a slowdown in the global optimisation. The corresponding benchmark calculations indicate that the optimum number of processors should be below 100 cores (the best price-performance ratio should be for 36–64, as shown in the inset of Fig. 2) since a larger number of cores would not speed up the calculations efficiently. The total CPU time can be reduced by one order of magnitude going from 10 cores to 100 but does not improve significantly when using up to 300 cores. Benchmark calculations for a local optimisation of the  $Au_{10}$  cluster show the same tendency, with lower absolute CPU time, and are therefore not shown here. This indicates the importance of developing a parallelised GA



code which uses several GA subprocesses performing local minimisations on an efficient and ideal number of processors (48 cores in this case) at the same time, managed by a global database (see Fig. 1).

In this work, we present a significantly improved GA implementation which incorporates the BCGA and eliminates serial bottlenecks by replacing the generation based GA approach by a flexible pool model,<sup>35</sup> here denoted as pool-BCGA. Within this pool strategy individual subprocesses share the entire work leading to a parallelisation of the algorithm. This procedure allows several geometry optimisations to be run at the same time. The gain in speed is obvious as local optimisations are the bottlenecks in a global optimisation, especially when using *ab initio* methods in local relaxations. In principle, one could also think about running parallel geometry optimisation tasks in the generation based BCGA. But, several ongoing optimisations would have different time demands and therefore each generation would have to wait for the slowest population members leading to processor idle times.

The development of parallel GA implementations has previously been reported for both atomic and molecular clusters,<sup>27,33,35,40,41</sup> Global geometry optimisation at the DFT<sup>42</sup> or *ab initio*<sup>43</sup> level is generally found to be very expensive and not suitable for larger clusters, for which global optimisation at a lower level of theory would be appropriate. This leads to the commonly found two-stage procedure of performing the global search at *e.g.* the force-field or semi-empirical level, followed by a DFT or *ab initio* refinement of the best candidates.<sup>44</sup> In the DFT-BCGA code used in this work, the global optimisation is performed at the relatively cheap pseudopotential PWscf level, which enables larger systems to be treated at the DFT level, while the best candidates can still be refined using a higher level of theory. However, the direct GA method is easily implemented with higher level approaches such as MP2 and CC calculations. The flexible concept replaces the generation based algorithm by using a global database consisting of geometric and energetic information about a specified number of individuals. Several independent subprocesses make use of this database by applying mating and mutation operators to the pool members and form new individuals. These new individuals compete with current members of the pool and are immediately added to the pool if they are lower in energy.

We first test the method for the global optimisation of the Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub> cluster, using the Gupta potential, for an extensive statistical analysis of the new implementation. The 20-atom cluster is also interesting from a catalytic point of view,<sup>45</sup> and offers an ideal test system, especially due to the large number of homotops  $N = (N_{\text{Au}} + N_{\text{Pd}})!/N_{\text{Au}}!N_{\text{Pd}}! \approx 185\,000$  for a given geometry.<sup>8</sup> The resulting knowledge from these investigations, in terms of mating and mutation, is further used for the DFT based global optimisation of the Au<sub>10</sub> cluster. It represents a suitable test system for the DFT case in order to compare the efficiency of both implementations, as it has been well studied in the past.<sup>38,46,47</sup> Finally, the parallelisation of the code is tested by carrying out the global optimisation of Au<sub>20</sub> at the DFT level, a system previously well studied experimentally<sup>36,37</sup> while geometries have been found by genetic algorithms<sup>38,48</sup> and the basin-hopping approach<sup>39</sup> based on DFT.

## 2 Methodology

### 2.1 Computational details

In the benchmark calculations, employing the Gupta empirical potential in geometry optimisation steps, many-body scaling parameters are chosen according to values for Au–Pd nanoclusters with 34-/38-atoms<sup>49</sup> and 98-atoms<sup>13</sup> from the literature.

In the DFT calculations, the Perdew–Berke–Ernzerhof (PBE) xc functional,<sup>50</sup> and ultrasoft pseudopotentials of the Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos type,<sup>51</sup> with nonlinear core corrections are employed. For the calculation of electronic energies, a kinetic energy cutoff of 40 Ry and an electronic self consistency criterion of  $10^{-5}$  eV are used. The efficiency of electronic convergence for metallic states is improved using the Methfessel–Paxton smearing scheme.<sup>52</sup> Local relaxations are performed with total energy and force convergence threshold values of  $10^{-3}$  eV and  $10^{-2}$  eV Å<sup>-1</sup>, respectively. All DFT calculations are performed within the Quantum Espresso (QE) package.<sup>53</sup>

### 2.2 Pool-BCGA

To make use of the flexible parallelisation possibilities associated with a pool configuration, the application of mating and mutation operators to given geometries and their local optimisation and fitness assignment is managed by independently working pool-BCGA subprocesses synchronizing with a global database. As well as handling the atom coordinates and total energy of all structures currently in the pool, the global database is also needed to coordinate the individual subprocesses during runtime. The general workflow of the pool strategy is depicted in Fig. 3. The first step (“initial-mode”) consists of constructing an initial pool of individuals by

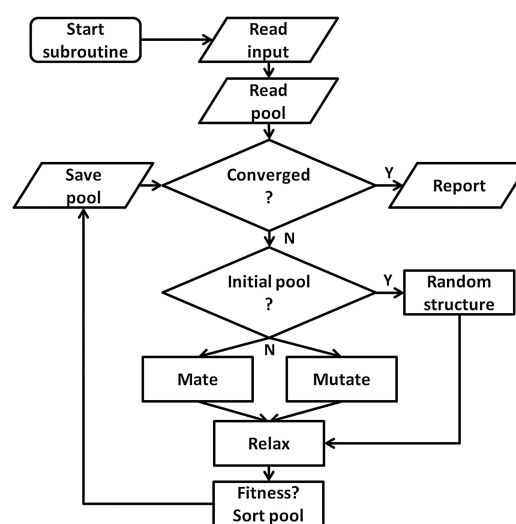


Fig. 3 The genetic operators are applied by the subprocesses on the members of this pool. The flowchart shows how a single pool subprocess works independently from other instances, while all subprocesses communicate with the global database.

generating random structures within a spherical or cubic simulation cell, which is set to be larger than the dimensions of the random cluster. This continues until the desired pool size is reached followed by the second step ("pool-mode"). In the pool-mode, mating and mutation operators are employed on clusters chosen according to either a roulette selection condition, where a random selection is weighted by the assigned fitness, or a tournament selection, and adopt the Deaven–Ho crossover method using a cut and splice crossover operator.<sup>25</sup> Random rotations are performed on parent clusters which are then cut horizontally about one (1-point) or two (2-point) positions parallel to the *xy* plane. Complementary fragments are then spliced together. For 1-point crossover, the cutting plane can be chosen at random or weighted according to the relative fitnesses of the two parents, while in the 2-point case the cutting planes are chosen at random.

In contrast to the default settings of the generation based GA, where the number of offspring grows with an increasing mutation rate, in a pool-GA calculation mutation and mating are performed with a certain probability as the pool size is kept fixed. This must be taken into account when setting the parameters in a typical pool-GA run. The offspring structures compete with the structures present in the pool according to their total energy after their local optimisation. Offspring with a better fitness (lower total energy) replace higher lying pool members. After checking for repeated optimised structures using a moments of inertia selection routine, the pool is sorted by ascending total energy. Finally, convergence is achieved when the minimum energy in the pool changes by less than a pre-defined energy difference (typically  $10^{-3}$  eV) within a specified total number of optimised geometries. This ensures an elitist behaviour of the GA in combination with good diversity in the pool. If convergence is not reached, the subprocesses start a new cycle, repeating the steps described above.

When executing the pool-GA, general runtime configuration settings are read from input files before the GA initially synchronises with the global database. The GA then enters the pool convergence loop. If the convergence criterion is not reached, the GA continues with a check for the current mode ("initial-" or "pool-mode"). As mentioned above, initial-mode means that new structures are created by randomly choosing atom coordinates inside the simulation cell while the pool-mode uses either mating or mutation operators in order to form new individuals. The new structures are then locally optimised by either passing the atom coordinates to an external *ab initio* quantum chemistry program (*e.g.* QE<sup>53</sup> or NWChem<sup>54</sup>) or one of the empirical potentials (*e.g.* Gupta) embedded in the code. This pool-based approach allows the code to be easily restarted if it runs out of CPU time. The user is left free to restart as many subprocesses as preferred, depending on the available computational resources. However, aborted local optimisations are not restarted. Instead, new subprocesses are initiated, starting with new geometries which are generated from the current pool configuration by the evolutionary principles mentioned above.

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Assessment with the Gupta potential: Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub>

Here the a single pool-GA subprocess and the previous generation based GA are applied to the global optimisation of the Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub> cluster using the Gupta potential. This procedure serves as a test of the implementation before the GA is extended to the DFT-based version. Using a less expensive calculation also allows the parameter space for using the pool-GA to be classified and to show the equivalence of both implementations. However, only the parameters in which the two implementations differ substantially are tested here. For a detailed description of the BCGA code in general its functionality and settings, the reader is directed to the literature.<sup>9</sup>

Fig. 4 compares the pool-GA, for different pool sizes, to a random structure search. The same mutation rate is used in all calculations, with an atom exchange mutation rate of 0.5 because of homotops, beside the cluster replacement mutation adding new random structures. By applying the atom exchange mutation operator to the replacement mutation, the GA becomes considerably more efficient.<sup>17,55</sup> The solid lines represent averaged evolutionary progress plots from 1000 GA runs for each case. Evolutionary progress plots describe the evolution of the globally lowest-lying structure with the number of generations or optimised structures, respectively. The runs are averaged in order to test reproducibility and permit a meaningful statistical statement. Increasing the population size tends to reduce the efficiency of finding the GM. This is due to the increasing number of individuals in the pool and taking into consideration the same roulette selection scheme and parameters used in all calculations, a higher probability for selecting bad parents is to be expected when the pool size is increased. The optimum population size should be large

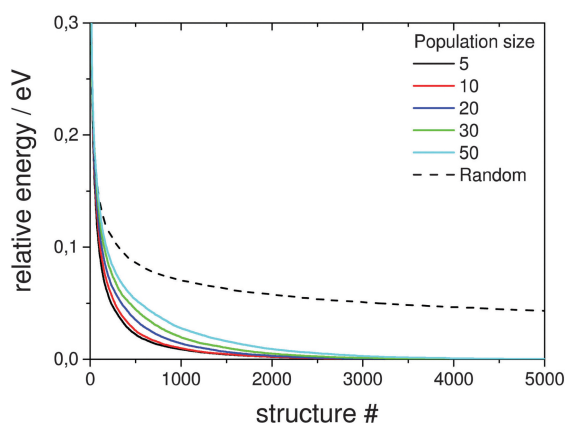


Fig. 4 Comparison of averaged evolutionary progress plots for different population sizes for a single pool-GA subprocess. A constant mutation rate of 0.2 with an atom exchange rate of 0.5 is employed. Each solid line represents the evolution of the global energetically lowest-lying structure versus the number of optimised structures averaged over 1000 GA runs to demonstrate reproducibility. The implementation is also compared to a random structure search as internal standard for probing the general efficiency and comparability.

enough to accommodate a high structural diversity, but small enough to remain largely elitist. A comparison to the generation-based GA, in the same way as mentioned above, shows the same behaviour and is therefore not depicted here. The random structure search, which in both cases acts as an internal standard, illustrates the high efficiency of both GA implementations in general and shows that a single pool-GA subprocess has a comparable efficiency to the generation-based GA. The pool-GA and the generation based approach compare well, as shown in Fig. 5, where both implementations are compared to a random structure search. Typically, the random search is not able to find the GM. Fig. 6 shows lognormal fits to probability densities of finding the GM after a certain number of optimised structures within the 1000 GA runs for several pool sizes. An additional plot, embedded in this figure, describes the linear scale up of the maximum number of optimisations needed *versus* the pool size. The good comparability of both GA approaches makes the pool-BCGA implementation a powerful tool for the prediction of cluster structures since many subprocesses can be run at the same time, while the convergence of the pool, using a single subprocess, compares well to the generation based code. This allows a much higher efficiency through communication of several subprocesses *via* the global database.

In order to test how the mutation rate influences both a single pool-GA subprocess and the generation based code, Fig. 7 shows averaged evolutionary progress plots where both GAs are compared for different mutation rates while using a population size of 10. The general trend is that mutation reduces the efficiency of finding the GM structure which means that mutation on average produces higher lying structures. While the pool-GA, shown in Fig. 7(a) rapidly loses efficiency with increasing mutation rate, the generational GA (Fig. 7(b)) is less influenced, which initially might appear as an unexpected result. It becomes clearer, however, if one considers, that in the pool implementation the population size is kept fixed. In the traditional BCGA the number of offspring

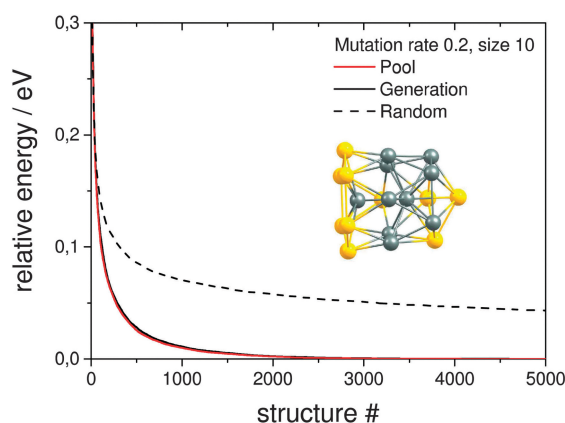


Fig. 5 Comparison of averaged evolutionary progress plots for the generation based GA and the single pool-GA for a population size of 10 using a mutation rate of 0.2 and an exchange rate of 0.5. Also included is the result of a random structure search. The GM structure of the  $\text{Au}_{10}\text{Pd}_{10}$  cluster at the Gupta potential level is embedded.

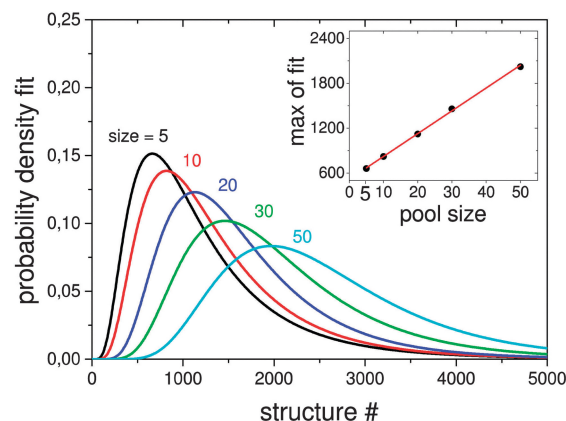


Fig. 6 Lognormal fits to probability densities of finding the GM in 1000 GA runs depending on the population size. The number of optimisations needed to find the GM scales linearly with the size as can be seen in the inset.

is, by default, 0.8 times the generation size. The mutation rate is then multiplied by the sum of the generation size and the number of offspring. For a population size of 10 and a mutation rate of 0.2, this means 8 offspring are generated from mating and 3.6 mutants on average since  $(10 + 8) \times 0.2 = 3.6$ . For the pool-GA, therefore, the efficiency seems to be lowered with increasing mutation rate due to the reduced mating rate which makes the implementation less elitist. However, the structural diversity in a given population can be increased by using a low mutation rate and, therefore, it should not be completely neglected. Again lognormal fits to probability densities of finding the GM after a certain number of optimised structures within 1000 GA runs, depending on the mutation rate, are shown in Fig. 8. The plot embedded in this figure shows an exponential scale up of the maximum number of optimisations needed *versus* the mutation rate. The probability densities for mutation rates larger than 0.8 could not be well fitted due to the very small efficiency of finding the GM.

### 3.2 Assessment with plane wave DFT

**3.2.1  $\text{Au}_{10}$ .** Since the systematic global optimisation of neutral  $\text{Au}_n$  ( $n = 2-20$ ) cluster structures has been reported previously using GAs coupled with DFT,<sup>38,48</sup> we employ this system in order to test the efficiency of the DFT based pool-GA. First, global optimisation is performed for the  $\text{Au}_{10}$  cluster using the sequential generation based DFT-BCGA program with a mutation rate of 0.1 and a population size of 10. The pool-GA is further used to perform a global optimisation of the same cluster with a pool size of 10 and a mutation rate of 0.1 in order to test whether both implementations find the GM and the same local minima. Additionally, the total number of optimised structures is compared for both cases in order to explicitly prove the parallelisation efficiency for a given example. The benchmark calculations illustrated in Fig. 9 show the total number of optimised structures for a limit of 12 hours walltime for up to 5 pool subprocesses each ideally running on 48 processors, showing

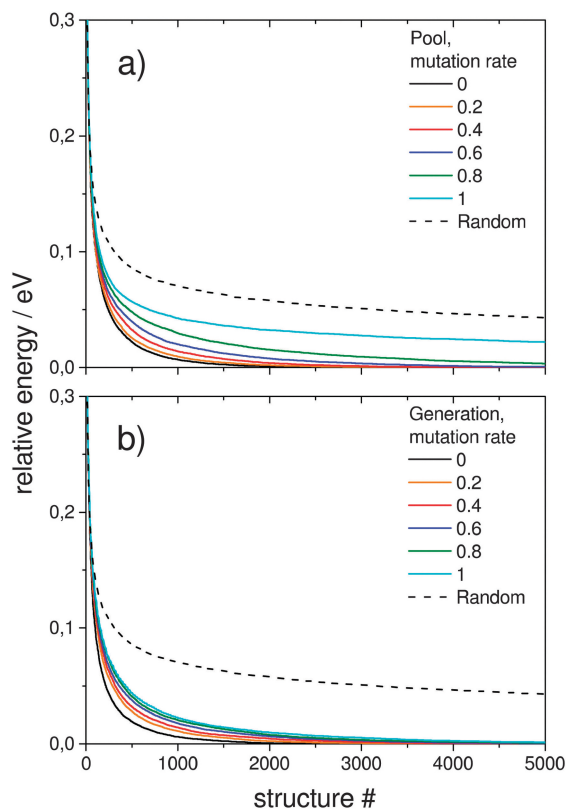


Fig. 7 Influence of the mutation rate on the averaged evolutionary progress plots averaged over 1000 GA runs for of (a) a single pool-GA subprocess and (b) the generation based GA for a constant size of 10 compared to a random structure search as an internal standard. Mutation reduces the efficiency of finding the GM.

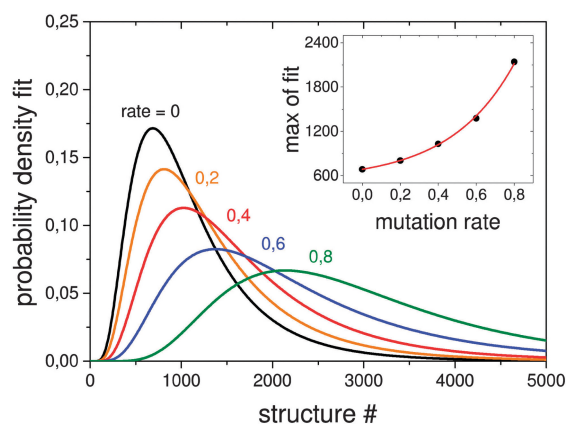


Fig. 8 Lognormal fits to probability densities of finding the GM in 1000 GA runs depending on the mutation rate. The number of optimisations needed to find the GM scales exponentially with the mutation rate as can be seen in the inset. The probability density for higher mutation rates or a random structure search cannot be well fitted due to the very small efficiency of finding the GM.

the best price-performance ratio in local relaxations (see Fig. 2). The generation based GA is also compared running on up to 240 cores, which is the same amount as in the calculations using 5 pool subprocesses. It is clear that the sequential GA plateaus when using a large number of cores due to the imperfect DFT parallelisation, while a linear scale-up in the pool-GA case is evident, when using an optimum number of cores.

The resulting structures below 0.4 eV from the predicted GM, as obtained at the pwSCF/PBE level of theory, are shown in Fig. 10. Both implementations are able to find identical local minima when optimising a comparable number of structures. The evolutionary progress plot (Fig. 11) shows an example for the pool-GA case, where the GM is found after the optimisation of about 50 structures. This number, however, varies from run to run due to the stochastic nature of the GA, which originates from constructing the initial population by producing random structures. In any case, it shows how the current best (lowest energy) solution evolves towards the planar GM isomer **10-a** with  $D_{2h}$  symmetry.

The potential lowest energy isomers below 0.4 eV, as obtained at this level of theory, including the planar GM isomer **10-a** are in agreement with the previous findings of Götze *et al.*<sup>47</sup> However, the trigonal prism with both triangular faces and two rectangular faces capped, suggested by Choi *et al.*,<sup>56</sup> has been found to lie high in energy at this level of theory, as well as all other isomers found in these previous studies. A new planar isomer **10-g**, which has been described for the  $\text{Au}_{10}^-$  cluster,<sup>57</sup> and a 3D structure **10-e** were also found to lie below 0.4 eV. Nevertheless, it should be mentioned that the relative energies obtained at this level of theory, using loose convergence criteria, should always be treated with care. A reminimisation of the

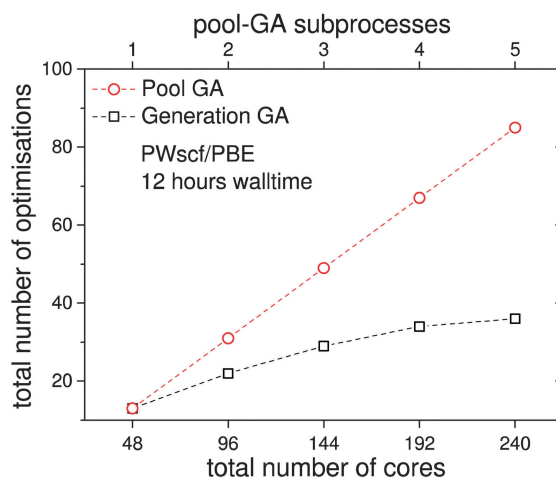


Fig. 9 Comparison of the total number of geometry optimisations from the pool-GA, with up to five subprocesses each running on 48 cores, to the generation based approach as obtained in 12 hours. A linear scale-up of the total number of optimisations is observed when several parallel working subprocesses are used on an optimum number of cores. The top horizontal axis, showing the number of subprocesses, only corresponds to the pool calculations.

PCCP

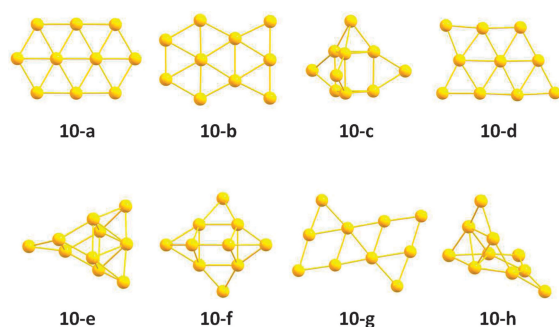


Fig. 10 Structures of  $\text{Au}_{10}$  below 0.4 eV from the predicted GM (**10-a**) as obtained from the DFT-based pool-GA global optimisation approach. The nomenclature of the individual isomers is sorted by increasing energy at the pwSCF/PBE level of theory.

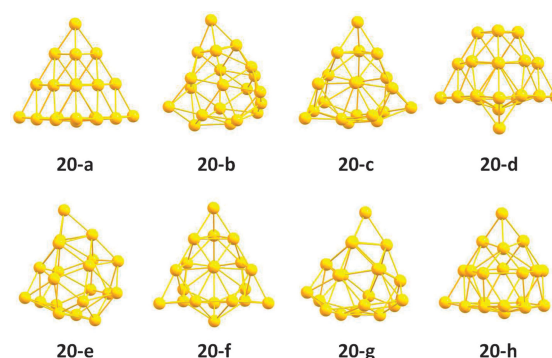


Fig. 12 Structures of  $\text{Au}_{20}$  below 0.5 eV from the predicted GM **20-a** as obtained from the generation based DFT-BCGA global optimisation approach. The nomenclature of the individual isomers is guided by the energy order at the pwSCF/PBE level of theory.

structures at a higher level of theory or the use of tighter convergence conditions can unpredictably change the energetic ordering, although **10-a** is expected to remain the GM.

The PES can be described by a sequence of local minima interconnected by transition states where monotonic sequences form funnels.<sup>58</sup> A given topology, once in a funnel, must eventually overcome several energy barriers in order to reach the GM or another specific local minimum as the PES is explored. This means that a given local optimisation within a GA optimisation task could potentially relax into a so-called metabasin with small geometrical deviation from the minimum. Therefore energetic discrepancies should not only be discussed as depending on the xc functional and pseudopotentials used, but should also be attributed to the cases where local optimisations end in metabasins near a local minimum, leading to an apparently wrong energy ordering.

However, this should not be interpreted as a problem. Genetic algorithms used in this manner can be thought of as a coarse grain filter. The idea is to reduce a large configuration space to a manageable size. The reduced configurational space

then opens up the possibility of a more detailed description of only a few isomers at a higher level of theoretical complexity, often required for the description of binary clusters in combination with experiments.

**3.2.2 Au<sub>20</sub>.** The ability of the pool-GA to scale linearly with the number of processors is shown in Fig. 9. This allows the global optimisation of cluster structures, directly at the pwSCF/PBE level, for clusters larger than previously possible with the sequential GA in a reasonable time. The pool-GA is used to perform a global optimisation on the  $\text{Au}_{20}$  cluster. Calculations were performed with a pool size of 10 and a mutation rate of 0.1. The tetrahedral structure ( $T_d$ ) of  $\text{Au}_{20}$  is well known and has been shown previously by both theory,<sup>38,39,48</sup> and experiment.<sup>36,37</sup>

The structures of the putative pool-GA GM and minima lying below 0.5 eV are shown in Fig. 12. The pool-GA successfully finds the tetrahedral structure, **20-a**, as the GM. The tetrahedron is first found after the optimisation of only 56 structures. There is a large gap between the GM and the next lowest-lying structure, a distorted geometry with  $C_1$  symmetry. Structures similar to **20-b** are seen in minima **20-e** and **20-g**, while structures **20-c**, **20-f** and **20-h** are  $C_1$  geometries based on more subtle distortions of the tetrahedron.

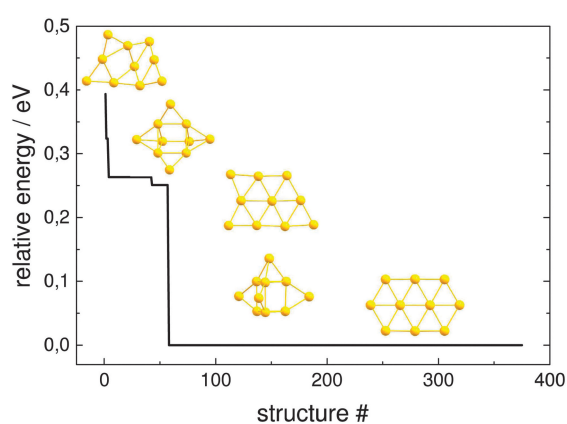


Fig. 11 Evolution of the globally lowest-lying isomer for  $\text{Au}_{10}$  with the number of optimised structures within a pool-GA run, relative to the energy  $E_0$  of the GM isomer **10-a**. Each step represents a new global minimum depicted here within the pool-GA run.

## 4 Conclusions

We have demonstrated the efficiency of the new pool-based parallel implementation of the BCGA. The new implementation leads to a greater efficiency for the global optimisation of monoatomic or binary clusters. The change in implementation makes the approach efficient for an arbitrary numbers of parallel processes, as shown by the benchmark calculations. In addition, the pool-BCGA can also adapt to the given utilisation of a given high-performance computer, as it supports different numbers of processors in order to achieve maximum efficiency. Since processor speed is generally starting to plateau, it will be more and more appropriate to develop better parallel algorithms suitable for future computer architectures. The pool-BCGA is a

good example of how this can be done efficiently. Additionally, the use of distributed computing architectures (e.g. BOINC) would be now enabled where server could potentially manage the pool while optimisations can be run on an arbitrary number of clients. Since the amount of data transferred between server and clients is small, bandwidth requirements would be minimal.

By replacing the sequential working generation concept, serial bottlenecks are eliminated. A typical pool calculation can be started as a job array of several pool-GA subprocesses enabling the treatment of larger cluster sizes than previously studied or even opens up the possibility of using a higher level of theory. Alternatively, one can think about using wavefunction based methods in geometry relaxations for the global optimisation of small cluster systems as implemented in program packages such as CFOUR,<sup>59</sup> or NWChem v6.3,<sup>54</sup> which enable geometry optimisations based on coupled cluster methods. Such a pool implementation would emerge as the method of choice, especially in this sophisticated task of performing global optimisation using multi-electron wavefunctions to account for electron correlation with higher accuracy.

Also the very recently developed S-BCGA could be improved by using the flexible pool concept, which would allow the study of more complicated supported clusters, such as larger clusters and nanoalloys, and permit calculations at a higher level of theory.

A comparison of the results obtained by the generation- and pool-based BCGA show that the pool-GA is finally able to find all isomers predicted by the generation based implementation while both GAs give results in good agreement with existing global optimisation calculations reported in the literature.

## Acknowledgements

The calculations reported here have been performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham BlueBEAR facility (ref. 60); the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC grant EP/K000128/1 (R. L. J.); and *via* our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium funded under EPSRC grant EP/F067496 (R. L. J.). A. S. and R. S. acknowledge financial support by the DFG (grant SCHA 885/10-2) and the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. We are thankful to group members and collaborators, past and present, for their contributions to this research, particularly in the area of global optimisation. In terms of the development and testing of the DFT based BCGA code, special thanks are extended to Christopher Heard (Chalmers University, Gothenburg) and Sven Heiles (Justus-Liebig-Universität, Gießen).

## References

- W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611–676.
- F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **48**, 22–33.
- A. P. Sutton and J. Chen, *Philos. Mag. Lett.*, 1990, **61**, 139–146.
- J. N. Murrell and R. E. Mottram, *Mol. Phys.*, 1990, **69**, 571–585.
- R. Ferrando, J. Jellinek and R. L. Johnston, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 845–910.
- J. Jellinek and E. B. Krissinel, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **4**, 283–292.
- R. Ferrando, A. Fortunelli and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 640–649.
- J. Jellinek and E. B. Krissinel, *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, Springer, Berlin, 1999, p. 277.
- R. L. Johnston, *Dalton Trans.*, 2003, 4193–4207.
- S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2012, **4**, 1109–1115.
- S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–7764.
- D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 186101.
- A. Bruma, R. Ismail, L. O. Paz-Borbón, H. Arslan, G. Barcaro, A. Fortunelli, Z. Y. Li and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2013, **5**, 646–652.
- G. Kwon, G. A. Ferguson, C. J. Heard, E. C. Tyo, C. Yin, J. DeBartolo, S. Seifert, R. E. Winans, A. J. Kropf, J. Greeley, R. L. Johnston, L. A. Curtiss, M. J. Pellin and S. Vajda, *ACS Nano*, 2013, **7**, 5808–5817.
- A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054312.
- D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164313.
- S. Heiles and R. L. Johnston, *Int. J. Quantum Chem.*, 2013, **113**, 2091–2109.
- G. Rossi and R. Ferrando, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 084208.
- B. Hartke, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 9973–9976.
- Y. Xiao and D. E. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, 1993, **215**, 17–24.
- B. Hartke, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **258**, 144–148.
- B. Hartke, H.-J. Flad and D. Michael, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5121–5129.
- B. Hartke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 275–284.
- Y. Zeiri, *Phys. Rev. E*, 1995, **51**, 2769.
- D. M. Deaven and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**, 288–291.
- D. J. Wales and J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 5111–5116.
- J. M. Dieterich and B. Hartke, *Mol. Phys.*, 2010, **108**, 279–291.
- M. Sierka, *Prog. Surf. Sci.*, 2010, **85**, 398–434.
- K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, M. Haertelt, A. Fielicke and G. Meijer, *Angew. Chem.*, 2011, **50**, 1716–1719.
- A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, Y.-J. Fu, X. Yang, X.-B. Wang and L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 5709–5718.
- A. N. Alexandrova and A. I. Boldyrev, *J. Chem. Theory Comput.*, 2005, **1**, 566–580.
- C. J. Heard, S. Heiles, S. Vajda and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2014, 54–57.
- L. B. Vilhelmsen and B. Hammer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 044711.

- 34 F. Weigend, *J. Chem. Phys.*, 2014, **141**, 134103.
- 35 B. Bandow and B. Hartke, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 5809–5822.
- 36 J. Li, X. Li, H.-J. Zhai and L.-S. Wang, *Science*, 2003, **299**, 864–867.
- 37 P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer and A. Fielicke, *Science*, 2008, **321**, 674–676.
- 38 B. Assadollahzadeh and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.*, 2009, **131**, 064306.
- 39 E. Aprá, R. Ferrando and A. Fortunelli, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 205414.
- 40 Y. Ge and J. D. Head, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**, 107–112.
- 41 E. Cantu-Paz, *Efficient and Accurate Parallel Genetic Algorithms*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.
- 42 A. N. Alexandrova, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 12591–12599.
- 43 K. Doll, J. C. Schön and M. Jansen, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 024107.
- 44 B. Hartke, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2011, **1**, 879–887.
- 45 M. Chen, D. Kumar, C.-W. Yi and D. W. Goodman, *Science*, 2005, **310**, 291–293.
- 46 A. V. Walker, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 094310.
- 47 D. A. Götz, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1–7.
- 48 J. Wang, G. Wang and J. Zhao, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 035418.
- 49 R. Ismail and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 8607–8619.
- 50 J. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 51 A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 1227–1230.
- 52 M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 3616–3621.
- 53 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.
- 54 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.
- 55 S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston and C. Roberts, *J. Chem. Phys.*, 2002, **116**, 1536–1550.
- 56 Y. C. Choi, W. Y. Kim, H. M. Lee and K. S. Kim, *J. Chem. Theory Comput.*, 2009, **5**, 1216–1223.
- 57 F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 6982–6990.
- 58 R. E. Kunz and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 1904–1912.
- 59 M. E. Harding, T. Metzroth and J. Gauss, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 64–74.
- 60 See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the BlueBEAR HPC facility.







## Communication: Global minimum search of $\text{Ag}_{10}^+$ with molecular beam optical spectroscopy

A. Shayeghi,<sup>1,a)</sup> R. L. Johnston,<sup>2</sup> and R. Schäfer<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>2</sup>School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, United Kingdom

(Received 17 September 2014; accepted 24 October 2014; published online 13 November 2014)

The present study is focused on the optical properties of the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}4.4$  eV. Absorption spectra are recorded by longitudinal molecular beam depletion spectroscopy and compared to optical response calculations using time-dependent density functional theory. Several cluster isomers obtained by the new pool-based parallel implementation of the Birmingham Cluster Genetic Algorithm, coupled with density functional theory, are used in excited state calculations. The experimental observations, together with additional simulations of ion mobilities for the several geometries found within this work using different models, clearly identify the ground state isomer of  $\text{Ag}_{10}^+$  to be composed of two orthogonal interpenetrating pentagonal bipyramids, having overall  $D_{2d}$  symmetry. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4901109>]

The transition metal silver has the particular property of a filled  $d$ -shell causing its chemistry to be mainly dominated by the  $s$ -valence electron. As the most “alkali-like” group-11 element, it has been well studied in a number of theoretical investigations,<sup>1–3</sup> especially due to the strong surface plasmon absorption in the visible regime observed in silver clusters and nanoparticles.<sup>4–9,52</sup> In order to understand the size-dependent physical and chemical properties of such nano-sized silver particles, small clusters consisting of only a few atoms are ideal model systems.<sup>10–13</sup> The relatively large  $s$ - $d$  separation means that the optical response is mainly associated with  $s$ -electrons while  $d$ -electrons are only partially involved in the excitations.<sup>14</sup> The Nilsson-Clemenger model,<sup>15</sup> taking only the  $5s$ -electrons into account, leads to absorption spectra in good qualitative agreement with experiments.<sup>16</sup> Further, it has been shown that the jellium model is valid at high temperatures, whereas a molecular picture is more appropriate at low temperatures.<sup>17</sup> However, especially at small sizes, a quantum chemical treatment becomes important since the electronic structure of the sub-nanometer particles becomes more discrete. In order to probe the optical response of small silver clusters, photodissociation spectroscopy<sup>18–24</sup> and rare-gas matrix spectroscopy<sup>14,16,25</sup> have been reported previously. Very recently, Ito *et al.* presented optical spectra of  $\text{Ag}_n^+$  ( $n = 8\text{--}14$ ) clusters in the range  $\hbar\omega = 3.7\text{--}4.4$  eV.<sup>26</sup> However, the absorption spectrum of  $\text{Ag}_{10}^+$ , to the best of our knowledge, has not been reported in the literature yet.

Previously, Weis *et al.* performed ion mobility measurements on  $\text{Ag}_n^+$  ( $n < 12$ ) clusters and compared their results to theoretical predictions from density functional theory (DFT), employing the BP-86 functional and Møller-Plesset (MP2) perturbation theory both with RI-J quadrature using a svp basis set augmented by additional polarization and diffuse functions.<sup>27</sup> In order to identify global minimum (GM) struc-

tures for the different investigated cluster sizes, they applied the exact hard spheres scattering (EHSS)<sup>28</sup> model to their ground state structure candidates and calculated collision cross sections in good agreement with their experimental data. However, the ion mobility does not enable a clear identification of the ground state isomer in the case of  $\text{Ag}_{10}^+$ . Photodissociation spectroscopy, combined with quantum chemical investigations, therefore is indispensable for the sake of a clear structural assignment.

In this article, we present the photodissociation spectrum of the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}4.4$  eV combined with calculations of optical spectra for several isomers in the framework of time-dependent density functional theory (TDDFT).<sup>29</sup> Initial cluster geometries are obtained by the Birmingham Cluster Genetic Algorithm (BCGA),<sup>30</sup> coupled with DFT (GADFT),<sup>31</sup> in a recently developed parallel pool modification.<sup>32</sup> The long-range corrected (LC) exchange correlation (xc) functional, LC- $\omega$ PBEh,<sup>33</sup> is used throughout our whole analysis. It has been shown to perform well for the calculation of ground and excited state properties of gold,<sup>24,34</sup> silver,<sup>24</sup> and mixed silver gold clusters,<sup>35</sup> where it leads to the reliable prediction of optical absorption spectra.

The experimental setup is described in detail elsewhere.<sup>24</sup> Briefly, cluster cations are produced by pulsed laser vaporization and separated with time-of-flight mass spectrometry. The optical response is probed by longitudinal photodissociation spectroscopy with a tunable ns-laser pulse from an optic parametric oscillator, pumped by the third harmonic of an Nd:YAG laser. Spectra are recorded by monitoring the ion signal depletion upon photon absorption using the Lambert-Beer law and assuming perfect overlap between the dissociation laser and molecular beam.

In the search of the decamer cation configuration space, the pool-BCGA uses the plane-wave self consistent field code within the Quantum Espresso<sup>36</sup> package in local optimizations, where 11 electrons for each Ag atom are

<sup>a)</sup> Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

treated explicitly and the remaining 36 core electrons are captured by ultrasoft Rabe-Rappe-Kaxiras-Joannopoulos pseudopotentials,<sup>38</sup> employing the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>39</sup> xc functional. Local optimization is performed with an electronic self consistency criterion of  $10^{-5}$  eV, and total energy and force convergence threshold values of  $10^{-3}$  eV and  $10^{-2}$  eV/Å, respectively. The lowest lying putative GM candidates are subsequently locally optimized using NWChem v6.3,<sup>40</sup> employing an extensive 19-electron def2-tzvp basis set and the corresponding effective core potential (def2-ecp) of Weigend and Ahlrichs.<sup>41</sup> The long-range corrected xc functional LC- $\omega$ PBEh<sup>33</sup> is used in order to accurately recover the asymptotic behaviour of the exchange correlation potential, since this has proven to reliably reproduce vertical electronic excitation spectra.<sup>4,6,8,24,33,34</sup> The theoretical description of optical properties of clusters based on TDDFT calculations is easily applicable and widely used, in particular due to the low computational costs associated with the single-reference character.<sup>42</sup> In minimizations the BP-86<sup>43,44</sup> and M06-L<sup>45</sup> functionals are also studied for comparison purposes. The energy is calculated using a grid of high density (*xfine* integration grid, *tight* optimization criterion). The integral precision is set to  $10^{-9}$  eV while the tolerance on linear dependencies in the overlap matrix has been set to  $10^{-6}$  eV since diffuse basis sets are prone to linear dependencies. Additionally, harmonic frequency analyses are performed in order to verify whether the considered geometries are true minima on the potential energy surface.

Isomers of  $\text{Ag}_{10}^+$  lying within 0.25 eV of the lowest energy structure, sorted by increasing energy at the LC- $\omega$ PBEh/def2-tzvp level of theory, are presented in Figure 1. Beside the isomers **g** and **h** found by Weis *et al.*, the pool-BCGA finds several lower lying isomers (**a-f**). The comparison of relative energies obtained with LC- $\omega$ PBEh, BP-86, and M06-L, sorted by increasing LC- $\omega$ PBEh energy, is displayed in Figure 2. The employed functionals give the same local minima with minute distortions of bond lengths and angles and they all agree upon the  $D_{2d}$  isomer **a** as the GM. However, they differ substantially in the energetic ordering of the higher lying geometries. Isomer **h**, which was predicted to be the GM from ion mobility experiments, becomes the highest lying geometry at the LC- $\omega$ PBEh level while it is the

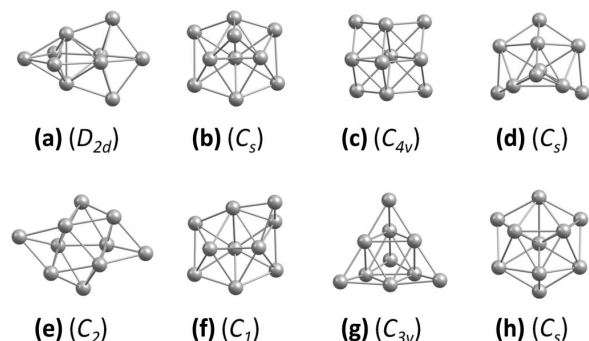


FIG. 1. Lowest lying pool-BCGA isomers of the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster (**a-h**) within 0.25 eV sorted by increasing energy at the LC- $\omega$ PBEh/def2-tzvp level of theory. Point group symmetries are given in brackets. The atomic coordinates are available in the supplementary material.<sup>37</sup>

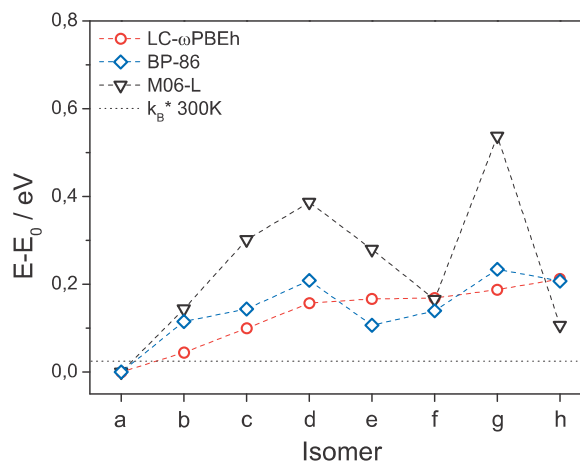


FIG. 2. Lowest lying isomers of the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-tzvp level of theory and their relative energies in eV (circles) compared to relative energies from the BP-86 (diamonds) and the M06-L (triangles) xc functional. Dashed lines connecting the data points are a guide to the eye. The horizontal (dotted) line represents the thermal energy at 300 K.

second lowest isomer from calculations with the local meta-GGA functional M06-L, recommended for transition metal systems. Thus, our calculations exclude isomer **h** as the GM but also demonstrate the strong dependence of the energetic ordering on basis set and xc functional, as can be seen at the M06-L/def2-tzvp level, where isomer **h** becomes the second lowest geometry.

For all geometries resulting from the DFT optimizations, electronic excitation spectra are calculated using spin-unrestricted TDDFT (at the LC- $\omega$ PBEh/def2-tzvp level with NWChem v6.3.<sup>40</sup>) with 50 excited state roots to be determined. The optical response calculations are compared to the experimental photodissociation spectrum in Figure 3. It is clear that only isomer **a** qualitatively reproduces the signature of the experimental spectrum, while all other isomers show features which do not match the experimental observation. The pool-BCGA results and local relaxations, as well as the measured absorption spectrum point to isomer **a** being the GM and the only species present in the molecular beam experiment.

In order to compare these results to previous ion mobility experiments, three commonly used theoretical models for calculating the collision cross section of a given ion structure have been used. The EHSS model, the trajectory method including either partial charges (CT-TR) or a uniform charge distribution (EQ-TR), and the projection approximation (PA) are used in order to elucidate the structure of  $\text{Ag}_{10}^+$ . For all structure candidates minimized with the LC- $\omega$ PBEh functional, collision cross sections are calculated within the MOBCAL code of Mesleh *et al.*,<sup>46</sup> using the same potential parameters as Weis *et al.*:  $\epsilon = 1.35$  meV,  $\sigma_{\text{AgHe}} = 3.0$  Å,  $r_{\text{HardSphere}} = 2.57$  Å for Ag-He and  $\alpha_{\text{He}} = 0.205$  Å<sup>3</sup>. For each TR simulation  $2 \times 10^6$  classical trajectories are run. The partial charges in CT-TR calculations are determined by the Löwdin method,<sup>47</sup> using the LC- $\omega$ PBEh functional. Here the smaller def2-svp basis set is used in order to counter the

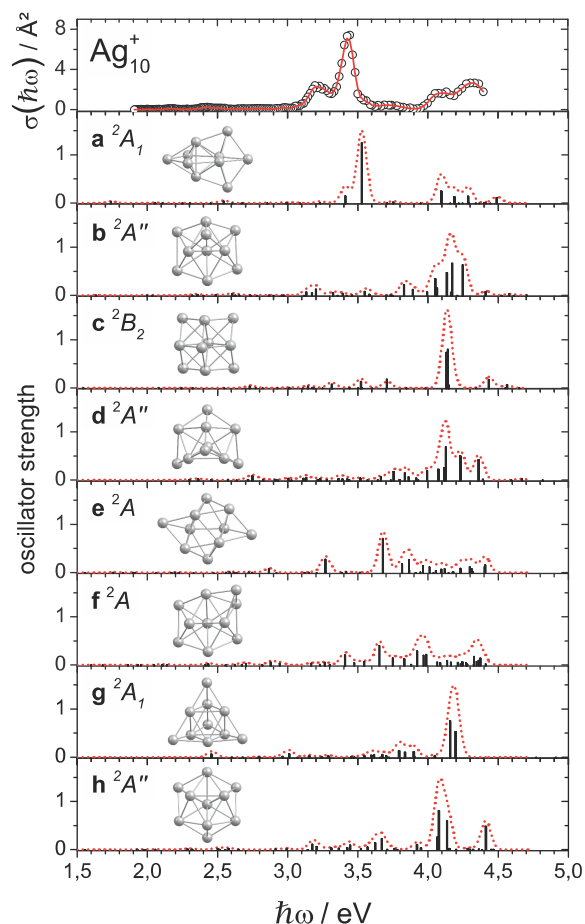


FIG. 3. Experimental  $\text{Ag}_{10}^+$  absorption cross section  $\sigma(\hbar\omega)$  data points (open circles) and a 3-pt adjacent average of these to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the lowest lying isomers relaxed at the LC- $\omega$ PBEh/def2-tzvpp level of theory. The irreducible representations of the electronic ground states are given. The calculated line spectra (vertical lines) are convoluted with Gaussian functions with a full width at half maximum of 0.1 eV (dotted lines).

common problem of population analyses, based on partitioning the wave function: to predict unphysical charges when using diffuse basis functions.<sup>48</sup> The calculated collision cross sections are shown in Figure 4. The dashed line represents the experimental value within the experimental error range of 5% (pale dotted lines). The EHSS model takes multiple collisions into account but generally overestimates collision cross sections due to neglect of dispersion and ion-induced dipole interactions between the positively charged cluster and the polarizable He atom. The PA tends to underestimate collision cross sections due to the simple projection of the possible hard sphere contact area, which is only a good approximation for convex molecules. In concave molecules multiple collisions must be considered.<sup>49</sup> The trajectory method (TR) includes attractive interactions and allows a specific charge distribution to be taken into account. Here, the comparison of CT-TR (including Löwdin charges) and the EQ-TR (uniform charge distribution) shows only small deviations. This is not

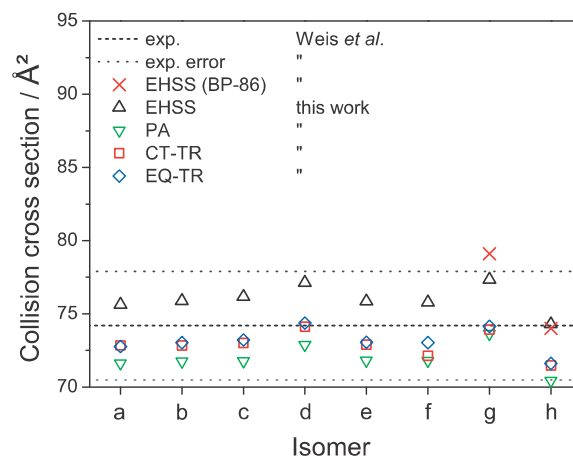


FIG. 4. Experimental collision cross section of  $\text{Ag}_{10}^+$  (dashed line) compared to calculated collision cross sections using the EHSS model for the lowest lying isomers obtained at the BP-86/aug-SVP level (crosses) with RI-J quadrature (experiments and calculations taken from Ref. 27) compared to calculated collision cross sections for cluster geometries from this work obtained with LC- $\omega$ PBEh using the EHSS model (triangles), the PA (inverse triangles), the EQ-TR (diamonds), and the CT-TR method (squares) including Löwdin partial charges.

surprising since the charge distribution becomes less relevant for larger clusters though the total charge has to be taken into account.

In general, all of the postulated isomers can fit the experimental ion mobility data as nearly all collision cross section calculations, for the different models, remain in the experimental error range. Hence, spectroscopy is necessary for the unambiguous assignment in the case of  $\text{Ag}_{10}^+$ , since the structural differences have a dominant influence on optical absorption spectra.<sup>50</sup>

In conclusion, we have strong evidence that we have identified the true GM structure of the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster from the combination of photodissociation spectra with systematic structural global optimization using genetic algorithms and spectral simulation based on LC-TDDFT calculations. We are therefore confident that the GM structure for  $\text{Ag}_{10}^+$  is composed of two interpenetrating pentagonal bipyramids, generating a structural motif with overall  $D_{2d}$  symmetry.

We acknowledge financial support by the DFG (Grant No. SCHA 885/10-2) and the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. The calculations reported here have been performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham BlueBEAR facility (Ref. 51); the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC Grant No. EP/K000128/1; and via our membership of the UK's HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/F067496), this work made use of the facilities of ARCHER, the UK's national high-performance computing service, which is provided by UoE HPCx Ltd at the University of Edinburgh, Cray Inc. and NAG Ltd, and funded by the Office of Science and Technology through EPSRC's High End Computing Programme.

- <sup>1</sup>V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron, and P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **110**, 3876 (1999).
- <sup>2</sup>J. I. Martínez and E. M. Fernández, *Eur. Phys. J. D* **52**, 199 (2009).
- <sup>3</sup>J. Loreau, H. R. Sadeghpour, and A. Dalgarno, *J. Chem. Phys.* **138**, 084301 (2013).
- <sup>4</sup>D. W. Silverstein and L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **132**, 194302 (2010).
- <sup>5</sup>M. Käll, *Nat. Mater.* **11**, 570 (2012).
- <sup>6</sup>F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A* **117**, 4267 (2013).
- <sup>7</sup>C. J. Heard and R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **116**, 21039 (2014).
- <sup>8</sup>B. Anak, M. Bencharif, and F. Rabilloud, *RSC Adv.* **4**, 13001 (2014).
- <sup>9</sup>E. B. Guidez and C. M. Aikens, *Nanoscale* **6**, 11512 (2014).
- <sup>10</sup>K. Yabana and G. Bertsch, *Phys. Rev. A* **60**, 3809 (1999).
- <sup>11</sup>V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret, and R. Mitrić, *J. Chem. Phys.* **115**, 10450 (2001).
- <sup>12</sup>J. Idrobo, S. Ögüt, and J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **72**, 085445 (2005).
- <sup>13</sup>M.-J. Huang and J. D. Watts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 6849 (2012).
- <sup>14</sup>M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoulre, F. Conus, V. Rodrigues, and C. Félix, *J. Chem. Phys.* **129**, 194108 (2008).
- <sup>15</sup>K. Clemenger, *Phys. Rev. B* **32**, 1359 (1985).
- <sup>16</sup>S. Fedrigo, W. Harbich, and J. Buttet, *Phys. Rev. B* **47**, 10706 (1993).
- <sup>17</sup>A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).
- <sup>18</sup>J. Tiggesbäumker and L. Köller, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 42 (1992).
- <sup>19</sup>J. Tiggesbäumker and L. Köller, *Phys. Rev. A* **48**, R1749 (1993).
- <sup>20</sup>B. A. Collings, I. L. Athanassenas, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 490 (1994).
- <sup>21</sup>A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda, and T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **9**, 163 (1999).
- <sup>22</sup>D. Schooss, S. Gilb, J. Kaller, M. M. Kappes, F. Furché, A. Köhn, K. May, and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **113**, 5361 (2000).
- <sup>23</sup>K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D* **63**, 183 (2011).
- <sup>24</sup>A. Shayeghi, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715 (2013).
- <sup>25</sup>W. Harbich, S. Fedrigo, and J. Buttet, *Z. Phys. D Atom. Mol. Cl.* **26**, 138 (1993).
- <sup>26</sup>T. Ito, K. Tobita, M. Arakawa, and A. Terasaki, poster presented at the 17th International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, ISSPIC XVII, Fukuoka, Japan, 2014.
- <sup>27</sup>P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, and M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 355 (2002).
- <sup>28</sup>A. Shvartsburg and M. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.* **261**, 86 (1996).
- <sup>29</sup>A. D. Laurent and D. Jacquemin, *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 2019 (2013).
- <sup>30</sup>R. L. Johnston, *Dalt. Trans.* **2003**, 4193.
- <sup>31</sup>S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer, and R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- <sup>32</sup>A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer, and R. L. Johnston, "Pool-BCGA: A parallelised generation-free genetic algorithm for the *ab-initio* global optimisation of nanoalloy clusters," *Phys. Chem. Chem. Phys.* (submitted).
- <sup>33</sup>M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **130**, 054112 (2009).
- <sup>34</sup>J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szcześniak, and G. Chalasinski, *J. Chem. Phys.* **137**, 114302 (2012).
- <sup>35</sup>A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **140**, 054312 (2014).
- <sup>36</sup>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* **21**, 395502 (2009).
- <sup>37</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4901109> for atomic coordinates of the considered isomers.
- <sup>38</sup>A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990).
- <sup>39</sup>J. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>40</sup>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, *Comp. Phys. Comm.* **181**, 1477 (2010).
- <sup>41</sup>F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- <sup>42</sup>C. M. Isborn, N. Luehr, I. S. Ufimtsev, and T. J. Martínez, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 1814 (2011).
- <sup>43</sup>J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986); see also the name correction in *Phys. Rev. B* **40**, 3399 (1989).
- <sup>44</sup>A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- <sup>45</sup>Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **125**, 194101 (2006).
- <sup>46</sup>M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082 (1996).
- <sup>47</sup>T. Kar, A. B. Sannigrahi, and D. C. Mukherjee, *Theochem* **153**, 93 (1987).
- <sup>48</sup>J. D. Thompson, J. D. Xidos, T. M. Sonbuchner, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar, *PhysChemComm* **5**, 117 (2002).
- <sup>49</sup>P. Weis, *Int. J. Mass Spectrom.* **245**, 1 (2005).
- <sup>50</sup>H.-Ch. Weissker and C. Mottet, *Phys. Rev. B* **84**, 165443 (2011).
- <sup>51</sup>See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the Blue-BEAR HPC facility.
- <sup>52</sup>H.-Ch. Weissker, R. L. Whetten, and X.-L. Lozano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12495 (2014).

# Optical absorption spectra and structures of $\text{Ag}_6^+$ and $\text{Ag}_8^+$

A. Shayeghi<sup>1,a</sup>, D.A. Götz<sup>1</sup>, R.L. Johnston<sup>2</sup>, and R. Schäfer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

<sup>2</sup> School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham B15 2TT, UK

Received 19 March 2015 / Received in final form 12 May 2015

Published online 9 June 2015 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2015

**Abstract.** This work presents optical photodissociation spectra of the  $\text{Ag}_6^+$  and the  $\text{Ag}_8^+$  clusters in the photon energy range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}4.4$  eV. Experimental spectra are interpreted by means of range separated TDDFT using the LC- $\omega$ PBEh and HSE06 functionals, where putative global minimum structures are obtained by the new pool-based Birmingham Cluster Genetic Algorithm, coupled with density functional theory. Structural assignment is facilitated by additionally taking data from previous ion mobility experiments into account. Both functionals reproduce the measured spectra very well, whereas HSE06 shows an almost quantitative agreement, questioning the importance of Hartree-Fock exchange in the long-range part of the range separated functional.

## 1 Introduction

Coinage metal clusters have attracted great attention in nanoscience over many years due to their fascinating properties [1,2]. They not only show promise for a high variety of technological applications, but also serve as excellent model systems for the development of fundamental concepts in the physics and chemistry of metal clusters. Despite their identical  $d^{10}s^1$  configuration in the atom, copper, silver and gold clusters differ significantly with respect to their structural and optical properties [3–7].

For copper clusters, a complex absorption behavior is already observed below 4 eV. While  $s \rightarrow s$ -type transitions occur mainly below 3 eV, the small separation of the  $3d$  and  $4s$  levels causes an early onset of  $d \rightarrow s$  transitions at about 3 eV [8,9]. In gold clusters the  $5d$  and  $6s$  shells are separated by only about 2 eV due to the relativistically induced hybridization. This leads to a strong influence of the  $d$  electrons on the optical properties, i.e. their absorption spectra are dominated by numerous  $d \rightarrow s$  transitions below 4 eV, whereas transitions with an initial  $s$  type state play a minor role [10,11]. Spin-orbit coupling effects further complicate the absorption spectra of small gold species, as pointed out recently [12]. In contrast to copper and gold, the  $s$  and  $d$  shells in silver are well separated by about 4 eV and it has been considered as the only “normal” coinage metal by Pyykkö [13]. Silver clusters often show only a single strong absorption at about 4 eV as observed for the alkali metals. The Nilsson-Clemenger model, which does not account for  $d$  electrons, has been applied

successfully for a qualitative description [14]. Although  $d$  electrons are less important in silver than in copper and gold, theoretical analyses at the equation-of-motion coupled cluster (EOM-CCSD) and time-dependent density functional theory (TDDFT) levels of theory revealed that the inclusion of  $d$  electrons in the correlation treatment is crucial for a quantitative interpretation of the spectra [6,15,16].

Optical absorption spectra of silver clusters have been studied for various sizes and spectral ranges in the gas phase as well as in rare gas matrices [17–20]. Terasaki et al. investigated the photofragmentation of  $\text{Ag}_4^+$  in the range 2.0–5.2 eV in detail [21]. Somewhat later, optical absorption spectra of  $\text{Ag}_4^+(\text{N}_2)_n$  clusters were reported by Schooss et al., where the nitrogen coverage appeared to have significant influence on the structural and optical properties of  $\text{Ag}_4^+$  [22]. The nonamer cation was studied by different groups [23,24], including temperature dependent cavity-ringdown spectroscopy, which indicated a blue shift of the absorption spectrum at low temperatures [25]. Very recently, the absorption spectrum of the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster has been reported, including global optimization at the DFT level and spectral calculations based on TDDFT (using the LC- $\omega$ PBEh functional in ground and excited states calculations) [26].

Structures of silver cations with less than 12 atoms have been reported by Weis et al. from ion mobility experiments in combination with DFT and second order perturbation theory [27]. However, an unambiguous structural assignment remained difficult for cluster sizes where two or more isomers exhibit cross sections within the experimental error, i.e.  $\text{Ag}_6^+$  and  $\text{Ag}_8^+$ .

<sup>a</sup> e-mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

In this article we present absorption spectra of  $\text{Ag}_6^+$  and  $\text{Ag}_8^+$  in the spectral range  $\hbar\omega = 1.9\text{--}4.4$  eV recorded by photodissociation spectroscopy. Experimental data are compared to spectra calculated by TDDFT using long-range corrected exchange correlation functionals which are well-proven for calculating excited state properties of silver clusters [28–30]. Input structures for TDDFT calculations are obtained from an unbiased Genetic Algorithm coupled with DFT [31]. This approach enables the structural assignment of the  $\text{Ag}_6^+$  and  $\text{Ag}_8^+$  isomers present in the molecular beam.

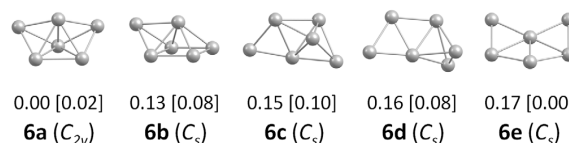
## 2 Experimental and computational details

The experimental setup has been described in detail elsewhere [30] and only a brief description is given here. Silver cluster cations are generated in a pulsed laser vaporization source at room temperature and separated by time-of-flight mass spectrometry. Optical spectra are measured by longitudinal photodissociation spectroscopy using an optic parametric oscillator, pumped by the third harmonic generation of a ns-pulsed Nd:YAG laser. Spectral data points are calculated from the ion signal depletion upon photon absorption, using the Lambert–Beer law and assuming a perfect overlap between molecular beam and dissociation laser. Therefore, absorption cross sections represent a lower limit to the absolute values.

The configuration space of the considered  $\text{Ag}_6^+$  and  $\text{Ag}_8^+$  clusters is searched by the Birmingham Cluster Genetic Algorithm [32], coupled with plane-wave DFT in its recent pool implementation [31]. The Perdew–Burke–Ernzerhof functional is used for all PWscf calculations where 11 electrons are explicitly treated using the ultrasoft Rabe–Rappe–Kaxiras–Joannopoulos pseudopotential [33,34]. All energetically low lying isomers are locally re-optimized at the DFT level employing the long-range (LR) corrected LC- $\omega$ PBEh [35], and the related, range separated HSE06 functional which includes a small fraction of Hartree–Fock (HF) exchange only at short-range (SR), for comparison purposes [36,37].

The def2-TZVPP basis set and its corresponding effective core potential are used throughout [38]. The same theory level is employed in excited state calculations for the regarded isomers with 60 excited state roots to be determined. In this calculations only lowest spin states have been considered. The NWChem program package has been used for all orbital based (TD)DFT calculations [39].

For all structure candidates from relaxations with the LC- $\omega$ PBEh functional, collision cross sections for a comparison to existing ion mobility data are calculated within the MOBCAL code [40], using potential parameters from reference [27]. Additional calculations of collision cross sections using the charge-transfer trajectory method (including Löwdin partial charges) show the same trends and are therefore not discussed.



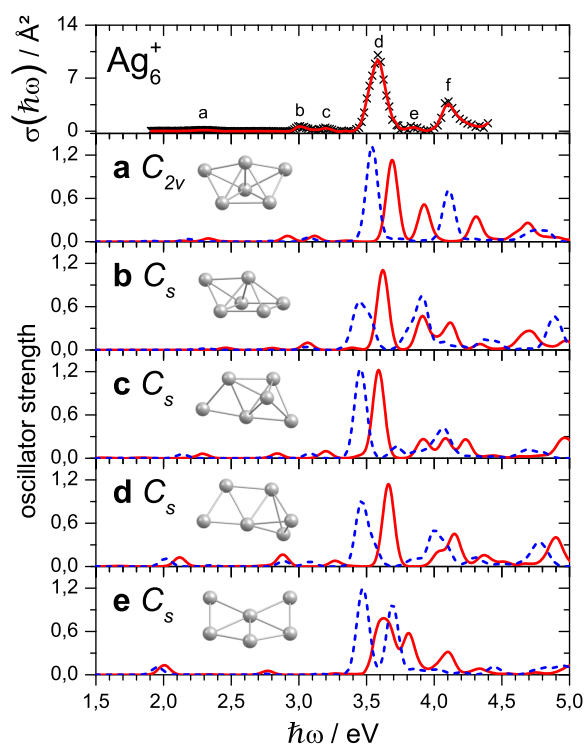
**Fig. 1.** Lowest lying pool-BCGA isomers of the  $\text{Ag}_6^+$  cluster (a–e) within 0.20 eV of the GM and their point group symmetries sorted by increasing relative energies (eV) at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. Relative energies from HSE06 calculations are given in square brackets.

## 3 Results and discussion

### 3.1 $\text{Ag}_6^+$ cluster

Since the  $\text{Ag}_{10}^+$  cluster has been adequately described in a previous investigation using the LC- $\omega$ PBEh functional, the  $\text{Ag}_6^+$  cluster was first also investigated at this theory level. The isomers found within 0.2 eV of the putative global minimum (GM) at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory are presented in Figure 1. The putative GM 6a is a bicapped tetrahedron. It has the highest symmetry of the hexamers found in this study. The following face capped square pyramid 6b is about 0.13 eV higher in energy. It also contains the structural motif of a silver tetrahedron, as the next isomer 6c, 0.15 eV above the GM. Here, a trigonal bipyramid is edge capped at the long axis. Isomer 6d is a tetrahedron edge-linked to a rhombus with about 0.16 eV above the GM. The highest lying isomer within 0.2 eV of the GM 6e is clearly the odd one out in terms of its structural motif. It consists of a rhombus with two bridged neighboring edges along the long axis and is slightly distorted out of the plane. It lies 0.17 eV higher in energy and we additionally find a planar rotational isomer with a very low harmonic frequency lying very close in energy (about 0.02 eV higher), which is not shown here.

The optical response calculations for all considered  $\text{Ag}_6^+$  isomers from LC- $\omega$ PBEh calculations are compared to the experimental photodissociation spectrum in Figure 2. The spectrum shows three low intensity transitions at 2.3 eV (a), 3.0 eV (b) and 3.2 eV (c) followed by the most intense absorption peak at 3.6 eV (d). At 3.8 eV, a small feature (e) and at 4.1 eV a more intense absorption (f) appear followed by a transition with its maximum out of the experimental spectral range. Interestingly, LC- $\omega$ PBEh calculations for isomers 6a–d have very similar features presumably due to their structural similarities. Only the highest lying isomer 6e exhibits features clearly excluding this geometry from being present in the experiment. The calculation for isomer 6a accurately matches the transitions in the visible spectral range (a, b and c). However, it is slightly blue-shifted by about 0.1 eV to the dominant experimental peak (d) at 3.6 eV. Also transition (e) and (f) are not well reproduced, instead two absorptions of similar intensity at 3.9 and 4.3 eV are observed. With regards to the broad feature (f), possibly consisting of two transitions due to the observed tailing towards higher photon energies, the best agreement between experiment and theory can be found in the calculations for



**Fig. 2.** Experimental  $\text{Ag}_6^+$  absorption cross section  $\sigma(\hbar\omega)$  data points (crosses) and a 3-pt adjacent average of these to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the lowest lying isomers using the LC- $\omega$ PBEh (solid line) and the HSE06 xc functional (dashed line). The calculated line spectra are generated by Gaussian convolution with a full width at half maximum of 0.1 eV.

isomer 6d. However, the transitions in the visible range are not well reproduced.

In order to probe the influence of LR HF exchange, the HSE06 functional is used. The introduction of range separation in both functionals is based on partitioning the Coulomb operator into SR and LR components with the help of the error function  $\text{erf}(\omega)$  [28,35–37]:

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{\text{LR}},$$

where  $\omega$  is an adjustable range separation parameter. These SR and LR parts lead to a general expression of the exchange correlation energy, for a range separated hybrid functional, with SR and LR HF mixing:

$$E_{xc} = aE_x^{\text{SR-HF}}(\omega) + (1-a)E_x^{\text{SR-DFT}}(\omega) \\ + bE_x^{\text{LR-HF}}(\omega) + (1-b)E_x^{\text{LR-DFT}}(\omega) \\ + E_c^{\text{DFT}}.$$

Here,  $a$  and  $b$  represent the fractions of HF exchange at short- and long-range, respectively.  $E_x$  and  $E_c$  represent

**Table 1.** Collision cross sections of  $\text{Ag}_6^+$  and  $\text{Ag}_8^+$  clusters using the EHSS model and LC- $\omega$ PBEh geometries. Experimental values are taken from reference [27].

Isomer	$\Omega(\text{Ag}_6^+)/\text{\AA}^2$	$\Omega(\text{Ag}_8^+)/\text{\AA}^2$
a	57.0	66.5
b	57.6	67.9
c	58.6	66.5
d	60.3	66.4
e	61.8	–
exp.	$56.7 \pm 2.8$	$65.5 \pm 3.3$

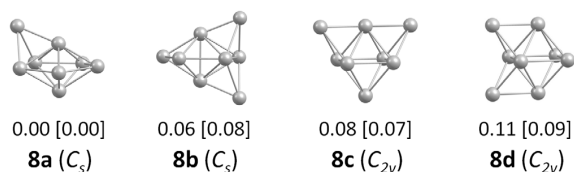
the exchange and correlation energy. In contrast to the LC- $\omega$ PBEh functional ( $a = 0.20$ ;  $b = 1$ ), HSE06 contains HF exchange only at short-range ( $a = 0.25$ ;  $b = 0$ ).

Applying the HSE06 functional alters the energy ordering, i.e. the planar isomer 6e becomes the GM, though it is separated from 6a by only 0.02 eV, while bond lengths and angles are only minutely influenced. Isomers 6a and 6b have been reported previously by Bonačić-Koutecký et al. [4], whereas their additional  $D_{2h}$  symmetric isomer is found to be a transition state at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory.

The HSE06 calculations discriminate somewhat better than LC- $\omega$ PBEh between the different isomers in terms of their optical spectra. Isomer 6b, as well as isomer 6e, clearly show transitions which do not explain the experimental data. In their ion mobility study, Weis et al. [27] could not clearly rule out isomer 6b based on the measured cross sections. However, 6a, 6c and 6d are in reasonable agreement with the experimental spectrum, while 6d can be excluded due to its high collision cross section (see Tab. 1). Although the spectral signature of both 6a and 6c are very similar, they differ especially with respect to the main transition (d), which is red shifted for isomer 6c by about 0.2 eV compared to the experiment. Eventually, 6a and 6c are energetically separated for both functionals by 0.15 eV and 0.08 eV, respectively. Thus, it is conclusive that 6a is the dominating isomer in the molecular beam although minor contributions of other isomers to the experimental spectrum cannot be excluded. The same structural motif has been identified for the  $\text{Na}_6^+$  and the  $\text{Cu}_6^+$  clusters [3,41].

### 3.2 $\text{Ag}_8^+$ cluster

The  $\text{Ag}_8^+$  isomers within 0.2 eV of the GM at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory are presented in Figure 3. The putative GM 8a is a pentagonal bipyramid with a single face capped. The next isomer 8b, which is based on the pentagonal bipyramid with two opposite faces capped while one atom is missing in the pentagonal plane, is about 0.06 eV higher in energy. Isomer 8c, 0.08 eV above the GM, is a rotational isomer of 8b and has the structural motif of an octahedron with two opposite faces capped (along the square plane). The next isomer 8d is 0.11 eV higher in energy. It resembles the structural motif of an octahedron



**Fig. 3.** Lowest lying pool-BCGA isomers of the  $Ag_8^+$  cluster (a–d) within 0.20 eV of the GM and their point group symmetries sorted by increasing relative energies (eV) at the LC- $\omega$ PBEh/def2-TZVPP level of theory. Relative energies from HSE06 calculations are given in square brackets.

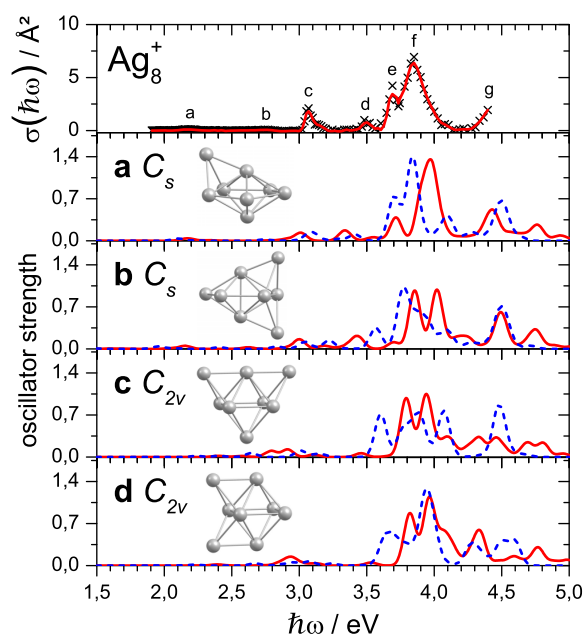
with two adjacent faces capped. Using the HSE06 functional only slightly changes the energy order while bond lengths and angles are not significantly influenced. Isomer 8a remains the GM in all calculations. Only isomers 8a, 8b and 8d have been reported previously by Bonačić-Koutecký et al., with 8a being the GM.

In terms of optical properties of the  $Ag_8^+$  cluster, Figure 4 provides the experimental absorption spectrum compared to optical response calculations using the LC- $\omega$ PBEh and the HSE06 functionals. The experimental absorption spectrum shows two low intensity transitions at 2.2 (a) and 2.8 eV (b), followed by a stronger feature with significant tailing at 3.1 eV (c). Two transitions at 3.5 eV (d) and 3.7 eV (e) precede the main peak at 3.9 eV (f) which is very broad and has a small shoulder towards higher photon energies. This is followed by one more transition out of the experimental range (g). Beginning with the results from LC- $\omega$ PBEh studies, the optical spectra appear very similar, though the spectrum of 8a shows the strongest deviations from other isomers in the simulations. Isomers 8b and 8c especially, but even 8d provide similar main features, although they are shifted from the intense absorption (f) by about 0.1 eV.

The HSE06 calculations, on the other hand, show more clearly distinguished optical transitions for the considered geometries. The calculations for 8a here match the experimental feature (f) in the range 3.5–4.0 eV, even the splittings and intensities are qualitatively reproduced. From these calculations 8a shows the best agreement. Only isomer 8a can explain the experimental absorption spectrum while the HSE06 functional better discriminates between isomers 8b–d according to their optical response. This strongly suggests that isomer 8a is the one present in the molecular beam. A significant contribution of 8b–d to the experimental spectrum can be excluded although their presence cannot be ruled out entirely with respect to their similar calculated spectra and small relative energies. Discriminating between isomers based on the calculated collision cross section was not possible in the case of  $Ag_8^+$ , since all isomers lie very close within the experimental error. It is notable that geometry 8a corresponds to the same structural motif as in the  $Na_8^+$  cluster [41].

## 4 Conclusions

This study has been carried out in order to elucidate the GM structure of the silver hexamer and octamer cation



**Fig. 4.** Experimental  $Ag_8^+$  absorption cross section  $\sigma(\hbar\omega)$  data points (crosses) and a 3-pt adjacent average of these to guide the eye (solid line) compared to TDDFT calculations for the lowest lying isomers using the LC- $\omega$ PBEh (solid line) and the HSE06 xc functional (dashed line). The calculated line spectra are generated by Gaussian convolution with a full width at half maximum of 0.1 eV.

$Ag_6^+$  and  $Ag_8^+$ , but also to study the influence of topologies on optical properties from TDDFT calculations. In the case of  $Ag_6^+$ , it turned out that both optical spectra and ion mobilities are necessary for a structural assignment, whereas for  $Ag_8^+$  the ion mobility experiments alone were not able to discriminate different isomers. In conclusion, the identified ground state structures of the  $Ag_6^+$  and  $Ag_8^+$  clusters both resemble the structures of the corresponding sodium clusters in good agreement with the generally accepted similarities between silver and the alkali metals. This study underlines the need of combining different experimental and theoretical methods for a reliable structure elucidation. It also shows that photodissociation spectra combined with spectral calculations are not sufficient for every system being considered like in the case of the  $Ag_{10}^+$  cluster. For both species the HSE06 spectra are in good agreement with the experiments. Apparently, the inclusion of exact exchange at long-range does not seem to be crucial for  $Ag_6^+$  and  $Ag_8^+$  and only the range separation including SR-HF mixing is needed. However, the LC- $\omega$ PBEh functional shows a very good agreement with the experimental data as well and a conclusion about the general performance of HSE06 cannot be drawn based on these data alone. In fact, great care has to be taken regarding the choice of the functional and a comparison to wavefunction based methods, i.e. EOM-CCSD, would be highly desirable.



We acknowledge financial support by the DFG (grant SCHA 885/10-2; SCHA 885/7-3). A.S and D.A.G. gratefully acknowledge scholarships of the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. and the Cusanuswerk, respectively. The calculations reported here are performed on the following HPC facilities: The University of Birmingham BlueBEAR facility (Ref. [42]); the MidPlus Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics, funded under EPSRC grant EP/K000128/1; via our membership of the UK HPC Materials Chemistry Consortium, which is funded by EPSRC (EP/L000202). This work made use of the facilities of ARCHER, the UK national high-performance computing service, which is provided by UoE HPCx Ltd at the University of Edinburgh, Cray Inc. and NAG Ltd, and funded by the Office of Science and Technology through EPSRC High End Computing Programme.

## References

- P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1892 (2003)
- Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinsky, A.Y. Olenin, G.V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev.* **3**, 233 (2008)
- K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A. Köster, *J. Chem. Phys.* **116**, 4497 (2002)
- V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **98**, 7981 (1993)
- D.A. Götz, R. Schäfer, P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.* **34**, 1975 (2013)
- J.C. Idrobo, S. Ögüt, J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **72**, 085445 (2005)
- J.C. Idrobo, W. Walkosz, S.F. Yip, S. Ögüt, J. Wang, J. Jellinek, *Phys. Rev. B* **76**, 205422 (2007)
- M. Jarrold, K. Creegan, *Chem. Phys. Lett.* **166**, 116 (1990)
- S. Lecoultre, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb, W. Harbich, *J. Chem. Phys.* **134**, 074303 (2011)
- S. Lecoultre, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb, W. Harbich, *J. Chem. Phys.* **134**, 074302 (2011)
- B. Anak, M. Bencharif, F. Rabilloud, *RSC Adv.* **4**, 13001 (2014)
- K.R. Geethalakshmi, F. Ruiperez, S. Knecht, J.M. Ugalde, M.D. Morse, I. Infante, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8732 (2012)
- P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4412 (2004)
- S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet, *Phys. Rev. B* **47**, 10706 (1993)
- V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, M. Boiron, P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **110**, 3876 (1999)
- V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret, R. Mitrić, *J. Chem. Phys.* **115**, 10450 (2001)
- J. Tiggesbäumker, L. Köller, K.H. Meiwes-Broer, A. Liebsch, *Phys. Rev. A* **48**, R1749 (1993)
- W. Harbich, S. Fedrigo, J. Buttet, *Chem. Phys. Lett.* **195**, 613 (1992)
- S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Félix, S. Gilb, W. Harbich, *J. Chem. Phys.* **134**, 185504 (2011)
- K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, A. Terasaki, *Eur. Phys. J. D* **63**, 183 (2011)
- A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda, T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **9**, 163 (1999)
- D. Schooss, S. Gilb, J. Kaller, M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **113**, 5361 (2000)
- J. Tiggesbäumker, L. Köller, H. Lutz, K. Meiwes-Broer, *Chem. Phys. Lett.* **190**, 42 (1992)
- B. Collings, K. Athanassenas, D. Rayner, P. Hackett, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 490 (1994)
- A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai, T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009)
- A. Shayeghi, R.L. Johnston, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **141**, 181104 (2014)
- P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 355 (2002)
- D.W. Silverstein, L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **132**, 194302 (2010)
- F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A* **117**, 4267 (2013)
- A. Shayeghi, R.L. Johnston, R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715 (2013)
- A. Shayeghi, D. Götz, J.B.A. Davis, R. Schäfer, R.L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2104 (2015)
- R.L. Johnston, *Dalton Trans.* **22**, 4193 (2003)
- J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
- A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, J.D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **41**, 1227 (1990)
- M.A. Rohrdanz, K.M. Martins, J.M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **130**, 054112 (2009)
- J. Heyd, G. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003)
- J. Heyd, G. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006)
- F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005)
- M. Valiev et al., *Comput. Phys. Commun.* **181**, 1477 (2010)
- M. Mesleh, J. Hunter, A. Shvartsburg, G. Schatz, M. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **100**, 16082 (1996)
- V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, C. Fuchs, P. Fantucci, M. Guest, Koutecký, *J. Chem. Phys.* **104**, 1427 (1996)
- <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the blue-bear hpc facility



---

## 5 Resümee und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren vorgestellt, das es gestattet die elektronischen Eigenschaften und speziell das optische Verhalten kleinster Legierungsbausteine in der Gasphase zu studieren. Das Herzstück dieses Verfahrens ist ein Laserspektroskopieexperiment, das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und für die Untersuchung reiner und gemischter Gold-Silber-Cluster eingesetzt werden konnte. Erzeugt wurden die Cluster in einer Laserverdampfungsquelle innerhalb einer Molekularstrahlapparatur, wobei die große Schwierigkeit des Experimentes darin bestand, die untersuchten Spezies im Molekularstrahl zu stabilisieren, um sie mit einem externen, durchstimmbaren Lasersystem untersuchen zu können, wobei ihre optische Antwort massenspektrometrisch verfolgt werden konnte. Entscheidend dabei war die perfekte Synchronisation dieser Molekularstrahlapparatur mit dem Lasersystem, die es ermöglichte qualitativ hochwertige Absorptionsspektren aufzunehmen.

Mit dem sehr hohen Informationsgehalt der gemessenen Absorptionsspektren ist eine große Komplexität verbunden, die den Einsatz theoretischer Verfahren für deren Deutung dringend erforderlich machte. Daher wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt, die aufgrund des großen Rechenaufwandes auf verschiedenen Großrechnern in Großbritannien ausgeführt wurden. Mit diesen Rechnungen wurden sowohl geometrische Strukturkandidaten mit Hilfe eines genetischen Algorithmus vorhergesagt als auch Absorptionsspektren dieser Strukturkandidaten mit Methoden der zeitabhängigen Quantenchemie simuliert.

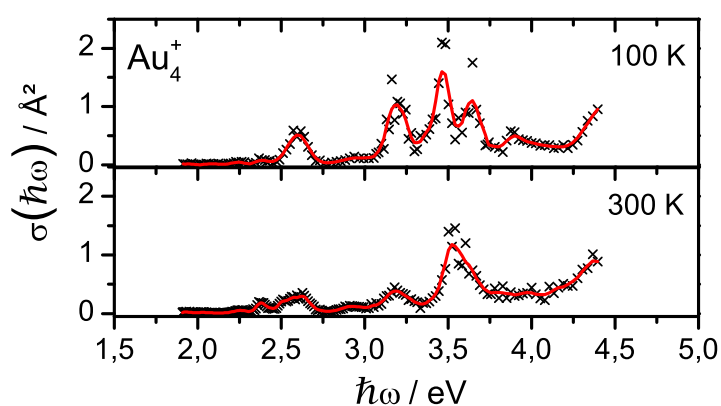
Mit diesem experimentellen und theoretischen Verfahren wurden sowohl reine als auch gemischte Gold-Silber-Cluster untersucht, wobei die geometrischen Strukturen verschiedener Systeme aufgeklärt werden konnten. Viele der gewonnenen Daten für das System Gold-Silber wurden zwar bereits publiziert, einige Messungen hingegen, in denen der optische Spektralbereich auf 4.4 eV erweitert und zudem wellenfunktionsbasierte Methoden für deren theoretische Beschreibung herangezogen wurden, sind dagegen noch nicht veröffentlicht worden. Von theoretischer Seite hat sich zusätzlich die Fragestellung ergeben, wie die besondere Eignung des HSE06-Funktional für die Beschreibung der optischen Eigenschaften von Silberclustern verstanden werden kann. Diese Thematik wurde in der Literatur bisher noch nicht beschrieben und ist ebenfalls Gegenstand weiterer Studien, die sich aus dieser Arbeit ergeben haben.

Nachdem die Leistungsfähigkeit dieser Verfahren für verschiedene Systeme unter Beweis gestellt wurde, konnte das Repertoire an Methoden und das theoretische Verständnis für die elektronischen Eigenschaften von Gold-Silber-Clustern in der Untersuchung von Argonkomplexen selbiger Systeme eingesetzt werden. Auf der Basis von DFT konnten FIR-MPD-Experimente an Gold-Silber-Clustern quantitativ gedeutet werden, wodurch ein wichtiger Beitrag zu einem besseren Verständnis der Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkung geleistet wurde. Das theoretische Wissen über diese Mischcluster konnte zudem auf das Modellsystem der größeren Oktamere ausgeweitet und der 2D-3D-Strukturübergang in diesen in Abhängigkeit vom Ladungszustand und der Zusammensetzung untersucht werden.

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit war zudem die Entwicklung eines parallelisierten genetischen Algorithmus, der es ermöglicht hat größere und komplexere Systeme als bisher zu behandeln. Speziell die Mitarbeit an der Untersuchung von Bleiclustern  $Pb_N$  ( $N=7-18$ )<sup>[11]</sup> gab Anlass für die Entwicklung einer solchen parallelen Implementierung, die aufgrund des hohen theoretischen Aufwandes zwingend notwendig war, um vor allem zukünftig die Berechnungen auf noch größere Bleicluster ( $N=19-36$ ) ausweiten zu können. Hauptziel dabei ist es, die optischen Eigenschaften der Bleicluster mit zeitabhängiger Quantenchemie zu untersuchen und mit experimentellen Absorptionsspektren zu vergleichen.

Erstmals in Verbindung mit einem Experiment konnte der *pool*-BCGA bisher jedoch nur in der Untersuchung der bereits erwähnten kationischen Silbercluster genutzt und dessen Funktionsfähigkeit dabei bestätigt werden. Die Entwicklung einer weiteren *pool*-GA Implementierung wurde ebenfalls begonnen, die basierend auf dem hier vorgestellten *pool*-BCGA-Algorithmus in einer *Python*-Umgebung noch flexibler arbeitet und zahlreiche neue Implementierungen beinhaltet. Dieses neue Programm, als *Birmingham Parallel Genetic Algorithm* (BPGA) bezeichnet, wurde bereits in der globalen Optimierung von  $Ir_N$ -Clustern ( $N=10-20$ ) eingesetzt, um dessen Leistungsfähigkeit im Detail zu überprüfen.<sup>[124]</sup>

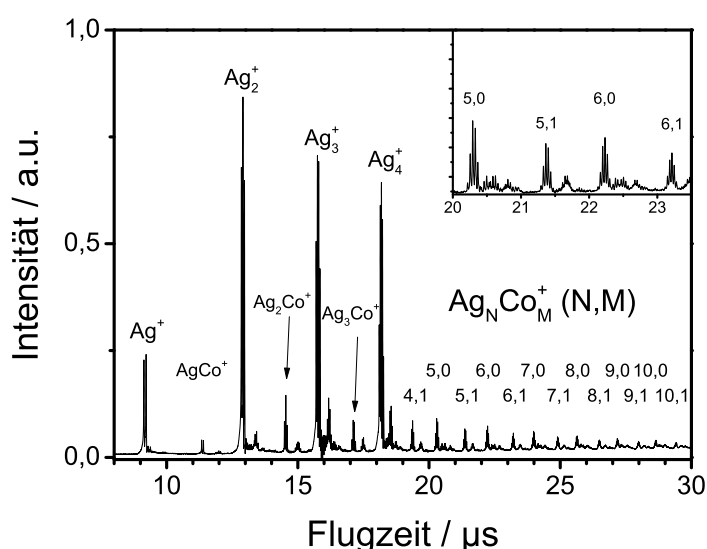
Aus experimenteller Sicht konnte nach dem erfolgreichem Aufbau und der Erprobung des Verfahrens außerdem viel Optimierungsarbeit betrieben werden. Beispielsweise wurde eine kryogene Düse entwickelt, die bei einem vergleichsweise geringen Aufwand Tieftemperaturmessungen bei 100 K ermöglicht, die im Folgenden an einem Beispiel vorgestellt werden sollen.<sup>[125]</sup> In Abbildung 5.1 ist das Absorptionsspektrum des  $Au_4^+$ -Clusters bei einer Düsentemperatur von 100 K (oben) und bei Raumtemperatur (unten) gezeigt, für den in bisherigen Publikationen keine eindeutige Aussage über das tatsächliche Grundzustandsisomer getroffen werden konnte. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Intensitätsmaxima der Signale in den beiden Absorptionsspektren prinzipiell bei gleichen Anregungsenergien auftreten, die Signale unter Kühlung der Expansionsdüse jedoch schmaler und deutlich höher sind. Eine Ursache für diese veränderte Signatur



**Abbildung 5.1:** Vergleich des Absorptionsspektrums von  $Au_4^+$ , aufgenommen bei 100 K (oben), mit einer Messung bei Raumtemperatur (unten). Die experimentellen Datenpunkte (Kreuze) werden von einem gleitenden Durchschnitt dreier aufeinanderfolgender Punkte (rote Linie) verbunden. Die tiefe Düsentemperatur führt zu einer stärkeren Signatur des Absorptionsspektrums, was auf veränderte Besetzungszahlen des  $Au_4^+$ -Clusters bei 100 K zurückgeführt werden kann.

bei tiefen Düsentemperaturen liegt vermutlich an den Besetzungszahlen der jeweiligen Schwingungsniveaus beteiligter elektronischer Zustände. Unter Tieftemperaturbedingungen sind nur die niedrigsten Schwingungszustände des Clusters nennenswert besetzt, während bei Raumtemperatur eine größere Population der höheren Schwingungszustände zu einer Verbreiterungen der Absorptionssignale führt. Dieser Sachverhalt wurde in der Literatur bereits für verschiedene Systeme beschrieben und es gilt weiterhin zu klären, inwieweit eine bei zukünftig noch tieferen Temperaturen betriebene Düse die Absorptionsspektren weiter beeinflussen kann und dabei mehr Aufschluss über die Grundzustandsisomere oder eventuell vorliegende, schnelle Strukturwandlungen geben kann. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Frage, welchen Einfluss die Düsentemperatur auf die vorliegenden Photodissoziationsmechanismen hat. Um dieser Frage nachzugehen, steht bereits ein Heliumkryostat zur Verfügung, der in Zukunft an das Experiment adaptiert werden soll.

Eine weitere interessante Entwicklung dieser Arbeit ist eine begonnene Studie über das System Silber-Cobalt, das sich bereits bei der Herstellung eines Stabes für die Laserverdampfung als besonders schwierig erwiesen hat.<sup>[126]</sup> Erste Flugzeitmassenspektren konnten jedoch aufgezeichnet werden, von denen eines beispielhaft in Abbildung 5.2 gezeigt ist. In diesem Massenspektrum sind neben reinen  $\text{Ag}_N^+$ -Clusterkationen auch einfach dotierte  $\text{Ag}_N\text{Co}^+$ -Cluster zu erkennen. Hervorgehoben ist der Bereich zwischen 20-24  $\mu\text{s}$  in dem Massenspektrum, um das Vorhandensein von einfach dotierten Silber-Cobalt-Clustern auch für die größeren Silbercluster zu zeigen, aber auch um auf die hohe Auflösung des selbstgebauten orthogonalen TOF-MS hinzuweisen. Das System Silber-Cobalt ist insbesondere aufgrund der möglichen Spinzustände der Cluster sehr interessant, die sehr gut mit Hilfe der optischen Spektroskopie untersucht werden können.<sup>[127]</sup> Besonders im Fokus steht der  $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$ -Cluster, der in der Literatur als sehr stabiler 18-Elektronenkomplex beschrieben wurde.<sup>[128]</sup> Die quantenchemischen Berechnungen für dieses System sind bereits abgeschlossen und die Experimente sollen bald begonnen werden.



**Abbildung 5.2:** Ausschnitt eines Massenspektrums von  $\text{Ag}_N\text{Co}_M^+$ -Clustern, aufgenommen bei einer Düsentemperatur von 100 K. Deutlich zu erkennen sind die Signale einfach dotierter  $\text{Ag}_N\text{Co}^+$ -Cluster. Diese werden bevorzugt gebildet, was vermutlich auf den sehr kleinen Anteil an Cobalt (etwa 5%) in dem Ag-Stab zurückzuführen ist.

---

Zukünftig soll zudem das durchstimmbare Lasersystem maßgeblich verbessert werden. Dabei soll die OPO-Strahlung im sichtbaren Spektralbereich durch eine Summenfrequenzerzeugung in UV-Strahlung konvertiert werden, im Gegensatz zu der bisherigen Frequenzverdopplung des OPO-Ausgangssignals. Dabei muss die OPO-Ausgangsstrahlung ( $S_w/I_w$ ) in einem SFG-Kristall mit dem nichtkonvertierten Rest der fundamentalen Nd:YAG-Strahlung, die ursprünglich konvertiert zur THG zum Pumpen des OPO verwendet wird, gemischt werden. Dies führt zu wesentlich höheren Intensitäten, einer höheren Stabilität und insbesondere zu einem geringeren experimentellen Aufwand bei der Messung von Absorptionsspektren, da sich die Anzahl einzukoppelnder Spektralbereiche reduziert. Hauptziel ist es jedoch die Photonenfluenz im UV-Bereich signifikant zu erhöhen (vgl. Abbildung 2.3) und Intensitätsschwankungen zu reduzieren, um das Signal-Rausch-Verhältnis der experimentellen Absorptionsquerschnitte zu verbessern.

Das verbesserte Lasersystem soll darüber hinaus in der Untersuchung neutraler Gold-Silber-Cluster eingesetzt werden, was bisher aufgrund der zu hohen Ionisationspotentiale dieser Systeme nicht realisiert werden konnte, da sie für einen Nachweis mit dem TOF-MS zunächst photoionisiert werden müssen. Eine sogenannte 9-HG Röhre,<sup>[129]</sup> die ausgehend von der THG eines Nd:YAG-Lasers Strahlung mit einer Wellenlänge von 118 nm generiert, wurde in dieser Arbeit bereits aufgebaut und erfolgreich für die Ionisation von Goldclustern verwendet. Sie wurde allerdings noch nicht in spektroskopischen Untersuchungen eingesetzt, da sie zunächst noch optimiert werden muss, sowohl was die Effizienz als auch die Stabilität der Strahlung betrifft. Auch die Molekularstrahlapparatur muss für diesen Zweck entscheidend modifiziert werden. Um neutrale sowie kationische Cluster getrennt voneinander untersuchen zu können, müssen diese zuvor im Molekularstrahl separiert werden, was einen Umbau der gesamten Apparatur sowie die Adaption eines weiteren Massenspektrometers erfordert.

Es sollen in Zukunft auch weitere theoretische Methoden zum Einsatz kommen, von denen einige für die Simulation von Absorptionsspektren der Gold-Silber-Cluster bereits in der Vorbereitung sind. Beispielsweise soll die Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung (engl.: *multireference configuration interaction*; kurz: MR-CI), aber auch die Spin-Bahn- (engl.: *spin orbit*; kurz: SO) TDDFT eingesetzt werden, um ein breiteres Spektrum an theoretischen Werkzeugen zur Verfügung zu stellen, mit denen beispielsweise die statische Elektronenkorrelation beziehungsweise SO-Effekte berücksichtigt werden können.

Zusammenfassend sollen die bisherigen Studien zu einem besseren Verständnis für das im Festkörper sehr gut untersuchte System Gold-Silber dienen und es erlauben, ihre zugrundeliegenden Bindungskonzepte auf der atomaren Ebene zu studieren. Im Vordergrund dieser Studien steht stets die Untersuchung größenabhängiger Effekte in Abhängigkeit von der geometrischen und elektronischen Struktur, der chemischen Zusammensetzung und des Ladungszustandes. Das Ziel wird es aber auch in zukünftigen Studien sein im Detail zu verstehen, wie sich die einzigartigen Eigenschaften nanoskaliger Systeme in Abhängigkeit von der Anzahl an Atomen ausbilden.

---

# Literaturverzeichnis

- [1] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- [2] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai und U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005).
- [3] D. M. Wells, G. Rossi, R. Ferrando und R. E. Palmer, *Nanoscale* **7**, 6498 (2015).
- [4] S. Fedrigo, W. Harbich und J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).
- [5] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, A. Rydlo, S. Lecoultré, F. Conus, V. Rodrigues und C. Félix, *J. Chem. Phys.* **129**, 194108 (2008).
- [6] J. C. Fabbri, J. D. Langenberg, Q. D. Costello, M. D. Morse und L. Karlsson, *J. Chem. Phys.* **115**, 7543 (2001).
- [7] J. Posthumus, *Molecules and Clusters in Intense Laser Fields*, Cambridge University Press, Cambridge 2001.
- [8] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto und R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105503 (2004).
- [9] A. W. Castleman, Jr. und S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2664 (2009).
- [10] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz und U. Landman, *Angew. Chem.* **115**, 1335 (2003).
- [11] D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **140**, 164313 (2014).
- [12] U. Rohrmann und R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 133401 (2013).
- [13] R. L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Taylor & Francis, London and New York 2002.
- [14] B. Hartke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1468 (2002).
- [15] K. D. Bonin und V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters*, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1997.
- [16] U. Kreibig und M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2010.
- [17] E. Roduner, *Nanoscopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2006.
- [18] E. B. Guidez und C. M. Aikens, *Nanoscale* **6**, 11512 (2014).
- [19] M. Koskinen, P. O. Lipas und M. Manninen, *Z. Phys. D* **35**, 285 (1995).
- [20] R. Ferrando, J. Jellinek und R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **108**, 845 (2008).
- [21] M. Larginho und P. V. Baptista, *J. Proteomics* **75**, 2811 (2012).

- 
- [22] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **106**, 7729 (2002).
- [23] M. V. Petri, R. A. Ando und P. H. C. Camargo, *Chem. Phys. Lett.* **531**, 188 (2012).
- [24] J. Jellinek und E. B. Krissinel, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 283 (1996).
- [25] J. Jellinek und E. B. Krissinel, *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1999.
- [26] L. O. Paz-Borbón, *Computational Studies of Transition Metal Nanoalloys*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2011.
- [27] S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer und P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- [28] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).
- [29] U. Rohrmann, S. Schäfer und R. Schäfer, *J. Phys. Chem.* **113**, 12115 (2009).
- [30] U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23952 (2014).
- [31] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 6982 (2002).
- [32] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **116**, 4094 (2002).
- [33] P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **355**, 355 (2002).
- [34] D. Schooss, P. Weis, O. Hampe und M. M. Kappes, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 1211 (2010).
- [35] D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. v. Issendorff, H. Haberland und M. M. Kappes, *Nano Lett.* **5**, 1972 (2005).
- [36] A. Lechtken, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes und D. Schooss, *J. Chem. Phys.* **132**, 211102 (2010).
- [37] E. Waldt, A.-S. Hehn, R. Ahlrichs, M. M. Kappes und D. Schooss, *J. Chem. Phys.* **142**, 024319 (2015).
- [38] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden und G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023401 (2004).
- [39] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. G. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer und A. Fielicke, *Science* **321**, 674 (2008).
- [40] L. M. Ghiringhelli und S. V. Levchenko, *Inorg. Chem. Commun.* **55**, 153 (2015).
- [41] L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke und M. Scheffler, *New J. Phys.* **15**, 083003 (2013).
- [42] S. M. Lang, P. Claes, N. T. Cuong, M. T. Nguyen, P. Lievens und E. Janssens, *J. Chem. Phys.* **135**, 224305 (2011).
- [43] S. Lecoultre, A. Rydlo, C. Félix, J. Buttet, S. Gilb und W. Harbich, *J. Chem. Phys.* **134**, 074302 (2011).
- [44] D. Schooss, S. Gilb, J. Kaller, M. M. Kappes, F. Furche, A. Köhn, K. May und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **113**, 5361 (2000).



- 
- [45] A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooss und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **119**, 3699 (2003).
- [46] S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **121**, 4619 (2004).
- [47] A. N. Gloess, H. Schneider, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **128**, 114312 (2008).
- [48] V. Bonačić-Koutecký, V. Veyret und R. Mitrić, *J. Chem. Phys.* **115**, 10450 (2001).
- [49] A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **140**, 054312 (2014).
- [50] A. Shayeghi, R. L. Johnston und R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715 (2013).
- [51] A. Shayeghi, R. L. Johnston und R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **141**, 181104 (2014).
- [52] A. Shayeghi, D. A. Götz, R. L. Johnston und R. Schäfer, *Eur. Phys. J. D* **69**, 152 (2015).
- [53] O. A. Vydrov und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 234109 (2006).
- [54] O. A. Vydrov, J. Heyd, A. V. Krukau und G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 074106 (2006).
- [55] M. A. Rohrdanz, K. M. Martins und J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **130**, 054112 (2009).
- [56] D. W. Silverstein und L. Jensen, *J. Chem. Phys.* **132**, 194302 (2010).
- [57] J. V. Koppen, M. Hapka, M. M. Szczesniak und G. Chalasinski, *J. Chem. Phys.* **137**, 114302 (2012).
- [58] F. Rabilloud, *J. Phys. Chem. A* **117**, 4267 (2013).
- [59] A. Shayeghi, D. Götz, J. B. A. Davis, R. Schäfer und R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2104 (2015).
- [60] A. Shayeghi, R. L. Johnston, D. M. Rayner, R. Schäfer und A. Fielicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 10675 (2015).
- [61] A. Shayeghi, R. Schäfer, D. M. Rayner, R. L. Johnston und A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **143**, 024310 (2015).
- [62] A. Terasaki, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7671 (2007).
- [63] M. Vogel, A. Herlert und L. Schweikhard, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **14**, 614 (2003).
- [64] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W. A. de Heer, A. Scheidemann und W. D. Knight *Phys. Rev. B* **43**, 4565 (1991).
- [65] J. Friedrich, S. Gilb, O. T. Ehrler, A. Behrendt und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **117**, 2635 (2002).
- [66] F. Cleri und V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1991).
- [67] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2006.
- [68] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge 1993.

- 
- [69] R. Schinke, *Encyclopedia of Computational Chemistry: Photodissociation Dynamics*, John Wiley & Sons, Ltd 1993.
- [70] K. Kopitzki und P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, Wiesbaden 1993.
- [71] H. G. Tomkins und E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, William Andrew Publishing, Norwich 2005.
- [72] H. M. Hövel, *Elektrodynamik dünner Metallfilme am Isolator-Metall-Übergang*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart 2010.
- [73] A. Terasaki, T. Majima, C. Kasai und T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **52**, 43 (2009).
- [74] X. López-Lozano, H. Barron, C. Mottet und H.-Ch. Weissker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 1820 (2014).
- [75] C. Félix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2992 (2001).
- [76] V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, R. Mitrić, M. Ge, G. Zampella und P. Fantucci, *J. Chem. Phys.* **117**, 3120 (2002).
- [77] A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda und T. Kondow, *Eur. Phys. J. D* **9**, 163 (1999).
- [78] N. C. Polfer und P. Dugourd, *Laser Photodissociation and Spectroscopy of Mass-separated Biomolecular Ions*, Springer-Verlag, Cham Heidelberg New York Dordrecht London 2013.
- [79] K. Huber und G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- [80] V. May und O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, WILEY-VCH-Verlag, Weinheim 2011.
- [81] M. Vogel, K. Hansen, A. Herlert und L. Schweikhard, *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **73**, 411 (2001).
- [82] Bergmann Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3*, Walter de Gruyter, Berlin New York 2004.
- [83] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, San Diego 1992.
- [84] T. Ganka und C. Dietzinger, *Nichtlineare Optik*, Praktikumsanleitung für den Lehrversuch, Hochschule München 2012, verfügbar unter: <http://www.fb06.fh-muenchen.de/lhm/images/Praktikum/MasterPOM/praktikum%20nlo.pdf>.
- [85] MATLAB, *version 7.10.0 (R2010a)*, The MathWorks Inc., Natick, Massachusetts, 2010.
- [86] R. L. Johnston, *Dalt. Trans.*, 4193 (2003).
- [87] A. P. Sutton und J. Chen, *Phil. Mag. Lett.* **61**, 139 (1990).
- [88] J. N. Murrell und R. E. Mottram, *Mol. Phys.* **69**, 571 (1990).
- [89] S. Heiles, A. J. Logsdail, R. Schäfer und R. L. Johnston, *Nanoscale* **4**, 1109 (2012).
- [90] S. Heiles und R. L. Johnston, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 2091 (2013).
- [91] D. J. Wales und J. P. K. Doye *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997).

- 
- [92] B. Bandow und B. Hartke, *J. Phys. Chem. A* **110**, 5809 (2006).
- [93] University of Berkeley, <https://boinc.berkeley.edu/>.
- [94] P. Giannozzi et al., *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [95] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Pearson Prentice Hall, New Jersey 2009.
- [96] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications Inc., Mineola 1996.
- [97] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, B864 (1964).
- [98] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Springer-Verlag, Leipzig 2006.
- [99] W. Kohn und L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [100] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria und G. I. Csonka, *J. Chem. Phys.* **123** (2005).
- [101] Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai und K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **120**, 8425 (2004).
- [102] M. Caricato, G. W. Trucks, M. J. Frisch und K. B. Wiberg, *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 456 (2011).
- [103] M. A. L. Marques, C. A. Ullrich, F. Nogueira, A. Rubio, K. Burke und E. K. U. Gross, *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2006.
- [104] T. Yanai, D. P. Tew und N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51 (2004).
- [105] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697 (1989).
- [106] V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner und M. Boiron, *J. Chem. Phys.* **110**, 3876 (1999).
- [107] J. Simons und W. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **58**, 4899 (1973).
- [108] H. Monkhorst, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **11**, 4899 (1977).
- [109] J. F. Stanton und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **98**, 7029 (1993).
- [110] T. Kuš, V. F. Lotrich und R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **130**, 124122 (2009).
- [111] S. V. Levchenko, *Equation-of-Motion Coupled Cluster Model With Single and Double Substitutions: Theory and Applications*, PhD thesis, University of Southern California 2005.
- [112] 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 und W. A. de Jong, *Comp. Phys. Comm.* **181**, 1477 (2010).
- [113] M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [114] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 2067 (1995).
- [115] P. Pyykkö, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **63**, 45 (2012).
- [116] K. G. Dyall und K. Faegri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry*, Oxford University Press, New York 2007.

- 
- [117] D. A. Pantazis, X.-Y. Chen, C. R. Landis und F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 908 (2008).
- [118] F. Neese, T. Petrenko, D. Ganyushin und G. Olbrich, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 288 (2007).
- [119] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [120] K. A. Peterson und C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **114**, 283 (2005).
- [121] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- [122] J. Heyd, G. E. Scuseria und M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **124**, 219906 (2006).
- [123] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **36**, 297 (1995).
- [124] J. B. A. Davis, A. Shayeghi, S. L. Horswell und R. L. Johnston, *Nanoscale* **7**, 14032 (2015).
- [125] M. Jäger, *Laserspektroskopie von  $Au_4^+$  und  $Au_2Ag_2^+$  unter kryogenen Bedingungen*, Mastertesis, Technische Universität Darmstadt 2015.
- [126] T. Schmidt, *Herstellung und kinematische Charakterisierung von kalten Clustern in Molekularstrahlen*, Bachelorthesis, Technische Universität Darmstadt 2014.
- [127] K. Egashira, Y. Yamada, Y. Kita und M. Tachikawa *J. Chem. Phys.* **142**, 054309 (2015).
- [128] E. Janssens, S. Neukermans, H. M. T. Nguyen, M. T. Nguyen und P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 113401 (2005).
- [129] Y. J. Shi, S. Consta, A. K. Das, B. Mallik, D. Lacey und R. H. Lipson, *J. Chem. Phys.* **116**, 6990 (2002).

---

# Danksagung

Ich danke meinem Lehrer Herrn Prof. Dr. Rolf Schäfer, der mir ermöglicht hat meinen eigenen wissenschaftlichen Weg zu gehen. Danke für den wertvollen Rat in allen Fragestellungen, aber auch für die Unterstützung in Krisenzeiten, die mir sehr geholfen hat, das Wesentliche nicht aus den Augen zu verlieren.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Roy L. Johnston für seine Gastfreundschaft und die sehr gute Betreuung während meines Aufenthaltes in Birmingham, aber auch für die wissenschaftliche Unterstützung nach meiner Heimkehr.

Der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. danke ich vielmals für das Vertrauen in mich und der Auszeichnung mit einem Promotionsstipendium.

Ich danke Dr. André Fielicke und Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger für die sehr fruchtbare Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. Michael C. Böhm danke ich für das Fördern meines Interesses an der Quantenchemie.

Für die gute Zusammenarbeit in unserem gemeinsamen Büro und einer niemals endenden Diskussionsbereitschaft diesseits und jenseits der Naturwissenschaft möchte ich mich bei Dr. Urban Rohrmann, Daniel Götz und Dr. Peter Hörtz bedanken. Den anderen Kollegen, Ulrich Lumb, Dr. Alexander Schießler, Stefan Krähling, Benjamin Elger, Anna Thurner, Oxana Upir, Marc Jäger, Martin Gleditsch, Thomas Fuchs, Torben Schmidt und Heike Hoffmann danke ich ebenfalls für die familiäre Atmosphäre im Arbeitskreis in gegenseitiger Unterstützung.

Mein spezieller Dank geht an Dominik Götz, Dr. Kathrin Hofmann, Dr. Christian Litterscheid, Dr. Michael Langeloth, Sebastian Marquardt, Jurek Schneider und Robert Jäger für die interdisziplinäre Hilfestellung und die sehr gute Zusammenarbeit am Fachbereich. Ich bedanke mich rechtherzlich bei den Kollegen aus Birmingham, Dr. Christopher J. Heard und Dr. Jack B. A. Davis.

Den Leitern der elektrischen und mechanischen Werkstätten des Instituts, Jürgen Ühlken und Harald Jung danke ich, stellvertretend für alle technischen Mitarbeiter, für ihre großartige Leistung. Ohne ihre Hilfe wäre die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke zudem vielmals Herrn Guido Göritz, Dr. Leonid Skripnikov und Frau Tatjana Solms.

Für die bedingungslose Unterstützung möchte ich mich bei Christian Schäfer bedanken. Danke für die jahrelange Freundschaft, ich hoffe Dir ebenbürtig zur Seite gestanden zu haben. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern. Danke für den selbstlosen Wunsch nach der geistigen Freiheit eurer Kinder.

---



---

11. Juni 2015

Armin Shayeghi  
Rheinstraße. 8  
64283 Darmstadt

### **Eidesstattliche Erklärung**

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

Darmstadt, den 11. Juni 2015

---

---





---

11. Juni 2015

Armin Shayeghi  
Rheinstraße. 8  
64283 Darmstadt

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 11. Juni 2015

---

---



---

# LEBENS LAUF

ARMIN SHAYEGHI

---

## PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 05. Oktober 1982  
Geburtsort: Teheran / Iran  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Eltern: Zhaleh Shayeghi - geb. Salehpour -  
Taghi Shayeghi

---

## AUSBILDUNG

08.1989-06.1993 Günderrödenschule in Frankfurt am Main (Grundschule)  
08.1993-06.1995 BACHSCHULE in Offenbach am Main (Förderstufe)  
08.1995-06.1999 Kellerskopfschule in Wiesbaden (Realschule)  
08.1999-06.2001 Kerschensteinerschule in Wiesbaden (Berufsfachschule, Ausbildung zum Chemisch-Technischen-Assistenten)  
06.2001 Kerschensteinerschule in Wiesbaden (Erwerb des schulischen Teils der fachgebundenen Hochschulreife)  
08.2001-02.2002 Kerschensteinerschule in Wiesbaden (Lehrkraft im Analytisch-Chemischen Praktikum, Erwerb des praktischen Teils der fachgebundenen Hochschulreife)  
07.2004 Hochschule Darmstadt (Vordiplom Chemische-Technologie)  
10.2006 Technische Universität Darmstadt (Vordiplom Chemie)

---

---

04.2010-09.2010	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Rolf Schäfer im Bereich der Physikalischen Chemie, Titel: „ <i>Rotationsaufgelöste Mehrphotonenionisationspektroskopie von TiO</i> “
12.2010	Diplom-Ingenieur Chemie
01.2011-05.2015	Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Schäfer, Titel: „ <i>Optisches Verhalten und Bindungsverhältnisse kleinster Gold-Silber-Legierungsbausteine</i> “
05.2012-12.2012	University of Birmingham (Forschungsaufenthalt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Roy L. Johnston im Bereich der Theoretischen Chemie)

---

#### AUSZEICHNUNGEN

2010	Preis der Dr.-Anton-Keller-Stiftung
2011	Promotionsstipendium der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V.

---

#### KONFERENZBEITRÄGE

2010	Merck Students' Day, Darmstadt
2013	COST Nanoalloys, Lyon, Frankreich
2013	Clustertreffen 2013, Herzogenhorn, Schwarzwald
2013	Merck Students' Day, Darmstadt
2014	XVII International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Fukuoka, Japan

---

#### NEBENTÄTIGKEITEN VOR UND WÄHREND DES STUDIUMS

04.2002-09.2002	Angestellt bei Abbott GmbH & Co. KG in der Produktion als Chemisch-Technischer Assistent
01.2003-01.2009	Wissenschaftliche Hilfskraft am Deutschen Kunststoff Institut: Synthese von künstlichen Opalen und photonischen Kristallen, Zinkvernetzung von Kern-Schale-Polymeren, Synthese hochbrechender Polymere

---