

# Die Struktur von Nanopartikeln: Experiment und Theorie

Gerd Ganteför

Institut für Festkörperforschung  
Forschungszentrum Jülich GmbH

## I. Einleitung

Die alltägliche Umgebung des Menschen ist geprägt durch die verschiedenen Erscheinungsformen der Materie: Festkörper, Flüssigkeiten und Gase. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Materials (z.B. Farbe, elektrische Leitfähigkeit) können durch verschiedene Parameter beeinflusst werden (z.B. Art des Materials, Temperatur, Druck). Die Eigenschaften ändern sich zunächst nicht in Abhängigkeit von der Größe einer Materieprobe, solange ein Teilchen aus "vielen" Atomen besteht. Die Eigenschaften eines einzelnen Atomes sind aber verschieden von denen eines Festkörpers. So zeigt das optische Emissionsspektrum eines Atoms scharfe Linien, während ein Festkörper breite Emissionsbänder aufweist. Bei der Untersuchung immer kleinerer Materieproben ist also zu erwarten, daß sich die Eigenschaften ändern. In welchem Größenbereich erste Abweichungen vom den Eigenschaften des Festkörpers auftreten und ob die Veränderung sprunghaft oder kontinuierlich geschieht, ist Gegenstand der "Cluster"-Forschung.

Unter Clustern werden wir im folgenden Bruchstücke von Festkörpern verstehen, die aus 2-1000 Atomen bestehen. Der Durchmesser dieser Teilchen variiert zwischen 0.1nm und 10nm, weshalb auch der Begriff Nanopartikel benutzt wird. Die Größe eines Clusters wird durch die Anzahl seiner Atome  $n$  angegeben und als Index an das Symbol des chemischen Elementes geschrieben, z.B.  $\text{Xe}_{13}$  oder  $\text{Au}_{55}$  oder für Molekülcluster  $(\text{CO}_2)_7$  oder  $\text{Na}_{12}\text{Cl}_{12}$ .

Ähnlich wie die Festkörper können Cluster nach ihrer Bindungsart klassifiziert werden, z.B.:

1. Van-der-Waals Cluster (z.B. Edelgase,  $\text{CO}_2$ , ...)
2. Metallcluster (Alkalis, Übergangsmetalle, ...)
3. Ionisch gebundene Cluster ( $\text{NaCl}$ , ...)
4. Kovalent gebundene Cluster (C, Si, S ...)

Dieser Beitrag beschränkt sich auf die einfachsten Bindungsarten (1.-3.). Ein weiterer Beitrag in dieser Ferienschool wird ein Beispiel für kovalent gebundene Cluster behandeln ( $\text{C}_n$ ).

Erste Messungen, die im Rahmen einfacher Modellvorstellungen interpretiert werden, zeigen, daß unterschiedliche Eigenschaften eines Clusters sich unterschiedlich schnell mit wachsender Größe dem Wert des Festkörpers annähern. Die Frage, ab welcher Größe ein Cluster dem Festkörper ähnlich ist, hängt vom Material und von der Eigenschaft ab, für die man sich interessiert und läßt sich nicht allgemein beantworten. Zum Beispiel besitzen kleine  $\text{NaCl}$  Cluster ( $n \sim 20$ ) bereits annähernd die geometrische Struktur eines Festkörpers<sup>1</sup>, während Kohlenstoff unter bestimmten Voraussetzungen bis zu sehr großen Atomzahlen ( $n > 10000$ ) Hohlkugeln und "Zwiebeln" (ineinandergeschachtelte Hohlkugeln) bildet, die nur wenig Ähnlichkeit mit Graphit oder Diamant aufweisen<sup>2</sup>.

Weitgehend bekannt sind die Eigenschaften der Materie für die beiden Endpunkte der Größenskala, die der Atome und des Festkörpers. Darüberhinaus sind für viele Elemente die Dimere ( $n=2$ ) und die Trimere ( $n=3$ ) mit den Methoden der Molekülphysik eingehend studiert worden.

Zu Beginn der Clusterforschung hat sich herausgestellt, daß die etablierten experimentellen und theoretischen Methoden der Molekül- und Festkörperphysik nicht unmittelbar auf die Cluster anwendbar sind. Eine theoretische Modellierung ist schwierig, da die Anzahl von involvierten Teilchen im Vergleich zu kleinen Molekülen groß ist. Im Gegensatz zum Festkörper besitzen die Cluster meist niedrige Symmetrie (keine Periodizität), so daß auch die Festkörpertheoretischen Methoden nicht ohne weiteres auf die Beschreibung der Cluster übertragen werden können. Relativ kleine Cluster mit 2-10 Atomen können erfolgreich mit Hilfe theoretischer Methoden<sup>3</sup> der Molekülphysik beschrieben werden. In letzter Zeit ist es möglich geworden, diese Rechnungen sogar auf Cluster mit mehr als 20 Atomen<sup>4</sup> (z.B.  $C_{60}$  und  $Si_{45}$ ) auszudehnen. Allerdings steigt die dazu nötige Rechenzeit ungefähr proportional zur Anzahl der möglichen Geometrien (Isomere) des Clusters. Die Anzahl der Isomere steigt aber stärker als exponentiell mit der Clustergröße.

Übliche experimentelle Methoden der Strukturanalyse können nicht verwandt werden, da die Teilchen so klein sind, daß Methoden wie z.B. die Elektronenmikroskopie versagen. Andere Methoden wie Röntgenstrukturanalyse und NMR (Nuclear Magnetic Resonance) benötigen Festkörperproben, die aus dem zu untersuchenden Material bestehen. Solche Proben können aber aus den meisten Clustern nicht hergestellt werden, weil die benötigten relativ großen Mengen von Clustern einer Größe (noch) nicht erzeugt werden können. Darüberhinaus sind die meisten Clustersorten in einem Festkörperverbund (z.B. einer aufgedampften Schicht) nicht stabil, sondern verschmelzen schon bei Raumtemperatur zu größeren Aggregaten oder amorphen Material. Nur besonders stabile Cluster, die keine ungesättigten Bindungen an der Oberfläche aufweisen oder aus einem sehr hartem Material (Mo, W, ...) bestehen, behalten zumindest teilweise ihre Identität in einem Pulver oder einer dicken Schicht. Clustermaterialien, also Festkörper aus Nanopartikeln, gibt es bisher nur aus Clustern, die keine offenen Bindungen aufweisen (kleine Schwefelcluster, bestimmte Kohlenstoffcluster wie  $C_{60}$ ) oder die aus sehr harten Metallen bestehen. Sehr dünne Schichten, die aus isoliert auf einer Oberfläche liegenden Cluster bestehen, können jedoch im Rahmen der heutigen technischen Möglichkeiten hergestellt werden. Allerdings erfordern solche Experimente an deponierten Clustern eine intensive Clusterquelle und sehr empfindliche Untersuchungsmethoden (z.B. Tunnelmikroskop, Photoelektronenspektroskopie), so daß auf diesem Gebiet bisher auch nur wenige Ergebnisse veröffentlicht wurden<sup>5</sup>. Gerade diese Experimente sind im Rahmen einer möglichen Anwendung von Clustern z.B. in der Katalyse (z.B. Fahrzeugabgase) oder in der Mikroelektronik (nanostrukturierte Bauelemente) sehr interessant.

Wegen der genannten Schwierigkeiten, festkörper-ähnliche Proben von Clustermaterialien herzustellen, haben die meisten Experimente sich bisher auf Gasphasenuntersuchungen ähnlich der Molekülphysik (z.B. Laserspektroskopie) konzentriert<sup>6</sup>. Die Ergebnisse von Experimenten an "freien" Clustern (im Gegensatz zu "deponierten" Clustern) lassen sich auch direkt mit Rechnungen zur Struktur von Clustern vergleichen. Das Substrat, auf dem deponierte Cluster liegen, bewirkt mit großer Wahrscheinlichkeit eine Strukturänderung im Cluster. Die durch die Substrat-Cluster Wechselwirkung induzierte Strukturänderung ist nur schwer erfaßbar, wenn die "ungestörte" Struktur des freien Clusters unbekannt ist.

In der Molekülphysik übliche Methoden müssen allerdings für die Spektroskopie von Clustern den speziellen Problemen angepaßt werden. Hauptproblem ist die Separation der Cluster aus einer Clusterquelle nach ihrer Größe. Die meisten Clusterquellen erzeugen ein Gemisch von Clustern verschiedener Größe, das vor einem Experiment nach einzelnen Massen getrennt werden sollte. Es gibt verschiedene Wege, dieses Problem zu lösen. Ein Weg ist, die Breite der Größenverteilung der Cluster, die mit einer bestimmten Quelle erzeugt werden, möglichst klein um eine mittlere variable Masse zu halten. Dies wird durch eine Optimierung der Entstehungs-

bedingungen der Cluster in der Quelle erreicht. Meßergebnisse können dann als Funktion der mittleren Größe der Cluster dargestellt werden. Diese Methode eignet sich, um die Entwicklung von gewissen Eigenschaften von Clustern über einen sehr großen Massenbereich zu studieren, während jedoch Feinstrukturen in der Massenabhängigkeit nicht beobachtet werden können<sup>7</sup>.

Je nachdem, welche Eigenschaft eines Clusters in einem Experiment bestimmt werden soll, ist daß Problem einer exakten Massenseparation mehr oder weniger einfach zu lösen. Die Lösungswege sind in jedem Experiment unterschiedlich; daher wird in diesem Beitrag als Beispiel nur für eine Untersuchungsmethode (die Photoelektronenspektroskopie) eine Lösung des Massenseparationsproblems diskutiert. In diesem Fall wird das Experiment nicht an einem neutralen Strahl von Clustern durchgeführt, sondern an einem Strahl geladener Cluster. Der Ionenstrahl wird vor dem eigentlichen Experiment durch elektrische (oder magnetische) Felder in einzelne Clustergrößen aufgetrennt. An einem neutralen Teilchenstrahl wäre eine solche Trennung sehr viel aufwendiger.

Verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften der Cluster in der Gasphase (d.h. als freie Teilchen im Vakuum) sind experimentell relativ leicht zugänglich<sup>6</sup>:

- Masse, relative Häufigkeit, Stabilität und Fragmentation
- Elektronenorbitale im Cluster
- Ionisationspotential, Elektronenaffinität
- Photoabsorptionsbanden
- Vibrationsfrequenzen
- Magnetisches Moment und elektrische Polarisierbarkeit
- Adsorption von Molekülen (Solvation)
- Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen

An isolierten, auf Oberflächen deponierten Clustern werden weitere Experimente durchgeführt:

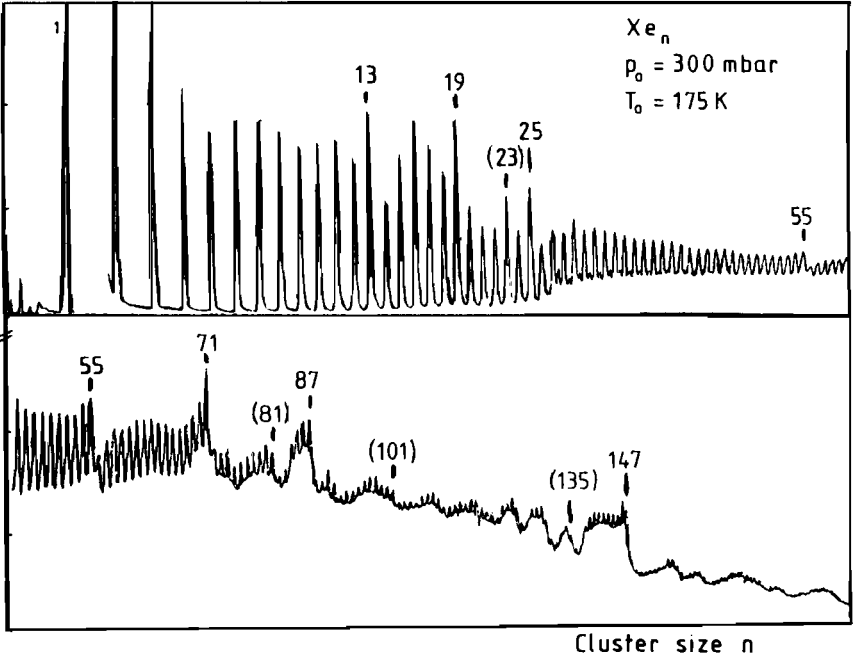
- Photoelektronenspektren deponierter Cluster
- "Abbild" des deponierten Clusters (Tunnelmikroskop)
- Katalytische Eigenschaften

Entsprechende Experimente können auf alle oben genannten Clustersorten angewandt werden, deren Diskussion den Rahmen dieses Artikels bei weitem sprengt. Dieser Beitrag beschränkt sich auf die Beschreibung einiger Erzeugungsmethoden von Clustern sowie der Aufnahme von Massenspektren und einer Methode der Messung von Photoelektronenspektren an freien Clustern. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Strukturmodellen der einfachsten Cluster (Van-der-Waals-, Metall- und ionisch gebundene Cluster) verglichen.

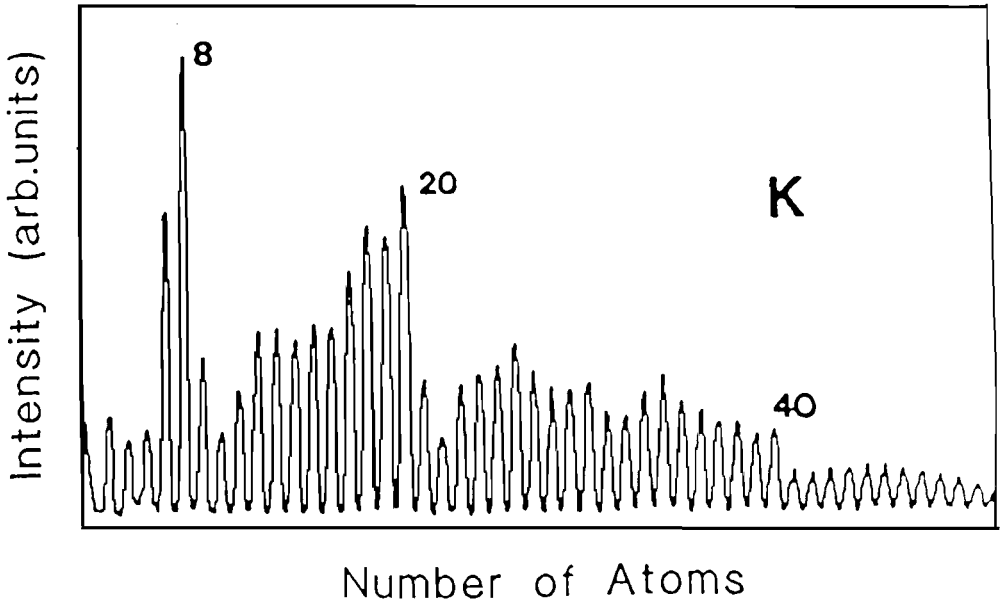
## II. Massenspektroskopie

Ein typisches Clusterexperiment besteht aus 3 Komponenten: einer Clusterquelle, dem Massenspektrometer und der eigentlichen Meßapparatur. Ein erstes und sehr wichtigstes Meßergebnis der Clusterforschung ist das Massenspektrum. Dies ist ein Diagramm der von einem Detektor nachgewiesenen Intensität des Massensignals aufgetragen gegen die Masse. Fig.1 zeigt Massenspektren von drei verschiedenen Clustersorten ( $Xe_n^+$ ,  $K_n^+$ ,  $Na_nCl_m^+$ ) als Beispiele für Cluster der drei genannten Bindungsarten. Ein Clustermassenspektrum zeigt scharfe Linien bei Massen, die einem Vielfachen der Masse des Atoms entsprechen. Bei Molekülclustern können auch Linien bei Massen auftreten, die nicht einem Vielfachen der Masse des molekularen Bausteins entsprechen, sondern um die Masse eines Bruchstücks des Moleküls verschoben sind.

Massenspektren geben im allgemeinen die Häufigkeitsverteilung von positiven oder negativen Ionen wieder, da die Massentrennung in Spektrometern mit Hilfe elektrischer und magnetischer



Figur 1a Flugzeitmassenspektrum von  $Xe_n^+$  Clustern<sup>8</sup>.



Figur 1b Quadrupolmassenspektrum von  $K_n^+$  Clustern<sup>10</sup>.

Felder geschieht. Häufigkeitsverteilungen neutraler Cluster können nur unter wesentlich größerem Aufwand gemessen werden. Wenn allerdings bei der Ionisation die Häufigkeitsverteilung der Cluster nicht verändert wird, gibt das Massenspektrum der Ionen die Verteilung der neutralen Cluster wieder. Dies ist z.B. in Fig. 1b der Fall. Die dort gezeigte Häufigkeitsverteilung gibt annähernd die Intensitäten der neutralen Cluster wieder, obwohl tatsächlich positive Ionen spektroskopiert wurde. Unter normalen Bedingungen induziert jedoch die Ionisation oder Elektronenanlagerung Fragmentationsprozesse in den Clustern. Die innere Energie, die durch den Prozeß im Cluster frei wird, führt zu einer Erhitzung des Clusters und im folgendem zum Abdampfen von einzelnen Atomen oder Bruchstücken. Der Cluster "kühlt" durch "Verdunstung". Die Fragmentationsprozesse verändern das Massenspektrum und erschweren dessen Interpretation.

Ein typisches Clustermassenspektrum zeigt eine monotone Serie von Linien, die aufgetragen gegen die Masse einen äquidistanten Abstand haben. Dieser einfache Nachweis der Existenz von Clustern mit Massen, die einem Vielfachen der Masse des einzelnen Bausteins entsprechen, ist nicht weiter überraschend. Aber wie in Fig. 1 gezeigt, weisen die Massenspektren verschiedener Materialien unterschiedliche Intensitäten für bestimmte Clustergrößen auf. Es werden besonders intensive Linien beobachtet wie z.B.  $\text{Xe}_{13}^+$ ,  $\text{K}_8$  und  $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$ . Diese Clustergrößen werden "magische Zahlen" genannt und mit einer großen relativen Stabilität dieser Cluster erklärt. Das Auftreten der magischen Zahlen hängt jedoch auch von der Herstellungsmethode und dem Ladungszustand der Cluster ab. Daher sollen zunächst die Clusterquellen, die wichtigsten Methoden der Massenspektroskopie und die Ionisation bzw. die Anlagerung von Elektronen beschrieben werden. Erst danach werden die Experimente, die zu den Ergebnissen von Bild 1 führen, beschrieben und die beobachteten magischen Zahlen mit Vorhersagen einfacher Modelle verglichen.

## II. 1. Clusterquellen

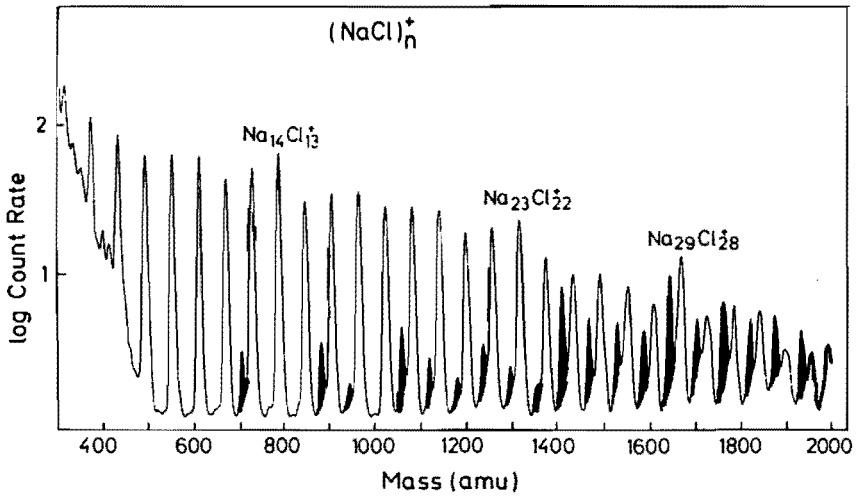
Je nach Material (Metall, Gas, Isolator etc.) gibt es verschiedene Clustererzeugungsmethoden, die sich in der Größenverteilung, der Ladung und in der Temperatur der erzeugten Cluster unterscheiden.

### - Düsenstrahlexpansion

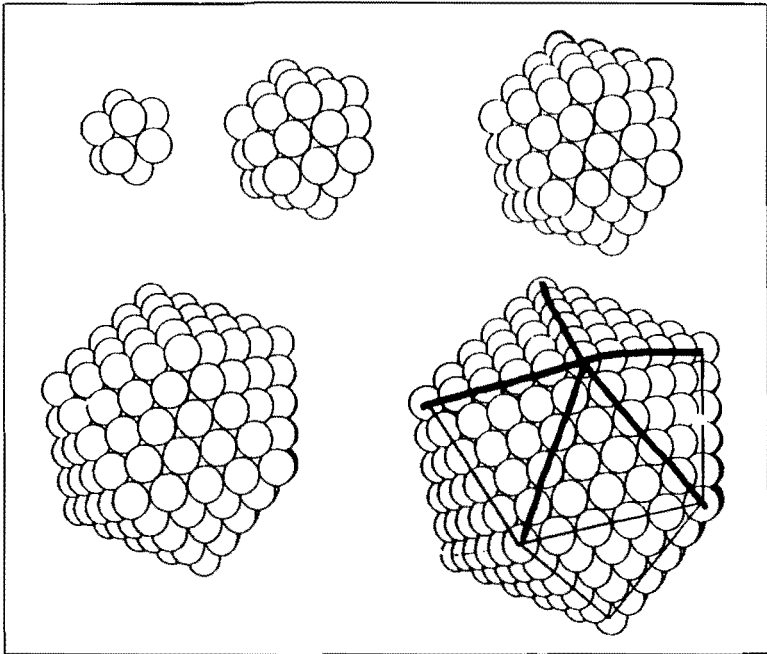
Wenn Gas unter hohem Druck durch eine Düse ausströmt, kühlt es ab. Ist die Abkühlung ausreichend stark, kondensiert ein Teil des Gases im Bereich direkt hinter der Düsenöffnung zu neutralen Clustern. Die Kondensation des Gases in Form von Clustern entspricht der Bildung von Nebel in einer mit Wasserdampf angereicherten, abkühlenden Atmosphäre. Die Größenverteilung variiert über einen sehr großen Bereich von Dimeren bis zu "Schneeflocken" im Millimeterbereich und ist abhängig von der Stärke des Druckgefälles in der Düse und der Form der Düse. Diese einfache Methode eignet sich für alle Gase, aber auch Flüssigkeiten und leicht verdampfbare Metalle. Im letzteren Fall ist die Düse eine Öffnung in einem abgeschlossenen, geheizten Ofen. Diese Quellen liefern einen kontinuierlichen neutralen Clusterstrahl.

### - Sputterquelle

Ein hochenergetischer Teilchenstrahl (z.B.  $\text{Ar}^+$ -Ionen mit 1-2 keV Energie) schlägt aus einer Festkörperoberfläche Teilchen heraus (Sputtern). Auf makroskopischer Skala ist der Prozeß dem "Sandstrahlen" vergleichbar. Aus der Oberfläche des getroffenen Materials werden hauptsächlich neutrale, positiv und negativ geladene Atome herausgeschlagen. In wesentlich geringem Maße werden auch kleine Cluster des Targetmaterials abgespalten. Diese Quelle wird als kontinuierliche Stromquelle für positive und negative Clusterionen verwandt, wobei der Strom mit wachsender Clustergröße stark abnimmt. Für positive Metallatome (z.B.  $\text{Ag}^+$ ) werden etwa 100nA erreicht, für Cluster bis  $n=10$  liegt der Strom bei etwa 1nA. Für die Erzeugung großer Cluster ( $n>50$ ) ist diese Quelle ungeeignet. Für Cluster im Größenbereich  $n=2-20$  ist die



Figur 1c Quadrupolmassenspektrum von  $\text{Na}_n\text{Cl}_m^+$  Clustern<sup>1</sup>.



Figur 2 Die ersten fünf Icosaeder mit  $n=13, 55, 147, 309$  und  $561$  Atomen pro Cluster<sup>8</sup>.

Sputterquelle die zur Zeit einzige Ionenquelle, die ausreichende Ionenstrahlintensitäten für Beschichtungen von Oberflächen mit massenseparierten Clustern liefert<sup>5</sup>. Die durch Sputtern erzeugten Partikel sind sehr heiß, so daß diese Quelle für die Untersuchung der Struktur von Clustern nicht verwendet wird. Im Extremfall sind die so erzeugten Cluster flüssig und besitzen keine feste geometrische Struktur.

### - Laserverdampfungsquelle

Bei dieser Quelle wird das Material durch einen Lichtpuls aus einem Hochleistungslaser (z.B. Excimerlaser, Yag-Laser) verdampft. Der Lichtpuls trifft auf eine Festkörperoberfläche (z.B. ein sich drehender Stab oder eine Scheibe) und erzeugt ein Plasma direkt über der Oberfläche, das aus aus der Oberfläche herausgeschlagenen Atomen, Ionen und Elektronen besteht. Über die Oberfläche wird ein Trägergas (z.B. Helium) geblasen, das das Plasma mitreißt und in dem es sich abkühlt. Das Gemisch aus dem Trägergas und dem verdampften Material wird durch eine Düse ins Vakuum expandiert. Während der Abkühlung des Plasmas im Kanal vor der Düse und im Bereich der Expansion bilden sich Cluster. Mit dieser Quelle lassen sich alle Materialien verdampfen, aus denen sich Stäbe oder Scheiben fertigen lassen. Insbesondere Cluster aus schwer verdampfenden Materialien wie Wolfram oder Molybdän können mit dieser Methode erzeugt werden. Diese gepulste Quelle erzeugt neutrale sowie positiv und negativ geladene Clusterpakete mit ähnlichen Größenverteilungen wie eine Düsenstrahlquelle. Die mittlere Größe der Cluster hängt vom Partialdruck des verdampften Materials innerhalb des Trägergases, den Abkühlzeiten und der Stärke der Expansion ab. Die Wiederholraten hängen vom verwendeten Verdampfungslaser ab und liegen zwischen 10 und 200Hz. Die mittleren Intensitäten an erzeugten Clustern (mittlere Ströme von 1-10 pA) sind wesentlich niedriger als bei den beiden bereits erwähnten kontinuierlich arbeitenden Quellen. Die Vorteile dieser Quelle liegen in ihrer Vielseitigkeit, in der relativ hohen Intensität innerhalb eines Pulses und in der niedrigen Temperatur der erzeugten Cluster und Clusterionen.

Es existiert eine Vielzahl weiterer Methoden, Cluster zu erzeugen. Die drei genannten Quellen sind sehr verbreitet und mindestens eine von ihnen ist in mehr oder weniger abgewandelter Form in fast jedem Clusterlabor zu finden. Fast alle Typen von Clusterquellen erzeugen allerdings nur sehr geringe Mengen von Clustern einer Größe, so daß immer noch an der Entwicklung intensiverer Quellen gearbeitet wird.

## II. 2. Massenspektrometer

Die von einer Quelle erzeugten Cluster müssen mit einer geeigneten Methode nach ihrer Größe sortiert werden. Liegen die Cluster geladen vor, geschieht dies mit Hilfe geeigneter elektrischer und magnetischer Felder. Ein in der Molekülphysik und Chemie benutztes Verfahren ist die Ablenkung eines Ionenstrahls, der eine definierte kinetische Energie besitzt, in einem homogenen Magnetfeld. Die Ablenkung hängt dann von der Masse der Teilchen ab. Ein Massenspektrum erhält man, indem das Signal eines Teilchendetektors, der bei einem bestimmten Ablenkwinkel aufgestellt ist, bei sich kontinuierlich veränderndem Magnetfeld gemessen wird. Ein solches klassisches Massenspektrometer ist allerdings wegen des benötigten Elektromagneten recht teuer, insbesondere wenn schwere Partikel (starkes magnetisches Feld) untersucht werden sollen. Daher werden in den meisten Labors preiswertere Massenspektrometer, die ausschließlich mit elektrischen Feldern arbeiten, verwandt.

### - Quadrupolmassenspektrometer

Zwischen vier parallelen Metallstäben wird ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld mit einem statischen elektrischen Feld überlagert. Die Transmission für einen auf der zentralen Achse zwischen den vier Stäben verlaufenden Ionenstrahl hängt stark von der Masse ab. Für eine bestimmte Masse ist die Bahn in dem elektrischen Feld entlang der Achse stabil, während für alle anderen Massen die Bahn instabil ist und die Ionen abgelenkt werden. Das Ende der

0.1-1m langen Stäbe erreichen nur Ionen einer bestimmten Masse, die von den Parametern des elektrischen Feldes zwischen den Stäben abhängt. Ein Massenspektrum ist ein Diagramm der Intensität des Ionensignal am Austritt des Quadrupolmassenspektrometers aufgetragen gegen die transmittierte Masse (definiert durch die beiden elektrischen Felder). Das Spektrometer eignet sich für kontinuierliche und gepulste positive und negative Ionenstrahlen. Der Massenbereich ist normalerweise auf relativ kleine Massen beschränkt ( $<2000$  amu) und die Transmissionsverluste durch das Spektrometer nehmen mit wachsender Masse stark zu. Das Massenspektrum der NaCl-Cluster (Fig. 1c) ist mit einem Quadrupolmassenspektrometer aufgezeichnet worden<sup>1</sup>.

### - Flugzeitmassenspektrometer

Ionen verschiedener Masse werden gleichzeitig auf eine bestimmte kinetische Energie beschleunigt. Dies geschieht in einem homogenen elektrischen Feld. Die Beschleunigung beginnt entweder mit dem Einschalten des Feldes oder mit der plötzlichen Ionisation der vorher neutralen Teilchen durch einen gepulsten Laser. Nach dem Durchlaufen einer feldfreien Flugzeitstrecke (Länge 0.01 - 2m) erreichen die Ionen einen Detektor. Die Zeit, die die Ionen nach dem Start zum Erreichen des Detektors benötigen, ist um so länger, je schwerer die Teilchen sind. Im Gegensatz zum Quadrupolmassenspektrometer erreichen alle Ionen den Detektor. Es geschieht keine räumliche, sondern eine zeitliche Massentrennung. Das zeitabhängige Signal des Ionendetektors gibt direkt das Massenspektrum wieder. Eine typische Eigenheit eines Flugzeitmassenspektrums ist das Zusammenlaufen der Massenlinien mit wachsender Masse auf einer linearen Flugzeitskala. Die Flugzeitmassenspektren werden häufig mit der Flugzeit als x-Achse gezeigt. Die Flugzeit ist proportional zur Wurzel aus der Masse, so daß äquidistante Linien bei großen Massen zusammenzulaufen scheinen. Fig. 1a zeigt diesen für Flugzeitmassenspektren typischen Effekt<sup>8</sup>. Durch verschiedene Maßnahmen läßt sich die Massenauflösung zu sehr hohen Werten treiben und erlaubt so die Untersuchung sehr großer Cluster einer genau definierten Größe<sup>9</sup>.

## II.3. Ionisation und Anlagerung von Elektronen

Die meisten Verfahren, die Größe eines Clusters zu bestimmen, basieren auf der Ablenkung von Clusterionen in elektrischen oder magnetischen Feldern. Die Sputterquelle und die Laserverdampfungsquelle erzeugen direkt positive und negative Cluster. Wird eine Clusterquelle verwandt, die nur neutrale Cluster erzeugt, ist es notwendig, die Cluster nachträglich zu ionisieren. Dies kann z.B. durch Photoionisation mit UV-Licht oder durch Elektronenstoßionisation erreicht werden. Das Erzeugen von negativ geladenen Teilchen erfordert die Anlagerung langsamer Elektronen. In jedem Fall führt die Ionisation oder die Anlagerung von Elektronen zu einer Erwärmung des Clusters. Bei Anlagerung eines Elektrons wird die Bindungsenergie des Elektrons frei. Die Geometrie eines neutralen Clusters ist in den meisten Fällen verschieden von der eines positiv oder negativ geladenen Teilchens. Bei der Ionisation führt die Änderung des Ladungszustands zu einer geometrischen Umlagerung der Atome. Der Cluster relaxiert nach der Ionisation in die neue Gleichgewichtsgeometrie des Ions. Diese Relaxationsbewegung entspricht der Anregung von Phononen und ist äquivalent einer thermischen Anregung. Werden die Ionen nicht durch eine anschließende Wechselwirkung mit anderen Teilchen gekühlt, bleiben sie heiß. Ist die thermische Anregung in einem Cluster größer als die Bindungsenergie eines Atoms an den Cluster, kann die Abkühlung durch Abdampfen eines neutralen Atoms erfolgen (Fragmentation, unimolekularer Zerfall).

In einigen Fällen gelingt es, neutrale Cluster nahezu ohne anschließende Fragmentation zu ionisieren (Fig. 1b)<sup>10</sup>. Dies ist nur dann möglich, wenn die Energie, die dem Unterschied zwischen der neutralen und der ionischen Gleichgewichtsgeometrie entspricht, nicht sehr viel größer ist als die Bindungsenergie eines einzelnen Atoms an den Cluster. Darüberhinaus muß der Ionisationsprozeß "sanft" geschehen, d.h. nahe der Energieschwelle. Z.B. sollte im Fall der



Photoionisation die Energie der Photonen möglichst knapp oberhalb des Ionisationspotentials liegen.

Werden also "heiße" Cluster in einer Quelle oder durch die Ionisation erzeugt, können diese ihre innere Energie durch Abdampfen von einem oder mehreren Atomen erniedrigen. Die innere Energie ist über die diversen Freiheitsgrade des Clusters verteilt. Zum Abdampfen eines Atoms müssen sich, bildlich gesprochen, mehrere Schwingungsquanten in der Bindung des abzdampfenden Atoms vereinigen. Dies ist ein statistischer Prozeß, der stark dem  $\alpha$ -Zerfall eines Atomkerns ähnelt. Die Halbwertszeit für diesen Prozeß kann über viele Größenordnungen variieren. Obwohl die innere Energie eines Cluster das Mehrfache der Bindungsenergie eines einzelnen Atoms am Cluster betragen kann, kann dieser "heisse" Cluster eine Lebensdauer haben, die viel größer ist als die Zeitskalen in einem Massenspektroskopie-Experiment. Die Halbwertszeit für den Abdampfprozeß hängt exponentiell von der Bindungsenergie eines Atoms am Cluster ab.

"Stabile" Cluster sind solche, bei denen eine höhere Energie notwendig ist, um ein Atom abzdampfen, als bei den Clustern ähnlicher Größe. Diese Cluster können eine höhere innere Anregung eine längere Zeit überleben, ohne zu fragmentieren. Nimmt man an, daß die Cluster vor der Ionisation eine strukturlöse, glatte Größenverteilung haben und die Ionisation jedes Clusterion auf etwa die gleiche Temperatur erhitzt, spiegelt deren Intensität im Massenspektrum ihre Stabilität wieder. Ein besonders stabiles Clusterion mit der Masse  $n$  habe z.B. eine Halbwertszeit, die länger ist als die Meßzeit. Diese Massenlinie verliert also keine Intensität durch Fragmentation in kleinere Massen. Nimmt man nun vereinfachend an, daß die Nachbarcluster bei gleicher innerer Anregung innerhalb der Meßzeit alle ein Atom abdampfen, so wird die Masse  $n$  doppelt so groß wie die anderen im Massenspektrum erscheinen. Die Masse  $n$  ist um die Fragmente der Masse  $n+1$  gewachsen, während sich für alle anderen Clustergrößen die Gewinne durch Fragmentation aus dem nächst größeren Cluster und die Verluste durch Fragmentation in den nächst kleineren Cluster die Waage halten.

Insbesondere durch die starke Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Stabilität spiegelt sich die relative Stabilität eines Clusters im Massenspektrum, das zu einem bestimmten Zeitpunkt aufgenommen wird, als erhöhte Intensität wieder. Je nachdem, wie sich die Stabilität der Cluster mit der Größe ändert, können einzelne Massenlinien als überhöht auftreten oder es erscheint eine Stufe im Spektrum. Eine direkte Bestimmung der Stabilität eines Clusters aus der relativen Intensität im Massenspektrum ist jedoch nicht möglich, da zu viele nicht direkt meßbare Parameter die Linienintensität bestimmen (Fragmentationsgewinne und -verluste, Intensität der neutralen Cluster, Wirkungsquerschnitt der Ionisation, Zeitskalen der Fragmentation und des Experimentes, ...).

## II.4. Ergebnisse

Die in den obigen Ausführungen erklärten experimentellen Komponenten können nun beispielsweise dazu verwandt werden, Massenspektren typischer Van-der-Waals-, Metall- und ionisch-gebundener Cluster zu messen (vgl. Fig. 1). Der Versuchsaufbau ist für jedes der gezeigten Spektren ein wenig unterschiedlich.

Fig. 1 zeigt ein Flugzeitmassenspektrum von positiv geladenen Xe-Clustern<sup>8</sup>. Die neutralen Cluster werden durch eine Expansion von Xenon durch eine Düse erzeugt und anschließend durch einen gepulsten Elektronenstrahl ionisiert. Bei diesen Clustern sind die einzelnen Xe-Atome nur sehr schwach an den Cluster gebunden, während der Ionisationsprozeß eine starke Geometrieänderung im Cluster bewirkt. Die nachgewiesenen Ionen sind die Endprodukte einer Folge von mehreren Fragmentationsschritten und die beobachteten Strukturen geben die relativen Stabilitäten der Ionen wieder. Im Massenspektrum zeigen sich magische Zahlen bei  $n=13, 19, 27, 55...$

Fig. 1b zeigt ein Quadrupolmassenspektrum von K-Clustern<sup>10</sup>. Kalium wird in einem Ofen über den Siedepunkt hinaus erhitzt und der sich bildende Metalldampf durch eine Düse expandiert. Die neutralen Cluster werden mit einem gepulsten Laser ionisiert. Die Wellenlänge des Lasers ist so gewählt, daß die Ionisation möglichst sanft erfolgt. Die thermische Anregung der Ionen liegt dann so niedrig, daß die meisten Fragmentationsprozesse länger dauern als die Meßzeit. Das Massenspektrum der Ionen zeigt magische Zahlen bei  $n=8, 20, 40$ . Wird die Wellenlänge des Laser kürzer gewählt (höhere Photonenenergie), wird die Fragmentation dominierend und es zeigen sich magische Zahlen, die der Stabilität der Ionen entsprechen ( $n=9, 21, 41$ ).

Fig. 1c zeigt ein Quadrupolmassenspektrum von NaCl-Clusterionen<sup>1</sup>. Dazu wird NaCl-Dampf in einem Ofen erzeugt und durch eine Düse ins Vakuum expandiert. Die sich bildenden Cluster werden anschließend durch Elektronenstoßionisation ionisiert. Auch in diesem Fall bewirkt die Ionisation fast immer eine Fragmentation. Im ionisch gebundenen Cluster liegen die Na-Atome als positive und die Cl-Atome als negative Ionen vor. Wird der Cluster einfach positiv geladen, fehlt einem Cl-Atom ein Elektron und es ist neutral. Das neutrale Cl-Atom ist an dem restlichen ionisch-gebundenen Cluster nur noch durch eine schwache Wechselwirkung gebunden und wird thermisch sehr rasch abgedampft. Infolgedessen ist das Massenspektrum durch Cluster der Form  $\text{Na}_n\text{Cl}_{n-1}^+$  dominiert. Die Massenlinien  $(\text{NaCl})_n^+$  (schraffiert) sind nur schwach ausgeprägt.

### III. Einfache Strukturmodelle

Die Beobachtung von magischen Zahlen in den Massenspektren ist der einfachste experimentelle Zugang zur Struktur der Cluster. Wie beispielhaft in Fig. 1 demonstriert und in vielen systematischen Studien<sup>11</sup> untersucht, hängt das Auftreten von magischen Zahlen stark vom Material und den Erzeugungsbedingungen ab. Diese Studien führten schnell zu ersten einfachen Modellen der Struktur der Cluster. Grundsätzlich weicht die geometrische Struktur der Cluster von der eines entsprechend großen Bruchstückes des Festkörpers ab, weil der Cluster wie ein Wassertropfen der Tendenz folgt, seine Oberfläche zu minimieren. Die Atome an der Oberfläche haben eine geringe Anzahl von nächsten Nachbarn und damit eine energetisch ungünstigere Lage. Abhängig von der Art der Bindung wird mehr oder weniger eine Kugelform mit minimaler Oberfläche angestrebt. Die einfache Vorstellung der Oberflächenminimierung wird jedoch kompliziert, wenn die Atome, wie in der kovalenten Bindung, relativ zueinander bestimmte Bindungswinkel und Koordinationszahlen bevorzugen. Zum Beispiel bilden kleine Schwefelcluster Ringe, da in dieser Struktur jedes Atom zwei nächste Nachbarn besitzt. Die bevorzugte Koordinationszahl des Schwefel ist 2. Ebenso kann die Geometrie des Clusters durch die elektronische Struktur beeinflusst werden (Jahn-Teller Effekt). In Alkalimetallen mit delokalisierten s-Elektronen ist die Stabilität eines Clusters sogar im wesentlichen durch die Symmetrie der Elektronenorbitale und nur indirekt durch die geometrische Struktur bestimmt. In kovalent-gebundenen Clustern und Metallclustern kann also die Tendenz, die Oberfläche zu minimieren, gänzlich durch konkurrierende Effekte kompensiert werden. Im allgemeinen kann die Struktur von Clustern, in denen eine bestimmte Tendenz überwiegt, relativ leicht vorhergesagt werden. In den meisten Fällen konkurrieren jedoch verschiedene Effekte miteinander und der Cluster nimmt ein Struktur an, in der alle Bedingungen eine optimale Lösung haben. Im folgenden werden die in Fig. 1a, b, c gefundenen magischen Zahlen quantitativ an Hand einfacher Modelle erklärt.

#### III.1. Geometrisches Schalenmodell (Van-der-Waals Bindung)

Edelgase folgen in ihrer geometrischen Anordnung im Festkörper besser als andere Elemente der Vorstellung von Tischtennisbällen, die möglichst dicht gepackt sind. In einem solchen Kristall ist jedes Atom von 12 nächsten Nachbarn umgeben. Die beobachtete hohe Stabilität von  $\text{Xe}_{13}^+$  (Fig. 1a) läßt sich durch die annähernde Kugelform einer Anordnung von einem Zentral-

atom mit einer Schale aus 12 nächsten Nachbarn erklären. Ein zusätzliches 14tes Atom auf der Oberfläche dieser geschlossenen Schale ist relativ schwach gebunden, während das Herauslösen eines Atoms aus der 13er Kugel verhältnismäßig viel Energie erfordert.

Genauere Untersuchungen und Rechnungen ergeben allerdings eine Korrektur dieses einfachen Bildes. Die Oberflächenatome der 13er Kugel relaxieren ein wenig aus ihrer fcc-Lage und das resultierende Gebilde ist ein Ikosaeder<sup>8</sup> (Fig.2). Das scheint zunächst kein gravierender Unterschied zu einem Bruchstück aus dem Kristall zu sein. Allerdings besitzt ein Ikosaeder 5-zählige Symmetrieachsen, die aus prinzipiellen Gründen ein ausgedehnter Festkörper nicht haben kann. In einem einfachen zwei-dimensionalen Bild kann das mit folgender Überlegung verstanden werden: Eine Fläche kann vollständig ohne Zwischenräume durch identische gleichseitige Drei-, Vier- und Sechsecke (Waben) ausgefüllt werden, jedoch nicht durch Fünfecke. Es bleiben Zwischenräume, die im dreidimensionalen Analogon einer niedrigeren Raumauffüllung und damit Gesamtenergie entsprechen. Mit wachsender Kristallgröße wird dieser Raumauffüllungsnachteil immer dramatischer. Die Beobachtung von fünfzähligen Symmetrieachsen ist daher beschränkt auf Cluster und Mikrokristallite. Eine weitere Monolage von Atomen (Schale) um den kleinsten Ikosaeder herum ergibt wieder einen Ikosaeder mit  $n=55$  Atomen. Dazwischen existieren zahlreiche Unterschalen (z.B.  $n=19$ ), die ebenfalls Intensitätsmodulationen im Massenspektrum entsprechen. Die Beobachtung von Unterschalen erlaubt eine eindeutige Unterscheidung von Ikosaeder und fcc-Symmetrie und bestätigt das Ikosaeder-Schalenmodell für die Edelgascluster. Ikosaederstrukturen werden auch bei verschiedenen Metallclustern (Au, Ni) gefunden.

Bei der Beschreibung des experimentellen Aufbaus zu dem Massenspektrum der  $Xe_n^+$  Cluster wurde erwähnt, daß die Ionisation eine starke geometrische Umlagerung und damit Aufheizung des Clusterions bewirkt. Die beobachteten Strukturen müssen daher den Ionen und nicht den neutralen Clustern zugeordnet werden. Trotzdem erfolgte die obige Schalenmodelldiskussion so, als wären die Cluster neutral. Für den Fall des Xe ist dies in einer groben Näherung richtig. In einem einfachen Modell kann angenommen werden, daß die Ionisierung bewirkt, daß eines der Xe-Atome positiv geladen ist. Das heißt, das positive Loch ist an einem Atom lokalisiert. Da die Bindung zwischen einem geladenen Teilchen und einem neutralen Edelgasatom (induzierte Dipol-Bindung) stärker ist als die Van-der-Waals Bindung, bevorzugt das Ion die Mitte des Clusters und die neutralen Atome arrangieren sich als Schale um das Ion. In dieser Anordnung ist die Anzahl der stärkeren Ion-Neutral Bindungen maximal. Dies ergibt wieder eine Ikosaedersymmetrie, allerdings mit einer gegenüber dem neutralen Cluster wesentlich stärker gebundenen Hülle.

Auch dieses Modell eines Van-der-Waals Clusterions ist eine grobe Vereinfachung. Im Rahmen eines verbesserten Modells bildet sich ein kovalent gebundenes  $Xe_2^+$ -Molekül innerhalb des Clusters. Das heißt, die positive Ladung ist an zwei Atomen lokalisiert. Im Fall des  $Xe_{13}^+$  ändert dies nicht viel an der ersten Interpretation als Ikosaeder. Für  $Ar_n^+$  findet man aber die magische Zahl  $n=13$  nicht im Massenspektrum, sondern eine Intensitätsstufe bei  $n=16$ . In diesen Clustern stört die Ausbildung eines kovalent gebundenen  $Ar_2^+$  Moleküls im Innern des Clusters die Ikosaederstruktur sehr stark. Die tatsächliche geometrische Struktur des Clusters ergibt sich aus den beiden konkurrierenden Bestrebungen, sowohl eine Kugelform anzunehmen als auch ein Dimer im Zentrum des Clusters als Ladungsträger zu formen. Der Effekt ist für Xe schwächer als für Ar, weil der Unterschied in der Bindungslänge zwischen der Van-der-Waals Bindung (Xe-Xe) und der kovalenten Bindung ( $Xe_2^+$ ) für Xe kleiner ist als für Ar. Die Molekülbildung bedeutet für Ar eine größere geometrische Störung.

### III.2. Elektronisches Schalenmodell (Metallbindung)

Eine magische Zahl im Massenspektrum von positiv geladenen Alkaliclustern ist  $n=9$ , während bei negativ geladenen Clustern  $n=7$  als intensive Masselinie gefunden wird. In beiden Fällen

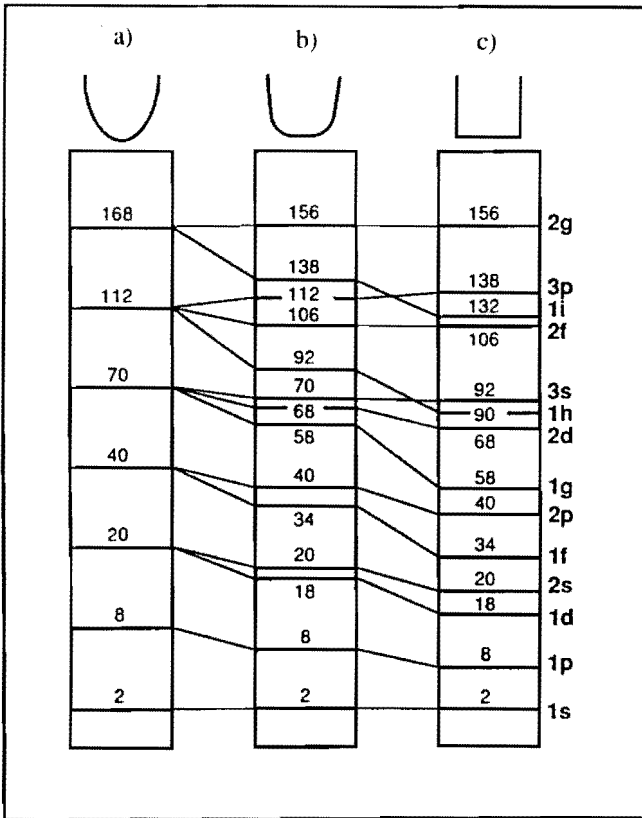
besitzt der jeweilige stabile Cluster 8 Elektronen im Valenzband, da jedes Alkaliatom ein einzelnes Valenzelektron zum Cluster beisteuert und je nach Ladungszustand eines addiert oder subtrahiert werden muß. In Fig. 1b ist ein Massenspektrum von  $K_n^+$ -Clustern gezeigt, die nahezu fragmentationsfrei ionisiert wurden<sup>10</sup>. Das Spektrum sollte also erwartungsgemäß die relativen Häufigkeiten der neutralen K-Cluster wiedergeben. Tatsächlich wird die magische Zahl  $n=8$  beobachtet. Damit scheint im Gegensatz zu den Edelgasclustern nicht die Zahl der Atome, sondern die Zahl der Elektronen ausschlaggebend für die Stabilität des Clusters zu sein.

In einem kugelsymmetrischen Zentralpotential (Fig. 3a, b, c: Oszillatorpotential, Wood-Saxon-Potential, Rechteckpotential) ist der Drehimpuls der Elektronen eine gute Quantenzahl. Die Elektronenzustände (allgemein Zustände der Fermionen) werden durch eine Hauptquantenzahl, die von der Art der Potentials abhängt, und den Drehimpulsquantenzahlen  $l, m$  klassifiziert. Bei perfekter Kugelsymmetrie sind die  $l$ -Schalen nach  $m$  entartet. Für die drei genannten Zentralpotentiale ist ein Schalenabschluß bei 8 Elektronen erreicht, was dem Auffüllen einer  $s$ -Schale (=2 Elektronen) und der darauffolgenden  $p$ -Schale (6 Elektronen) entspricht. Entsprechend ist 8 eine magische Zahl sowohl in der Kernphysik ( $^{16}O = 8$  Protonen und 8 Neutronen) als auch im Periodensystem (Edelgase).

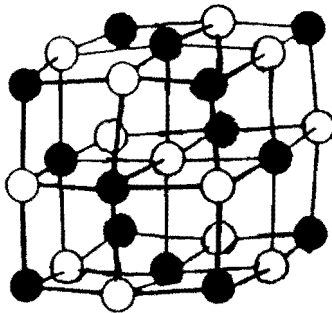
Nimmt man einen Metallcluster als eine Metallkugel an, in der sich die Leitungselektronen frei bewegen können, kommt man zu dem Modell eines Potentialtopfes mit flachen Boden und senkrechten, endlich hohen Wänden für die Leitungselektronen. Im Rahmen des "Jelliummodells" wird angenommen<sup>11</sup>, daß die positive Ladung der Atomrümpfe zu einer homogenen, den Cluster innen ausfüllenden positiven Ladung verschmiert ist. Die exakte Position der Atomrümpfe spielt dabei zunächst keine Rolle, solange die äußere Form des Clusters eine Kugel annähert. Die Lösung dieses Problems für einen kugelförmigen, perfekten Metallcluster sind Elektronenschalen mit definiertem Drehimpulscharakter ( $s, p, d, \dots$ ). Die Reihenfolge der Schalenabschlüsse weicht von der des Coulombpotentials ab, da die Radialabhängigkeit des Potentials eine andere ist. Die untersten Elektronenschalen sind in Fig. 3c dargestellt. Die Schalenabschlüsse liegen bei  $n=2, 8, 18, 20, 34, \dots$  Elektronen und korrespondieren zu den Elektronenschalen  $1s, 1p, 1d, 2s, 1f, \dots$ . Die Existenz der  $1p, 1d$ , und  $1f$ -Schalen, die im Coulombpotential nicht vorkommen, erklärt sich durch die abweichende Definition der Hauptquantenzahl im Spezialfall des Coulombpotentials.

Das elektronische Schalenmodell<sup>11</sup> gibt eine qualitative Erklärung für eine Anzahl von Eigenschaften, die bei Clustern einwertiger Metalle (Alkalimetalle, Cu, Ag, Au) beobachtet werden. Allerdings sind diverse Korrekturen notwendig, um quantitative Aussagen machen zu können und Feinstrukturen zu verstehen. Im Massenspektrum der Alkalicluster fällt häufig neben den erwähnten magischen Zahlen eine gerade-ungerade Alternierung der Intensitäten auf: Cluster mit einer geraden Zahl von Elektronen haben eine im Mittel größere Intensität als Cluster mit einer ungeraden Anzahl. In Fig. 1b ist dies nicht zu erkennen, da unter den Ionisationsbedingungen, bei denen dieses Spektrum aufgenommen wurde, die geringe verbleibende Fragmentation in etwa die gerade-ungerade Alternierung kompensiert. Im Schalenmodell kann die gerade-ungerade Alternierung mit einer Aufhebung der Entartung der Schalen erklärt werden. Die Ursache dafür ist eine Abweichung des Potentials von der Kugelform (elliptisches Jelliummodell)<sup>11</sup>. Dies scheint zumindest für die kleinen Metallcluster plausibel, denn aus wenigen Atomen läßt sich nur schwer eine Kugel formen. Die Aufhebung der Entartung führt zu einer Aufspaltung der Elektronenschalen in Einteilchenzustände (z.B.  $1p$  in  $p_x, p_y$  und  $p_z$ ), die mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin besetzt werden. Eine gerade Anzahl von Elektronen entspricht dann jeweils einem Schalenabschluß und der Cluster besitzt eine etwas höhere Stabilität als seine direkten Nachbarn.

Insgesamt ähnelt das Verhalten der delokalisierten Elektronen in einem Alkalimetallcluster in gewisser Weise den Elektronen in einem Atom (daher wird auch manchmal der Begriff "Superatom" für einen solchen Cluster verwandt). Allerdings besitzt ein Cluster keinen ausgezeichneten Mittelpunkt wie den Atomkern als Quelle des Zentralpotentials. Insofern ähnelt das



Figur 3 Die niedrigsten Energieeigenwerte verschiedener Zentralpotentiale<sup>1)</sup>.



Figur 4 Theoretische Struktur eines  $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$  Clusters<sup>1)</sup>.

Fermionengas in einem Metallcluster eher dem Fermionengas im Atomkern, bestehend aus Neutronen und Protonen. Z.B. läßt sich auch für Cluster eine Quadrupoldeformation als Abweichung von der Kugelform definieren (elliptisches Schalenmodell). Analog zu den Atomkernen sind die Cluster mit einer abgeschlossenen Schale ( $n=8, 18, 20 \dots$ ) kugelförmig, solche mit einer offenen Schale von Elektronen entweder Zigarrenförmig oder Pfannkuchenförmig (englisch "prolate" oder "oblate"). Inwieweit diese einfachen Vorstellungen, die aus dem Schalenmodell abgeleitet werden, tatsächlich die Cluster richtig beschreiben, ist allerdings umstritten. Es fehlt noch an aussagekräftigen Experimenten. Die Analogie zur Physik der Atomkerne läßt sich noch weiter treiben: z.B. gibt es auch spontane Spaltungsprozesse und Fusionsexperimente an Metallclustern.

### III. 3. Struktur ionisch gebundener Cluster

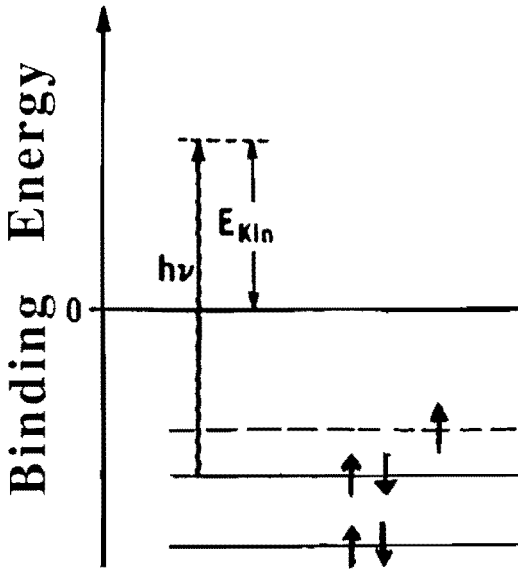
Cluster von Alkalihalogeniden wie z.B. NaCl sind mit relativ einfachen theoretischen Methoden modellierbar. Die Natrium- und Chloratome liegen als positive und negative Ionen im Cluster vor und die Wechselwirkung kann in guter Näherung durch diejenige zwischen geladenen Kugeln beschrieben werden. Die anziehende oder abstoßende Wechselwirkung der Atome ist ebenso wie bei der Van-der-Waals- und der Metallbindung ungerichtet, allerdings ist die Ionenbindung wesentlich stärker und insofern vergleichbar mit der kovalenten Bindung. Die geometrische Struktur eines ausgedehnten Ionenkristalls ist meist einfach, z.B. ist NaCl kubisch. Jedes Natriumatom ist von 6 Chloratomen umgeben und umgekehrt. Diese Struktur entspricht einer relativ hohen Koordinationszahl ( $=6$ ) für jedes Ion mit Ionen der entgegengesetzten Ladung unter der Randbedingung, daß Ionen der gleichen Ladung nicht direkt aneinanderstoßen dürfen. Eine Ikosaederstruktur mit einem Zentralatom und einer Hülle aus 12 nächsten Nachbarn würde diese Bedingung nicht erfüllen und ist deshalb hier nicht realisierbar. Tatsächlich ist das kubische Gitter eine so gute Lösung der Optimierungsaufgabe der Bindungsenergie, daß schon sehr kleine Cluster die Kristallstruktur eines Festkörpers aufweisen. Die im Massenspektrum (Fig.1c) beobachteten magischen Zahlen können durch kubische Mikrokristallite erklärt werden. Die kubische Struktur, die sich für einen  $\text{Na}_{14}\text{Cl}_{13}^+$  Cluster<sup>1</sup> ergibt, zeigt Fig.4. Die Bindungslängen der Atome an der Oberfläche zu ihren Nachbarn sind anders (kürzer), als die der Atome im Innern eines Kristalles, aber diese Oberflächenrelaxation ist nicht so stark, daß sie eine Änderung der Gesamtstruktur des Clusters bewirken kann. Nur die kleinsten Cluster mit einigen wenigen NaCl Bausteinen bilden Ringe oder ähnliche Strukturen, die nicht Bruchstücke des Festkörperkristallgitters sind.

## IV. Photoelektronenspektroskopie an freien Clustern

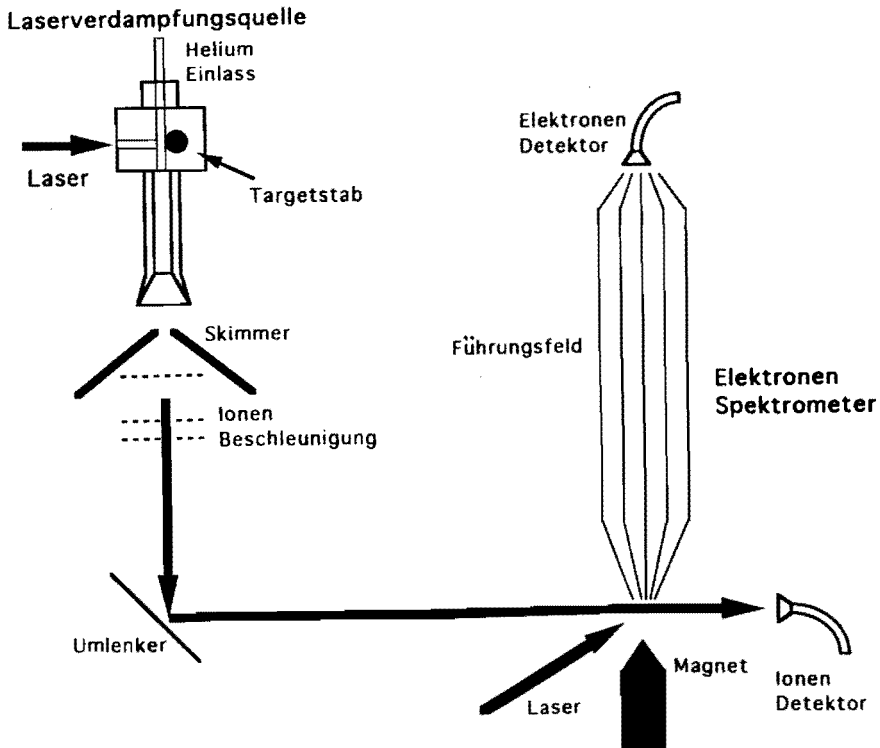
### IV. 1. Experimenteller Aufbau

Massenspektren liefern anhand der beobachteten Intensitätsvariationen nur einen sehr indirekten Zugang zur Struktur von Clustern. Als Unterstützung der Modellvorstellungen sowohl der elektronischen als auch der geometrischen Struktur erscheinen diese Informationen als ungenügend. Direktere Methoden, die z.B. die geometrischen oder elektronischen Schalen abbilden können, sind nötig, um genauere Modelle der Clusterstruktur entwickeln und testen zu können.

Eine aus der Molekül- und Festkörperphysik bewährte Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur ist die Photoelektronenspektroskopie (PES). Das Verfahren basiert auf dem Photoeffekt. Das Prinzip des Prozesses ist in Fig.5 veranschaulicht. Durch ein Photon mit definierter Energie  $h\nu$  wird ein Elektron aus dem Teilchen herausgelöst und dessen kinetische Energie ( $E_{\text{kin}}$ ) gemessen. Je nachdem, ob das Elektron stark oder schwach im Cluster gebunden war, besitzt es nach der Emission eine hohe oder niedrige kinetische Energie. Die kleinste Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus einem bestimmten Orbital des Clusters herauszulösen ( $E_{\text{kin}}=0$ ), ist die Bindungsenergie (BE) für dieses Orbital. Beispielsweise besitzen die inneren Elektronenschalen der Atome (z.B. die K-Schale entsprechend dem 1s-



Figur 5 Schematische Skizze des Photoemissionsprozesses. Die im neutralen Cluster besetzten Elektronenorbitale sind als durchgezogenen Linien markiert, während das zusätzliche Elektron im negativ geladenen Cluster das erste unbesetzte Orbital des neutralen Clusters besetzt (gestrichelt gezeichnet).



Figur 6 Typischer experimenteller Aufbau eines Photoelektronenspektroskopie-Experimentes an negativ geladenen Clustern<sup>13</sup>.

Orbital) eine sehr hohe BE (typische Werte sind einige keV), während die Leuchtelektronen der Alkaliatome sehr geringe BE ( $< 10\text{eV}$ ) aufweisen. Für das äußerste Orbital in einem neutralen Teilchen entspricht die BE ungefähr dem Ionisationspotential. Im Rahmen dieser einfachen Modellvorstellung werden für jedes Elektronenorbital in einem Teilchen bei Bestrahlung mit Licht einer ausreichend hohen Photonenenergie Elektronen ausgelöst. Die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  ergibt sich aus der Photonenenergie  $h\nu$  und der Bindungsenergie BE:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - BE$$

Es werden nur Elektronen aus Orbitalen herausgelöst, deren BE kleiner ist als die Energie der Photonen. Die Intensitätsverteilung der Photoelektronen aufgetragen gegen die kinetische Energie (= das Photoelektronenspektrum) ist dann ein Spiegelbild der im Teilchen vorhandenen Elektronenorbitale. Dies ist eine grobe Interpretation eines Photoelektronenspektrums, die aber für das Verständnis des hier diskutierten Experimentes ausreichend ist. Aus praktischen Gründen wird ein Spektrum der Elektronen meist gegen die BE aufgetragen, die sich aus der Photonenenergie und der gemessenen kinetischen Energie ergibt. Die PES erscheint als ideale Methode, die Elektronenschalen in Metallclustern direkt sichtbar zu machen. Leider gibt es eine experimentelle Schwierigkeit, die dazu zunächst überwunden werden muß.

In einem typischen PES-Experiment, z.B. an einem neutralen Gas, wird das Gas durch eine Öffnung in das Quellvolumen eines Photoelektronenspektrometers geleitet. Dieser Bereich wird von Licht einer bestimmten Photonenenergie durchstrahlt, das Elektronen von den Atomen ablöst. Deren  $E_{\text{kin}}$  wird dann im Spektrometer bestimmt. Für Cluster ist diese Methode nicht geeignet, da die Clusterquellen ein Gemisch von Clustern verschiedener Größen erzeugen. Damit würde man eine Überlagerung von Photoelektronenspektren verschiedener Cluster erhalten, ähnlich wie die Bilder aus einer Kamera, in der der Film nicht weitertransportiert wurde.

Die Schwierigkeit ist also, die Cluster vor dem Spektrometer nach der Masse zu sortieren. Dies geschieht mit elektrischen oder magnetischen Feldern und erfordert es, die Cluster elektrisch zu laden. Da von positiven Clustern nur schwer ein weiteres Elektron abzulösen ist, werden die Cluster negativ aufgeladen. Eine Laserverdampfungsquelle erzeugt direkt auch negativ geladene Cluster (die Elektronen stammen aus dem Laserplasma), so daß keine weitere Anlagerung von Elektronen nötig ist. Fig.6 zeigt eine Skizze eines Experimentes zur PES an negativ geladenen Metallclustern<sup>13</sup>. Das Gemisch verschiedener negativer Cluster aus der Laserverdampfungsquelle wird in diesem Beispiel in einem Flugzeitmassenspektrometer nach der Größe getrennt. Das Flugzeitmassenspektrometer erzeugt eine Kette von Clusterpaketen definierter Masse, die der Reihe nach am Ende der Flugzeitstrecke eintreffen.

Der gepulste Clusterionenstrahl wird durch das Quellvolumen eines Elektronenspektrometers geleitet. In dem Augenblick, in dem ein bestimmtes Paket von Clustern einer gewissen Größe das Spektrometer passiert, wird die Lichtquelle für einen Moment eingeschaltet. Als Lichtquelle dient hier ein gepulster Laser. Der Lichtpuls löst Elektronen von den Clusterionen des Paketes ab. Welches Paket von dem Lichtpuls getroffen wird, hängt nur von dem Zeitpunkt ab, wann der Laser feuert (bezogen auf den Startzeitpunkt des Flugzeitmassenspektrometers).

Als Elektronenspektrometer wird in dem Beispiel von Fig.6 ebenfalls ein Flugzeitspektrometer verwandt. In einer gewissen Entfernung (0.5-3m) vom Quellvolumen, dem Kreuzungspunkt von Clusterstrahl und Laserstrahl, befindet sich ein Elektronendetektor. Die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich aus der Zeit, die die Elektronen zum Überwinden dieser Strecke nach dem Feuern des Lasers benötigen. Um möglichst viele Photoelektronen zu diesem Detektor zu leiten, werden magnetische Ablenk- und Führungsfelder verwendet. Das Quellvolumen befindet sich direkt oberhalb des Polschuhs eines starken Permanentmagneten. Die Flugzeitstrecke durchlaufen die Elektronen innerhalb eines schwachen magnetischen Führungsfeldes. Dieses Arrangement von zwei Magnetfeldern bewirkt eine Ausrichtung der Impulse nahezu aller



Elektronen in Richtung auf den Detektor hin. Wegen der Form der beiden überlagerten Felder wird dieses Elektronenspektrometer auch "magnetische Flasche" genannt.

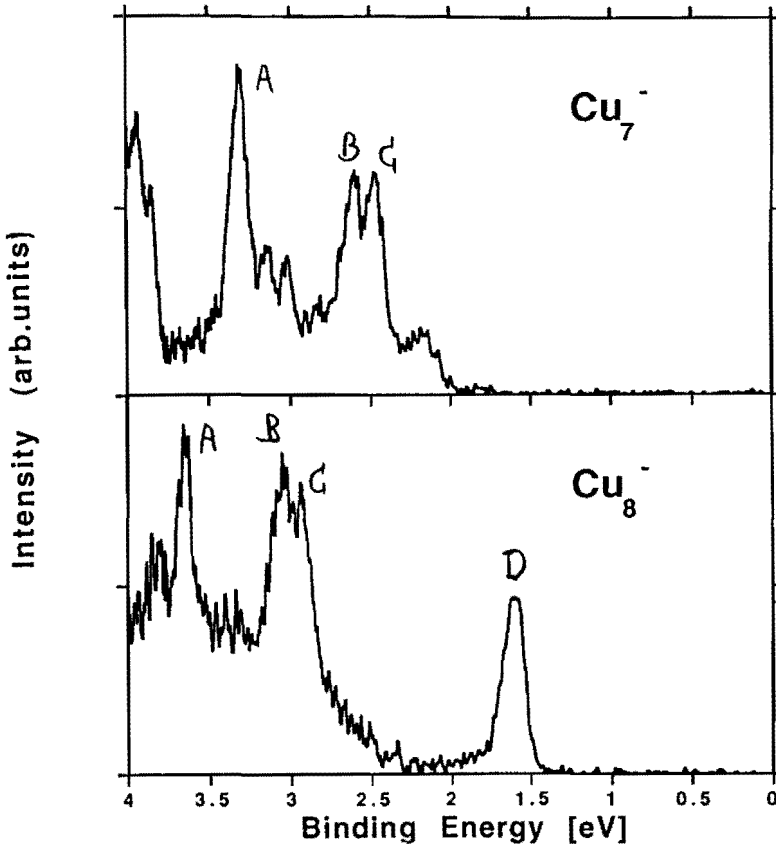
#### IV. 2. Photoelektronenspektren von $\text{Cu}_7^-$ und $\text{Cu}_8^-$

Um das oben beschriebene elektronische Schalenmodell zu überprüfen, werden Photoelektronenspektren von Alkalimetallclustern oder den in gewisser Weise ähnlichen Metallen der Gruppe Ib des Periodensystems (Cu, Ag, Au) aufgenommen. Die letzteren drei Metalle besitzen ebenfalls, wie die Alkalimetallatome, ein einzelnes schwach gebundenes Valenzelektron in einem s-Orbital (Cu: 4s, Ag: 5s, Au: 6s). Der Unterschied zu den Alkalimetallen ist der Einfluß der d-Elektronen (Cu: 3d, Ag: 4d, Au: 5d), der aber für die hier relevanten Überlegungen vernachlässigt werden kann. Die obersten Elektronenorbitale der Cluster (bzw. die Zustandsdichte im Festkörper nahe der Fermienergie) sind bei Cu, Ag und Au Linearkombinationen aus den s-Orbitalen der Atome und den Alkalimetallen sehr ähnlich. Experimente an Alkaliclustern sind wegen der hohen chemischen Reaktivität dieser Metalle sehr schwierig. Darüberhinaus lassen sich negativ geladene Cu, Ag und Au Cluster in einer Laserverdampfungsquelle erzeugen. Cluster aus dieser Quelle sind "kalt", so daß die Photoelektronenspektren relativ scharfe Strukturen zeigen. Alkalicluster werden in einer Düsenstrahlexpansion erzeugt und die Elektronen nachträglich angelagert. Die Photoelektronenspektren dieser Cluster zeigen relativ breite, verschwommene Strukturen<sup>14</sup>. Wahrscheinlich sind die Cluster relativ "heiß". Allerdings ist eine Messung der Temperatur der Cluster bisher nicht möglich.

Fig.7a, b zeigt Photoelektronenspektren von  $\text{Cu}_7^-$  und  $\text{Cu}_8^-$ , die mit Licht einer Photonenenergie von  $h\nu=5.0\text{eV}$  aufgenommen wurden<sup>15</sup>. Obwohl die Photonenenergie relativ klein ist, gelingt es, Elektronen aus den 3 oder 4 obersten Orbitalen abzulösen. Im Spektrum des  $\text{Cu}_7^-$  sind drei intensive Linien (A, B, C) zu erkennen (kleinere Strukturen und der Untergrund im Spektrum werden für diese einfache Diskussion vernachlässigt). Die erste Linie (C), die den Elektronen mit der geringsten BE entspricht, liegt bei 2.3eV BE. Im Spektrum des  $\text{Cu}_8^-$  sind vier intensive Linien (A, B, C, D) zu erkennen, wobei die drei Linien bei höherer BE (A, B, C) eine gewisse Ähnlichkeit mit den entsprechenden Maxima im Spektrum von  $\text{Cu}_7^-$  aufweisen, aber ein wenig zu höheren BE verschoben sind. Auffällig ist die Beobachtung einer zusätzlichen Elektronenlinie bei niedriger BE (D) im Spektrum des  $\text{Cu}_8^-$ .

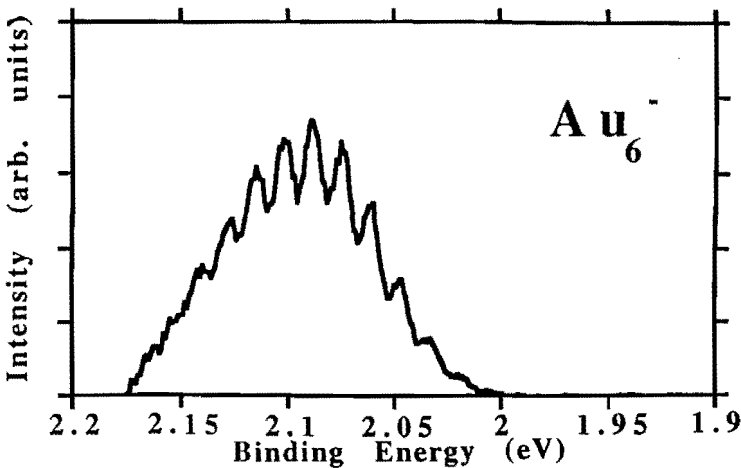
Im Rahmen des elektronischen Schalenmodells<sup>11</sup> erwartet man für die 8 s-Elektronen des  $\text{Cu}_7^-$ -Clusters (7 pro Atom und ein zusätzliches Elektron) die Schalenkonfiguration  $1s^2 1p^6$ , also eine abgeschlossene Schale von 8 Elektronen. Für  $\text{Cu}_8^-$  ist die Konfiguration  $1s^2 1p^6 1d$  zu erwarten, d.h. das 9te Elektron besetzt eine neue Schale. Dieser Übergang von 8 auf 9 Elektronen ist ähnlich dem Übergang von einem Edelgas- zu einem Alkaliatom mit einem einzelnen Elektron in einer neuen Schale über der abgeschlossenen Schale aus 8 Elektronen. Im Periodensystem der Elemente ist dieser Übergang beispielsweise im Verhalten der Ionisationspotentiale der neutralen Atome manifestiert: Edelgase besitzen ein sehr hohes Ionisationspotential (ca.10-20eV), während das Ionisationspotential der Alkalimetalle sehr niedrig liegt (ca. 5eV). Die BE des obersten besetzten Orbitals ist im Fall eines 9 Elektronen-Atoms sehr viel niedriger.

Dieses Verhalten wird auch für die Metallcluster, wie in Fig.7 dargestellt, beobachtet. Das oberste Orbital im  $\text{Cu}_8^-$  (D) besitzt eine wesentlich niedrigere BE als das oberste Orbital im  $\text{Cu}_7^-$  (C). Im Rahmen der Vorhersagen des einfachen elliptischen Schalenmodells können die drei Maxima im Spektrum des  $\text{Cu}_7^-$  (A, B, C) den drei Unterschalen  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  des 1p Orbitals zugeordnet werden. Das 1p-Orbital ist aufgespalten, weil dieser sehr kleine Cluster nicht exakt kugelförmig ist. Entsprechend der Vorstellung von Schalen müssen die drei Linien im



Figur 7a,b

Photoelektronenspektren von  $\text{Cu}_7^-$  und  $\text{Cu}_8^-$ . Die Spektren wurden mit Licht einer Photonenenergie von 5eV aufgenommen<sup>15</sup>. Die markierten Emissionslinien (A, B, C, D) werden im Text diskutiert. Die Energieauflösung beträgt etwa 0.03eV.



Figur 8

Vibrationsaufgelöstes Photoelektronenspektrum der Emissionslinie bei niedrigster Bindungsenergie (Grundzustandsübergang) im Spektrum des  $\text{Au}_6^-$ . Die Photonenenergie beträgt 2,33eV. Die Energieauflösung ist etwa 0.007eV.

Spektrum des nächst größeren Clusters wieder auftauchen, wobei sie eine etwas höhere BE besitzen sollten. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment.

Diese Interpretation der Spektren der Fig.7 ist sehr vereinfacht, weil die Vorstellung von Elektronenschalen eines metallischen Ellipsoids nur ungenügend die elektronische Struktur der Cu-Cluster beschreibt und eine Anzahl von Prozessen, die die Interpretation eines Photoelektronenspektrums erschweren, unerwähnt geblieben sind. Eine volle quantenmechanische Beschreibung der beiden Spektren ist bisher nicht möglich und es ist sogar umstritten, ob das Schalenmodell überhaupt eine sinnvolle Interpretation der Linien in den Spektren ergibt. Der wesentliche Punkt ist dabei, ob den Elektronen in den entsprechenden Molekülorbitalen (man kann diese kleinen Cluster auch als Moleküle betrachten) wirklich ein definierter Drehimpuls zugeordnet werden kann. Immerhin gibt es eine gewisse Ähnlichkeit zwischen mit quantenchemisch exakten Methoden berechneten Elektronenorbitalen in neutralen Na Clustern und den im Rahmen des Jelliummodells berechneten Orbitalen<sup>16</sup>. Wenn die bisher verfügbaren experimentellen Daten auch in gewisser Weise das Schalenmodell unterstützen, so ist aber die Symmetrie der Einteilchenorbitale bisher nicht direkt meßbar und somit steht der experimentelle Beweis für die Anwendung dieses einfachen Modells auf diese Cluster noch aus.

Ein weiteres, vielleicht überraschendes Ergebnis dieser Messungen ist, daß neutrales  $\text{Cu}_8$  ein Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa 1.3eV ist. Diese Information ergibt sich aus dem Photoelektronenspektrum (Fig.7b). Das zusätzliche Elektron des negativen Ions (Fig.7b, Maximum D) besetzt das im neutralen Cluster unbesetzte LUMO (lowest unoccupied molecular orbital), das in einem Halbleiter der Unterkante des Leitungsbandes entspricht. Das im neutralen Cluster oberste besetzte Orbital (HOMO=highest occupied molecular orbital) entspricht dem mit C markierten Maximum. Das HOMO entspricht im Halbleiter der Oberkante des Valenzbandes. Das "HOMO-LUMO gap" (die Bandlücke im Halbleiter) kann direkt aus den Photoelektronenspektren der negativen Ionen abgelesen werden (Lücke zwischen C und D), sofern der neutrale Cluster eine abgeschlossene Elektronenschale besitzt. Die Photoelektronenspektren der Cu-Cluster zeigen eine Abnahme dieses "HOMO-LUMO gaps" mit wachsender Clustergröße. Ein Stromfluß durch einen solchen halbleitenden Cu-Cluster ließe sich vielleicht mit Hilfe zweier Tunnelkontakte<sup>12</sup> realisieren, aber dies gehört in den Bereich der auf Oberflächen deponierten Cluster und sprengt den Rahmen dieses Artikles.

#### IV. 3. Spektroskopie der Vibrationsmoden eines Clusters

Die in Fig.7 gezeigten Beispiele für Photoelektronenspektren von Clustern zeigen, daß diese Art von Experiment zwar einen guten Einblick in die elektronische Struktur gibt, aber nur sehr wenig Informationen über die geometrische Struktur liefert. Tatsächlich sind aber Informationen über die Geometrie in diesen Spektren verborgen. Würde man mit wesentlich höherer Energieauflösung ein einzelnes Maximum (z.B. die Linie D im Spektrum des  $\text{Cu}_8^-$ ) genauer studieren, wird dieses Maximum in eine Vielzahl von einzelnen Linien zerfallen. Jede dieser Linien entspricht einer Anregung einer bestimmten Vibrationsmode des neutralen Clusters. Quantenmechanisch ist diese Bezeichnungsweise nicht ganz korrekt, da diese Linien tatsächlich Übergänge zwischen Vibrationsniveaus des negativen Ions und des neutralen Endzustandes darstellen.

Das vereinfachte Modell, in dem nur die Anregung von Schwingungsmoden des neutralen Endzustandes berücksichtigt werden, genügt aber, um das Prinzip dieser Methode zu verstehen. Bedingt durch die Ladungsänderung bei der PES ändert sich die Gleichgewichtsgeometrie des Clusters. Da der Photoemissionsprozeß instantan erfolgt, bleiben die Atomkerne zunächst an den alten Positionen, die dem Gleichgewichtszustand des negativ geladenen Clusters entsprechen. Diese Positionen entsprechen aber im neutralen Cluster nicht mehr dem Gleichgewichtszustand, sondern einer Auslenkung. Die Atomkerne beginnen eine Schwingung um die neue Gleichgewichtslage. Welche der Eigenschwingungen des Clusters angeregt werden, hängt von der Art der durch die Neutralisierung verursachten Geometrieänderung ab. Diese

Schwingungen sind quantisiert, d.h. es gibt nur gewisse Amplituden, die Vielfache einer charakteristischen Schwingungsenergie sind. Die mittlere Amplitude einer Schwingung ergibt sich aus der Größe des Geometrieunterschiedes: je stärker sich die Geometrie ändert, um so größer ist die Amplitude der angeregten Schwingung. Je größer die Amplitude der Schwingung ist, in die der neutrale Cluster angeregt wird, um so kleiner muß die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons sein. Die Schwingungsenergie, die im neutralen Cluster zurückbleibt, muß dem Elektron fehlen. Quantenmechanisch ist die Größe der angeregten Amplitude nicht scharf definiert, sondern es gibt eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für Schwingungsanregungen um die mittlere Amplitude herum (Franck-Condon-Verteilung). Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung spiegelt sich in der Verteilung der kinetischen Energien der Photoelektronen wieder. Da die Schwingungen quantisiert sind, besteht eine Linie, die einem elektronischen Übergang entspricht, aus einer Menge einzelner Maxima, die verschiedenen Vibrationsanregungen entsprechen.

Im einfachsten Fall wird nur eine einzelne harmonische Schwingung im Cluster angeregt. Wie schon gesagt, ist die Amplitude einer Schwingung in Vielfache einer charakteristischen Schwingungsenergie quantisiert. Infolgedessen wird die Linie im Elektronenspektrum, die einem solchen Übergang entspricht, in eine Schar äquidistanter Linien aufspalten. Der Abstand der Linien ist proportional zur Energie, d.h. der Frequenz der Schwingung. Gelingt es, diese Schwingungsmoden für die Linie bei niedrigster BE (z.B. Linie D in Fig.7b) im Spektrum aufzulösen, dann hat man gute Vergleichsmöglichkeiten: diese Schwingungen entsprechen denen des neutralen elektronischen Grundzustands, also genau des Zustandes, für den es im allgemeinen die meisten Rechnungen und Modelle gibt.

Die Eigenschwingungen eines Clusters sind kein eindeutiges Mittel, um dessen Geometrie zu bestimmen. Ebenso wenig läßt sich aus dem Klang eines Weinglases dessen Form eindeutig bestimmen. Aber falls die geometrische Struktur und auch die Eigenschwingungen eines Clusters theoretisch vorhergesagt wurden, kann ein solches Experiment einen guten Test für die Rechnungen abgeben. Ein Beispiel dazu zeigt Fig.8. Die Figur zeigt einen Ausschnitt aus dem Photoelektronenspektrum des  $Au_6^-$ . Die Einhüllende der Kurve ist die erste Linie bei niedrigster BE und entspricht somit dem Übergang in den neutralen elektronischen Grundzustand. Die Linie zeigt eine Vibrationsstruktur bestehend aus einzelnen, äquidistanten Maxima, die einer Anregung einer einzelnen Schwingungsmode entsprechen. Diese Beobachtung ist konsistent mit einer Rechnung<sup>18</sup>, die eine planare Ringstruktur für diesen Cluster vorhersagt. Damit besitzt  $Au_6^-$  eine gewisse Ähnlichkeit mit Benzol, das auch einen planaren 6er-Ring darstellt.

Mit der Schwingungsspektroskopie hat man eine von der Spektroskopie der Elektronenorbitale unabhängige Methode, um die geometrische Struktur eines Clusters zu ermitteln. Allerdings ist dies nur im Vergleich mit Berechnungen der Schwingungsmoden auf der Basis einer vorhergesagten Geometrie des Clusters möglich. Bisher gibt es nur sehr wenige experimentelle Arbeiten, bei denen die Schwingungen eines Clusters analysiert wurden. Für diese neue Technik gibt es daher ein breites Anwendungsgebiet. Neben der Strukturanalyse von Elementclustern ist eine wichtige neue Stoßrichtung die Schwingungsanalyse von Molekülen wie z.B.  $O_2$  oder  $CO$ , die an Metallcluster (z.B. Ni, Pt) gebunden sind. Mit Hilfe solcher Messungen kann vielleicht die Ursache für die besondere katalytische Aktivität dieser Cluster besser verstanden werden.

## V. Ausblick

Das Forschungsgebiet Clusterphysik oder Clusterchemie ist noch relativ jung und viele Eigenschaften der Cluster sind noch unverstanden oder dem Experiment bisher nicht zugänglich. Die einfachsten Cluster wie Edelgascluster und Alkalimetallcluster können zwar mit Modellen beschrieben werden, jedoch sind diese Modelle sehr limitiert und viele Beobachtungen auch an diesen einfachen Systemen können im Rahmen der einfachen Modelle nicht erklärt werden. Die Clusterforschung entwickelt eine Vielzahl von Spezialrichtungen. So ist beispielsweise die Er-

forschung eines einzigen Clusters, nämlich  $C_{60}$ , inzwischen so umfangreich geworden, das ganze Konferenzen nur über  $C_{60}$  und dessen chemische Verbindungen abgehalten werden. Eine weitere, für eine mögliche Anwendung wichtige Zielrichtung ist die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Übergangsmetallclustern wie Nickel oder Platin, die interdisziplinär von Chemikern und Physikern auch in der Industrie verfolgt wird. Die Entwicklung von typischen Festkörpereigenschaften wie Magnetismus und Supraleitung mit wachsender Clustergröße sind eine weitere Zielrichtung. Insgesamt verbindet die Clusterforschung viele Teilgebiete der Physik, Chemie und der Materialforschung in einem gemeinsamen Bemühen der Erforschung der Eigenschaften der Materie im Bereich der Nanopartikel.

## Referenzen

- 1 T.P.Martin, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **88**, 300 (1984).
- 2 siehe den Beitrag von P.S.Bechthold in dieser Ferienschule.
- 3 siehe z.B.: R.O.Jones, Phys.Rev.Lett. **67**, 224 (1991).
- 4 K.Raghavachari, D.L.Strout, G.K.Odom, G.E.Scuseria, J.A.Pople, B.G.Johnson und P.M.W.Gill, Chem.Phys.Lett. **214**, 357 (1993).
- 5 W.Eberhardt, P.Fayet, D.M.Cox, Z.Fu, A.Kaldor, R.Sherwood, and D.Sondericker, Phys.Rev.Lett. **64**, 780 (1990).
- 6 siehe z.B.Proceedings of the Sixth International Meeting on Small Particles and Inorganic Clusters, Chicago, USA, 16-22 September 1992, Z.Phys.D **26** (1993).
- 7 siehe z.B. J.Stapelfeld, J.Wörmer und T.Möller, Phys.Rev.Lett. **62**, 98 (1989).
- 8 O.Echt, K.Sattler und E.Recknagel, Phys.Rev.Lett. **47**, 1121 (1981).
- 9 H.Göhlich, T.Lange, T.Bergmann, U.Näher und T.P.Martin, Chem.Phys.Lett. **187**, 67 (1991).
- 10 W.D.Knight, K.Clemenger, W.A.de Heer, W.A.Saunders, A.Y.Chou und M.L.Cohen, Phys.Rev.Lett. **52**, 2141 (1984).
- 11 W. de Heer, Rev.Mod.Phys. **65**, 611 (1993).
- 12 H.Haberland, Surface Science **156**, 305 (1985).
- 13 C.-Y.Cha, G.Ganteför, and W.Eberhardt, Rev.Sci.Instrum. **63**, 5661 (1992).
- 14 K.M.McHugh, J.G.Eaton, G.H.Lee, H.W.Sarkas, L.H.Kidder, J.T.Snodgrass, M.R.Manaa, and K.H.Bowen, J.Chem.Phys. **91**, 3792 (1989).
- 15 Chia-Yen Cha, G.Ganteför, and W.Eberhardt, J.Chem.Phys.**99**, 6308 (1993).
- 16 U.Röthlisberger and W.Andreoni, J.Chem.Phys. **94**, 8129 (1991).
- 17 M.A.Kastner, Physics Today, Januar 1993, Seite 24.
- 18 K.J.Taylor, C.Jin, J.Conceicao, L.S.Wang, O.Cheshnovsky, B.R.Johnson, P.J.Nordlander und R.E.Smallley, J.Chem.Phys. **93**, 7515 (1990).