

# Nachweis maximaler Spinpolarisation in Chromdimerationen durch zirkularen magnetischen Röntgendifchroismus\*\*

Vicente Zamudio-Bayer, Konstantin Hirsch, Andreas Langenberg, Markus Niemeyer, Marlène Vogel, Arkadiusz Ławicki, Akira Terasaki, J. Tobias Lau\* und Bernd von Issendorff

**Abstract:** Mithilfe des magnetischen zirkularen Röntgendifchroismus wurden die elektronische Struktur und das magnetische Moment von  $\text{Cr}_2^+$  bestimmt. Unsere Ergebnisse zeigen, dass sich die bevorzugte Kopplung der 3d-Spins durch das Entfernen eines einzelnen Elektrons aus dem bindenden  $4s\sigma_g$ -Orbital des  $\text{Cr}_2$  dramatisch umkehrt. Im Unterschied zum neutralen Molekül, das einen Grundzustand mit verschwindendem Spin bei kurzer Bindungslänge besitzt, zeigt das Molekülkation einen ferromagnetisch gekoppelten Grundzustand mit dem höchstmöglichen Spin von  $S = 11/2$  bei nahezu der doppelten Bindungslänge des neutralen Moleküls. Diese besondere Spinkonfiguration ist das Resultat einer indirekten Austauschkopplung der an den Ionenrumpfen lokalisierten 3d-Elektronen durch das delokalisierte  $4s\sigma$ -Elektron über den starken intraatomaren 3d-4s-Austausch. Unsere Ergebnisse ermöglichen erstmals eine Abschätzung der relativen Energien des ferromagnetisch gekoppelten  ${}^2\Sigma$ -Grundzustands und des angeregten  ${}^2\Sigma$ -Zustands.

Obwohl homonukleare zweiatomige Moleküle die kleinsten und einfachsten molekularen Einheiten bilden, kann ihre elektronische Struktur bereits so hochgradig komplex sein,

dass diese selbst für die bestmöglichen Elektronenstrukturrechnungen eine echte Herausforderung darstellt. Ein Beispiel hierfür sind die zweiatomigen Moleküle der 3d-Übergangsmetalle,<sup>[1–4]</sup> in denen die offene 3d-Schale zu einer großen Anzahl möglicher elektronischer Konfigurationen führt. Unter diesen repräsentieren die zweiatomigen Moleküle des Cr und Mn mit ihren halbgefüllten 3d-Schalen Extremfälle elektronischer Struktur und Bindung im Grundzustand:  $\text{Mn}_2$  ist ein schwachgebundenes Molekül mit einem Niedrigspinzustand und einem großen Gleichgewichtsabstand<sup>[5–11]</sup> von  $3.3\text{--}3.4\text{ \AA}$ , wohingegen  $\text{Cr}_2$ , ebenfalls im Niedrigspinzustand, eine Sechsachsbinding bei einer kurzen Bindungslänge<sup>[12–14]</sup> von  $1.68\text{ \AA}$  ausbildet. Wegen der besonderen Schwierigkeit, diese vergleichsweise schwache Sechsachsbinding richtig zu beschreiben, dient der Grundzustand von  $\text{Cr}_2$  oft als Gradmesser für die Leistungsfähigkeit von Elektronenstrukturrechnungen.<sup>[15–22]</sup> Obwohl das neutrale Molekül  $\text{Cr}_2$  inzwischen hinreichend gut verstanden ist, besteht ein überraschender Mangel an spektroskopischer Information zum verwandten Molekülion  $\text{Cr}_2^+$ , dessen Grundzustand bislang unbekannt ist. Lediglich dessen Bindungsenergie wurde bisher zu  $1.30 \pm 0.06\text{ eV}$  und  $1.43 \pm 0.05\text{ eV}$  experimentell bestimmt.<sup>[13,14]</sup> Da diese Werte nahe an den  $1.443 \pm 0.056\text{ eV}$  Bindungsenergie des neutralen<sup>[13,14]</sup>  $\text{Cr}_2$  liegen, wäre möglicherweise eine ähnliche elektronische Struktur dieser beiden Dimere zu erwarten. Basierend auf stoßinduzierter Fragmentierung von  $\text{Cr}_2^+$  haben Su et al. daher einen  ${}^2\Sigma$ -Niedrigspinzustand vorgeschlagen,<sup>[14]</sup> der sich aus der Konfiguration  $(3d\sigma_g)^2(3d\pi_u)^4(3d\delta_g)^4(4s\sigma_g)^2\ {}^1\Sigma$  des  $\text{Cr}_2$  durch Ablösen eines Elektrons aus dem  $4s\sigma_g$ -Orbital ergeben würde. Diese Ansicht wird durch Theoriearbeiten von Gutsev et al. gestützt, die ebenfalls einen solchen  ${}^2\Sigma$ -Grundzustand<sup>[4]</sup> mit einem Gleichgewichtsabstand von  $1.66 \pm 0.01\text{ \AA}$  vorhersagen. Andere Rechnungen sagen für  $\text{Cr}_2^+$  hingegen einen  ${}^2\Sigma$ -Hochspinzustand mit einer Bindungslänge von  $2.91\text{--}2.96\text{ \AA}$  im Grundzustand voraus.<sup>[24,25]</sup>

Wir zeigen hier experimentell, dass  $\text{Cr}_2^+$  in der Tat einen Hochspinzustand besitzt und sich damit in der elektronischen Konfiguration deutlich von  $\text{Cr}_2$  unterscheidet. Hierbei nutzen wir den Effekt des magnetischen zirkularen Röntgendifchroismus (XMCD) in der  $\text{L}_{2,3}(2p \rightarrow 3d)$ -Rumpfanregung, dessen Vermessung eine Standardmethode zur Bestimmung der Magnetisierung von Festkörpern oder Dünnschichtsystemen der 3d-Übergangsmetallverbindungen darstellt, von uns hier aber auf freie  $\text{Cr}_2^+$ -Ionen in einer linearen Tieftemperatur-Quadrupolfalle in einem starken Magnetfeld<sup>[26–31]</sup> angewendet wird. Für Details siehe die Hintergrundinformationen.

[\*] Dr. V. Zamudio-Bayer, Dr. K. Hirsch, Dr. A. Langenberg, Dr. M. Vogel, Dr. A. Ławicki, Dr. J. T. Lau

Institut für Methoden und Instrumentierung der Forschung mit Synchrotronstrahlung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH  
Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin (Deutschland)

E-Mail: tobias.lau@helmholtz-berlin.de

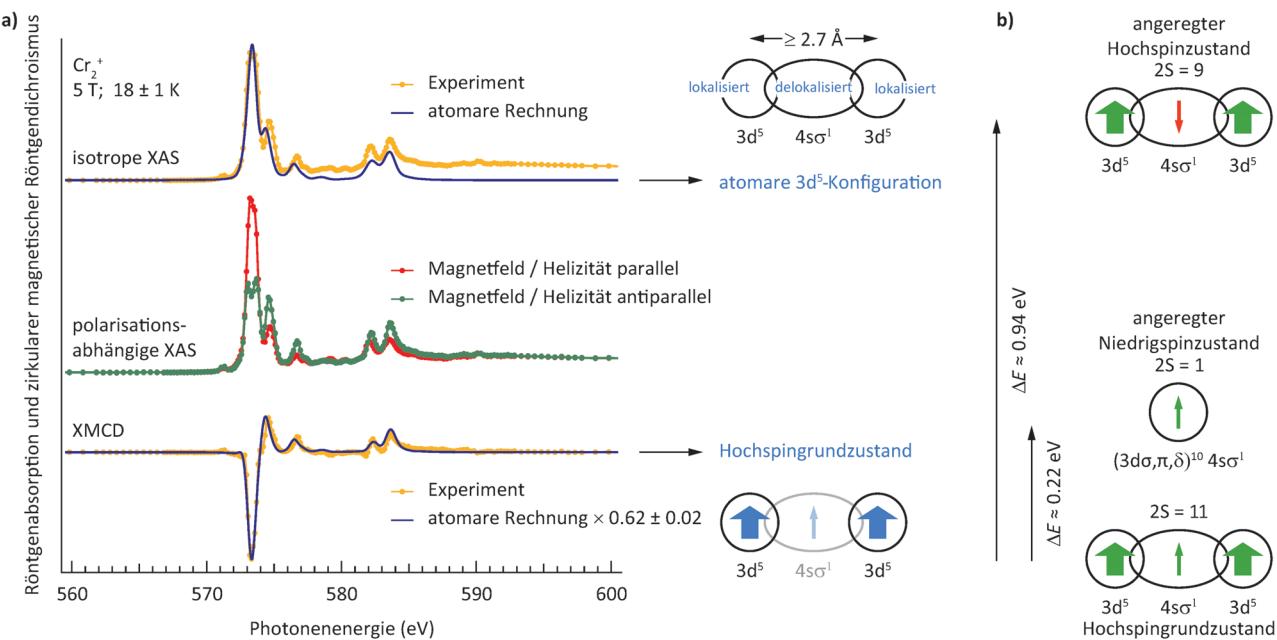
Dipl.-Phys. M. Niemeyer  
Institut für Optik und Atomare Physik  
Technische Universität Berlin  
Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin (Deutschland)

Prof. Dr. A. Terasaki  
Department of Chemistry, Kyushu University  
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812-8581 (Japan)

Prof. Dr. B. von Issendorff  
Physikalisches Institut, Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)

[\*\*] Dieses Projekt wurde an den vom Helmholtz-Zentrum Berlin betriebenen Strahlrohren UE52-SGM und UE52-PGM bei BESSY II durchgeführt. Der supraleitende Magnet wurde von Toyota Technological Institute zur Verfügung gestellt. A.T. dankt sich für finanzielle Unterstützung bei Genesis Research Institute, Inc. B.v.I. dankt dem Helmholtz-Zentrum Berlin für Reisemittel. Dieses Projekt wurde teilweise vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) der Bundesrepublik Deutschland durch die Zuwendung BMBF-Q5K13Vf2 finanziert.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201411018> zu finden.



**Abbildung 1.** a) Die gute Übereinstimmung zwischen dem atomaren Fingerabdruck der Cr-3d<sup>5</sup>-Konfiguration (durchgezogene Linien) und dem experimentellen isotropen 2p-Röntgenabsorptionsspektrum des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> (Datenpunkte) zeigt die atomare Lokalisation der 3d-Orbitale und deutet an, dass die Bindung durch ein einzelnes 4s-Elektron vermittelt wird.<sup>[32]</sup> Die Asymmetrie im zirkulären magnetischen 2p-Röntgendichroismus des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> stimmt gut mit einer skalierten atomaren Rechnung für eine Hochspinkonfiguration überein, aus der sich eine Magnetisierung der 3d-Spins von 6.2 ± 0.2  $\mu_B$  ableiten lässt. b) Energien der angeregten Niedrigspin- ( $S=1/2$ ) und Hochspinzustände ( $S=9/2$ ;  $S_d=10/2$ ) des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> relativ zum  $S=11/2$ -Grundzustand. Siehe Text und Abbildung 2 für Details und eine Abschätzung der relativen Energien.

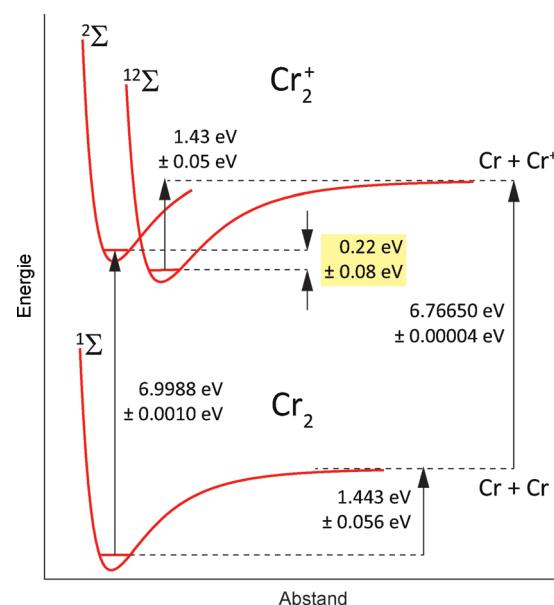
Der Effekt des XMCD ist auf den unterschiedlichen Röntgenabsorptionswirkungsquerschnitt einer magnetisierten Probe für rechts- und linkszirkularpolarisierte Strahlung empfindlich und bestimmt im Falle von 2p → 3d-Übergängen das magnetische Moment der 3d-Elektronen. Unsere experimentellen Ergebnisse sind für Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> in Abbildung 1 a dargestellt. Die obere Kurve zeigt den Mittelwert der mit beiden zirkulären Polarisationen gemessenen Spektren und gleicht einem mit linearer Polarisation und ohne angelegtes Magnetfeld gemessenen Spektrum aus einer früheren Veröffentlichung.<sup>[32]</sup> Die mittlere Kurve zeigt die in einem Magnetfeld von 5 T gemessenen Spektren beider zirkulärer Polarisationen, die untere Kurve die zugehörige XMCD-Asymmetrie. Wie bereits diskutiert,<sup>[32]</sup> liefert schon dieses lineare 2p-Absorptionsspektrum des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> wichtige Informationen aus dem Vergleich mit dem berechneten Spektrum des Chromatoms. Dieses trägt den deutlichen Fingerabdruck einer 3d<sup>5</sup>-6S-Konfiguration<sup>[33]</sup> und ist in Abbildung 1 a zusammen mit dem experimentellen Spektrum gezeigt. Beide Spektren sind nahezu identisch, die 3d-Zustände des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> nehmen also nicht an der kovalenten Bindung teil, sondern liegen nahezu atomar vor.<sup>[32]</sup> Daraus ergibt sich ein geringer Überlapp der 3d-Orbitale, woraus sich eine untere Grenze für die Bindungslänge in Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> ableiten lässt: Da die atomare radiale Verteilungsfunktion der 3d-Elektronen bei  $r > 1.35 \text{ \AA}$  auf < 1 % abfällt, kann ein Gleichgewichtsabstand von  $r_e > 2.7 \text{ \AA}$  für das Dimerkation angegeben werden. Bereits dieses Ergebnis schließt den von Gutsev et al. für Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> vorhergesagten<sup>[4]</sup>  $^2\Sigma$ -Grundzustand mit  $1.66 \pm 0.01 \text{ \AA}$  Bindungslänge aus und deutet stattdessen auf den Hochspinzustand, der bei großen Bindungslängen als Grundzustand vorhergesagt wird.

Der experimentelle Beweis dieser Hochspinkonfiguration wird durch XMCD erbracht. In den mittleren und unteren Kurven der Abbildung 1 a lässt sich ein klarer magnetischer Dichroismus erkennen, der eindeutig auf ein hohes magnetisches Moment hinweist. Dieser Hochspinzustand kann sogar quantitativ bestimmt werden, obwohl die XMCD-Spinsummenregel<sup>[34]</sup> nicht auf Konfigurationen 3d<sup>n</sup> mit  $n \leq 5$ , wie sie etwa in Chrom vorliegen,<sup>[35,36]</sup> angewendet werden kann. Aufgrund der lokalen atomaren Konfiguration 3d<sup>5</sup> 6S des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> kann das experimentelle XMCD-Spektrum mit dem für das Chromatom berechneten verglichen werden. Wegen der in den Röntgenabsorptionsspektren gezeigten schwachen Störung der 3d-Zustände sollte dieses Vorgehen eine gute Näherung sein. Eine Anpassung des gerechneten an das gemessene Spektrum ergibt eine nahezu ideale Übereinstimmung bei einer Ausrichtung des atomaren 3d-Moments von  $(62 \pm 2)\%$ . Darüber hinaus ergibt die Bahnsummenregel<sup>[37]</sup> des XMCD einen Wert von  $\mu_l = 0.05 \pm 0.22 \mu_B$ , d. h. einen verschwindenden Bahndrehimpuls im Rahmen der Fehlergrenzen. Wir beobachten also einen  $\Sigma$ -Zustand mit einer 3d-Magnetisierung von  $(0.62 \pm 0.02) \cdot 10 \mu_B = 6.2 \pm 0.2 \mu_B$ . Im Falle eines  $^{12}\Sigma$ -Zustands des Cr<sub>2</sub><sup>+</sup> mit vollständiger Parallelstellung aller 3d- und des einzelnen 4s $\sigma$ -Spins würde diese Magnetisierung bei einem Magnetfeld von 5 T nach der Brillouin-Funktion einer elektronischen Temperatur von  $18 \pm 1 \text{ K}$  entsprechen. Dies entspricht genau den Erwartungen für das Cr<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion, da unser Experiment bei einer Temperatur der Ionenfalle von  $13 \pm 1 \text{ K}$  durchgeführt wurde und eine Hochfrequenzheizung der gespeicherten Ionen von 4–8 K unter unseren experimentellen Bedingungen unvermeidbar ist.<sup>[28,30,31]</sup>

Der zweithöchste Spinzustand des  $\text{Cr}_2^+$  wird aus zwei  ${}^{10}\Sigma$ -Zuständen gebildet, die sich in der relativen Stellung der beitragenden Spins unterscheiden. Wie zu erwarten, und auch durch das atomare Röntgenabsorptionsspektrum gezeigt, bilden die 3d-Elektronen jeweils lokale  $S=5/2$ -Zustände, welche in Kombination mit dem einzelnen Spin des 4s $\sigma$ -Elektrons zum Gesamtspin des  $\text{Cr}_2^+$  koppeln. Die resultierenden Gesamtspins können unter der Annahme beschrieben werden, dass die beiden  $S=5/2$ -Spins zu einem 3d-Spin  $S_d$  koppeln, der seinerseits an den einzelnen 4s $\sigma$ -Spin koppelt. Diese Annahme ist nicht vollständig richtig, sollte aber eine gute Näherung darstellen. Daher kann ein Gesamtspin von  $S=9/2$  zum einen durch Kopplung der beiden  $S=5/2$ -Spins zu  $S_d=10/2$  und antiparallele Kopplung des 4s $\sigma$ -Spins erreicht werden, zum anderen durch Kopplung zu  $S_d=8/2$  mit paralleler Kopplung des 4s $\sigma$ -Spins. Wegen seines geringeren 3d-Moments würde ein  ${}^{10}\Sigma(S_d=8/2)$ -Zustand eine 3d-Magnetisierung von  $6.2 \pm 0.2 \mu_B$  in einem Magnetfeld von 5 T erst bei einer Temperatur von  $10 \pm 1$  K erreichen und kann daher ausgeschlossen werden, ebenso wie alle niedrigeren ( $S_d \leq 8/2$ ) Spinzustände. Der  ${}^{10}\Sigma(S_d=10/2)$ -Zustand würde die beobachtete Magnetisierung bei einer Temperatur von  $15 \pm 1$  K erreichen, diese ist bei der experimentell vorliegenden Ionenfallentemperatur von  $13 \pm 1$  K jedoch nahezu unmöglich zu erreichen. Darüber hinaus lässt sich im Folgenden zeigen, dass dieser  ${}^{10}\Sigma(S_d=10/2)$ -Zustand fast 1 eV ungünstiger als der  ${}^{12}\Sigma$ -Zustand sein sollte und daher sicher ausgeschlossen werden kann. Unsere experimentelle XMCD-Studie zeigt also direkt, dass der  ${}^{12}\Sigma$ -Zustand den Grundzustand des  $\text{Cr}_2^+$  darstellt.

Zu klären ist, was die ferromagnetische Kopplung bei einer Bindungslänge, bei der die 3d-Elektronen praktisch nicht überlappen, verursacht. Wie von Bauschlicher<sup>[38]</sup> detailliert für den Grundzustand  $(4s\sigma_g)^2(4s\sigma_u)^1(3d^5)(3d^5)$   ${}^{12}\Sigma$  des  $\text{Mn}_2^+$  diskutiert, liegt hier eine indirekte Austauchkopplung durch das gemeinsame 4s $\sigma$ -Elektron vor. Der intraatomare Austausch zwischen den 3d- und 4s-Elektronen des Chromatoms nimmt den zweithöchsten Wert unter den 3d-Metallen an: Die Energiedifferenz zwischen dem atomaren  ${}^7S$ -Grundzustand und dem angeregten  ${}^5S$ -Zustand, welche sich durch einen Spinflip des 4s-Elektron unterscheiden, beträgt 0.94 eV.<sup>[39]</sup> Wenn das 4s-Elektron nun ein 4s $\sigma$ -Orbital besetzt und sich daher mit gleicher Wahrscheinlichkeit an beiden Atomen aufhält, sollte die Energiedifferenz zwischen paralleler und antiparalleler Stellung des 4s $\sigma$ - zu den 3d-Spins jeweils etwa 0.47 eV betragen. Daher sollte der oben erwähnte  ${}^{10}\Sigma(S_d=10/2)$ -Zustand insgesamt etwa 0.94 eV über dem Grundzustand liegen, bei dem eine Parallelstellung der Spins erfolgt.

Die Identifikationen des Hochspingrundzustands von  $\text{Cr}_2^+$  führt auch zu einer Neubewertung eines thermodynamischen Kreisprozesses,<sup>[14,41]</sup> über den sich die relative Energie des  ${}^{12}\Sigma$ -Grundzustands und des niedrigerenergetischen angeregten  ${}^2\Sigma$ -Zustands aus Literaturwerten des Ionisationspotentials<sup>[40,41]</sup> und der Bindungsenergie<sup>[13,14,23]</sup> bestimmen lässt. Diese Werte lassen sich, wie in Abbildung 2 gezeigt, in einem Born-Haber-Kreisprozess verknüpfen: Die Photoionisation von neutralem  ${}^1\Sigma$   $\text{Cr}_2$  ergibt  ${}^2\Sigma$   $\text{Cr}_2^+$ , welches bei ähnlicher Bindungslänge ohne Spinflip in einem vertikalen



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung der Potentialkurven in einem Born-Haber-Kreisprozess zur Bestimmung der relativen Energien von Niedrig- und Hochspinzuständen des  $\text{Cr}_2^+$ ,  ${}^2\Sigma$  ( $S_d=0$ ) und  ${}^{12}\Sigma$  ( $S_d=10/2$ ). Der Hochspinzustand ist um  $0.22 \pm 0.08$  eV stabiler als der Niedrigspinzustand. Aus diesem Kreisprozess ergeben sich  $6.79 \pm 0.05$  eV für das adiabatische Ionisationspotential von  $\text{Cr}_2$ . Experimentelle Werte für Ionisationspotentiale und Bindungsenergien wurden Lit. [13, 23, 40, 41] entnommen. Die Darstellung ist stark vereinfacht, für eine realistischere Darstellung aller tiefliegenden Zustände des  $\text{Cr}_2$  siehe z. B. Andersson.<sup>[42]</sup> Die Potentialkurven von  $\text{Cr}_2^+$  sollten ähnlich komplex sein.

Übergang erreichbar ist.<sup>[41]</sup> Dieser  ${}^2\Sigma$ -Zustand des  $\text{Cr}_2^+$  ist durch unsere Ergebnisse nun als angeregter Zustand identifiziert. Die Bindungsenergie des  $\text{Cr}_2^+$  wurde jedoch für den  ${}^{12}\Sigma$ -Grundzustand bestimmt.<sup>[14,23]</sup> In Kombination mit dem Ionisationspotential des Chromatoms<sup>[40]</sup> und der experimentell bestimmten Bindungsenergie<sup>[13,14]</sup> des  $\text{Cr}_2$  können wir nun die Energiedifferenz zwischen den  ${}^{12}\Sigma$ - und  ${}^2\Sigma$ -Zuständen des  $\text{Cr}_2^+$  zu  $0.22 \pm 0.08$  eV angeben. Dieser Wert ist deutlich geringer als die 1.33 eV aus einer „Goldstandard“-Rechnung<sup>[25]</sup> von Yamada et al. und zeigt die Schwierigkeit der richtigen Beschreibung dieses Grundzustands selbst bei höchstmöglicher Rechengenauigkeit. Ähnlich wie bei  $\text{Cr}_2$ , wo die entsprechenden  ${}^1\Sigma$ - und  ${}^{11}\Sigma$ -Zustände in ihrer energetischen Reihenfolge umgekehrt sind, führt die Existenz tiefliegender angeregter Zustände des  $\text{Cr}_2^+$  zu Komplikationen in Theorie und Experiment.<sup>[12–22,42]</sup>

Zum Abschluss dieser Überlegungen möchten wir noch erwähnen, dass, ähnlich wie bei  $\text{Mn}_2^+$ <sup>[5,6,38,43,44]</sup> die Bindung und elektronische Struktur des  $\text{Cr}_2^+$  im Doppelaustauschmodell des Festkörpers von Zener<sup>[45,46]</sup> beschrieben werden kann. In beiden Molekülionen bewirkt der ungepaarte Spin eines einzelnen Elektrons in einem 4s-abgeleiteten Molekülorbital eine ferromagnetische Kopplung der lokalisierten 3d-Elektronen in Hochspinzuständen über starke intraatomare Austauschkopplung und Korrelation.

Zusammenfassend wurde der  ${}^{12}\Sigma$ -Grundzustand des zweiatomigen  $\text{Cr}_2^+$  über zirkularen magnetischen Röntgen-

dichroismus experimentell bestimmt. Anhand eines thermodynamischen Kreisprozesses wurde gezeigt, dass dieser  $^{12}\Sigma$ -Zustand etwa  $0.22 \pm 0.08$  eV unter dem niedrigsten  $^2\Sigma$ -Zustand liegt, der oft als Grundzustand angenommen wird. In  $\text{Cr}_2$  und  $\text{Cr}_2^+$  zeigen sich zwei Extremfälle elektronischer Konfiguration, die vollständige Spinpaarung der bindenden 3d-Elektronen in Singulett- $\text{Cr}_2$  sowie vollständig ungepaarte Spins lokalisierter 3d-Elektronen in Dodekaplett- $\text{Cr}_2^+$ . In gemischtvalem Cr $_2^+$  ist der einfachste Fall der s-d-Austauschkopplung lokalisierter 3d-Hochspinzustände durch ein einzelnes 4s-Elektron realisiert, es kann daher als Modellsystem für den indirekten Austausch angesehen werden. Die Bindung in  $\text{Cr}_2^+$  lässt sich in Analogie zu  $\text{Mn}_2^+$  verstehen, obwohl sich die entsprechenden neutralen Moleküle stark unterschiedlich verhalten.<sup>[38]</sup> Unsere Ergebnisse zeigen, dass Moleküle der 3d-Übergangsmetalle mit halbgefüllten Schalen sich unter der Voraussetzung großer Gleichgewichtsabstände ähnlich verhalten können wie die Lanthanoiden mit ihren stark lokalisierten 4f-Elektronen.

**Stichwörter:** Austauschwechselwirkung · Chrom · Ionenfallen · Magnetische Eigenschaften · Röntgenabsorptionsspektroskopie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4498–4501  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4581–4584

- [1] M. D. Morse, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
- [2] J. A. Alonso, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637.
- [3] J. R. Lombardi, B. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2431.
- [4] G. L. Gutsev, C. W. Bauschlicher, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4755.
- [5] C. A. Baumann, R. J. Van Zee, S. V. Bhat, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 190.
- [6] M. Cheeseman, R. J. Van Zee, H. L. Flanagan, W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1553.
- [7] C. Camacho, S. Yamamoto, H. A. Witek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5128.
- [8] D. Tzeli, U. Miranda, I. G. Kaplan, A. Mavridis, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 154310.
- [9] C. Angeli, A. Cavallini, R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244317.
- [10] I. Negodaev, C. de Graaf, R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 290.
- [11] S. Yamamoto, H. Tatewaki, H. Moriyama, H. Nakano, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124302.
- [12] V. E. Bondybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 443.
- [13] K. Hilpert, K. Ruthardt, *Ber. Bunsen-Ges.* **1987**, *91*, 724.
- [14] C.-X. Su, D. A. Hales, P. B. Armentrout, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 199.
- [15] K. Hongo, R. Maezono, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 1243.
- [16] F. Ruipérez, M. Piris, J. M. Ugalde, J. M. Matxain, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2055.
- [17] Y. Kurashige, T. Yanai, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 094104.
- [18] F. Ruipérez, F. Aquilante, J. M. Ugalde, I. Infante, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1640.
- [19] Y. Kitagawa, Y. Nakanishi, T. Saito, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3315.
- [20] T. Müller, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12729.
- [21] C. Angeli, B. Bories, A. Cavallini, R. Cimiraglia, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 054108.
- [22] G. Moritz, M. Reiher, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 034103.
- [23] T. Majima, K. Tono, A. Terasaki, T. Kondow, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] N. Desmarais, F. A. Reuse, S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5576.
- [25] Y. Yamada, K. Hongo, K. Egashira, Y. Kita, U. Nagashima, M. Tachikawa, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *555*, 84.
- [26] J. T. Lau, J. Rittmann, V. Zamudio-Bayer, M. Vogel, K. Hirsch, P. Klar, F. Lofink, T. Möller, B. v. Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 1534.
- [27] K. Hirsch, J. T. Lau, P. Klar, A. Langenberg, J. Probst, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, B. von Issendorff, *J. Phys. B* **2009**, *42*, 154029.
- [28] M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller, B. v. Issendorff, J. T. Lau, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 057201.
- [29] S. Peredkov, M. Neeb, W. Eberhardt, J. Meyer, M. Tombers, H. Kampschulte, G. Niedner-Schäteburg, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 233401.
- [30] V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Kossick, M. Vogel, R. Richter, A. Terasaki, T. Möller, B. v. Issendorff, S. Kümmel, J. T. Lau, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 115425.
- [31] A. Langenberg, K. Hirsch, A. Ławicki, V. Zamudio-Bayer, M. Niemeyer, P. Chmiela, B. Langbehn, A. Terasaki, B. v. Issendorff, J. T. Lau, *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 184420.
- [32] J. T. Lau, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Probst, R. Richter, J. Rittmann, M. Vogel, V. Zamudio-Bayer, T. Möller, B. von Issendorff, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 241102.
- [33] K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, F. Ameseder, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Vogel, T. Möller, B. v. Issendorff, J. T. Lau, *Phys. Rev. A* **2012**, *85*, 062501.
- [34] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 694.
- [35] W. L. O'Brien, B. P. Tonner, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 12672.
- [36] C. Piamonteze, P. Miedema, F. M. F. de Groot, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 184410.
- [37] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1943.
- [38] C. W. Bauschlicher, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 95.
- [39] J. Sugar, C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, Supplement No. 2.
- [40] M. C. E. Huber, R. J. Sandeman, E. F. Tubbs, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1975**, *342*, 431.
- [41] B. Simard, M.-A. Lebeault-Dorget, A. Marijnissen, J. J. ter Meulen, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9668.
- [42] K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 212.
- [43] M. F. Jarrold, A. J. Illies, M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7339.
- [44] A. Terasaki, A. Matsushita, K. Tono, R. T. Yadav, T. M. Briere, T. Kondow, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9367.
- [45] C. Zener, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 440.
- [46] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **1955**, *100*, 675.

Eingegangen am 13. November 2014,  
veränderte Fassung am 11. Dezember 2014  
Online veröffentlicht am 13. Februar 2015