

Au₃₄⁻: ein chiraler Goldcluster?*

Anne Lechtken, Detlef Schooss,* Jason R. Stairs, Martine N. Blom, Filipp Furche, Nina Morgner, Oleg Kostko, Bernd von Issendorff und Manfred M. Kappes

Größenselektierte, ligandfreie Goldcluster mit Durchmessern unter 2 nm können mittlerweile routinemäßig in der Gasphase hergestellt werden. Zu ihren wichtigsten Merkmalen gehört die ausgeprägte Größenabhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Auf Oberflächen abgeschiedene Goldcluster sind insbesondere für Anwendungen in der Nanotechnologie und in der heterogenen Katalyse hoch interessant.^[1–7] Eine Voraussetzung für solche Anwendungen ist die Kenntnis der Clusterstruktur.

Die umfangreiche Literatur zur Theorie von Goldclustern ist in neueren Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[8,9] Im Prinzip ist es mit quantenchemischen Methoden möglich, eine Vielzahl von Eigenschaften kleiner Goldcluster mit recht hoher Genauigkeit zu berechnen. Allerdings erschwert für größere Cluster die große Zahl an möglichen Isomeren die Suche nach einem globalen Minimum, weshalb oft nur ein kleiner Teil der möglichen Strukturen berücksichtigt werden kann, ohne Garantie, dass das globale Minimum unter den untersuchten Isomeren enthalten ist. Als Folge dessen können Fortschritte im mittleren Größenbereich nur durch Zusammenspiel von Experiment und Theorie erzielt werden.

Diesem Ansatz folgend wurden die Strukturen kleiner Goldclusteranionen und -kationen bis $n = 13$ durch den Vergleich von theoretischen und experimentellen Stoßquerschnitten aus Ionenmobilitätsmessungen bestimmt.^[10,11] Ein bemerkenswertes Ergebnis dieser Untersuchung war, dass

der 2D→3D-Strukturübergang für Au_n⁻ erst bei relativ großen Clustern ($n = 11, 12$) erfolgt. Dies wurde später durch den Vergleich von Photoelektronenspektren mit berechneten Zustandsdichten bestätigt.^[12] Für Au₁₆⁻–Au₁₈⁻ und Au₂₁⁻–Au₂₄⁻ liegen theoretische und experimentelle Hinweise auf käfigartige Strukturen vor,^[13–15] während Au₂₀⁻ eine tetraedrische Struktur hat.^[16] Der Au₂₀⁻-Cluster entspricht einem Ausschnitt aus der kubisch flächenzentrierten (fcc-)Festkörperstruktur von Gold und enthält keine internen Atome, sondern besteht ausschließlich aus Oberflächenatomen.

Auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen wurde vorgeschlagen, dass auch Goldcluster mittlerer Größe, wie Au₃₂–Au₃₅,^[17,18] Au₄₂^[19] und Au₅₀^[20] käfigartige Strukturen bilden. Demgegenüber wurde dem Au₃₂⁻-Cluster in einer neueren Arbeit eine „amorphe“, wenngleich dichte Struktur zugeordnet, basierend auf einem Vergleich von Daten aus der Photoelektronenspektroskopie (PES) und berechneten elektronischen Zustandsdichten.^[21] Solche niedrigsymmetrischen, „ungeordneten“ Strukturen (Au₂₈, Au₅₅)^[22] wurden auch von Garzón und Mitarbeitern vorgeschlagen. Gestützt wurden diese Ergebnisse durch eine PES/Theorie-Studie von Häkkinen et al., die für Au₅₅⁻ hochsymmetrische Strukturen ausschließen konnten (während Ag₅₅⁻ und Cu₅₅⁻ ikosaedrische Strukturen haben).^[23]

PE-Spektren einiger Au_n⁻-Cluster (vor allem für $n = 14, 20, 34, 58$) zeigen markante Bandlücken,^[24] die großen HOMO-LUMO-Abständen der jeweiligen neutralen Cluster entsprechen. Die zugehörige Valenzelektronenzahl korreliert mit der Sequenz der Jellium-Schalenabschlüsse, die man aus dem einfachen Modell freier Elektronen unter Berücksichtigung einer (raumfüllenden) sphärischen Symmetrie erhält. Allerdings ist unklar, in welchem Ausmaß Cluster $> \text{Au}_{20}$ ⁻ hochsymmetrische Strukturen bilden. Die Strukturbestimmung dieser Cluster ist von besonderer Bedeutung, um die Trends in den Bindungsverhältnissen und die Wachstumsdynamik von Au_n⁻ verstehen zu können. Hierzu haben wir nun zwei komplementäre experimentelle Methoden mit quantenchemischen Rechnungen kombiniert, um Hinweise auf die Struktur eines bisher uncharakterisierten Clusters, Au₃₄⁻, mit großer Bandlücke zu erhalten.

Wir nutzen eine Kombination der kürzlich entwickelten TIED-Technik (Trapped-Ion-Elektronenbeugung)^[25–27] zusammen mit PES und (zeitabhängiger) Dichtefunktionaltheorie ((TD)DFT). Mit der TIED-Technik lassen sich die geometrischen Strukturen von Clusterionen bestimmen. Das Potenzial der Methode wurde unlängst durch Strukturbestimmungen an Silberclusterionen über einen breiten Größenbereich belegt.^[27–29] PES liefert komplementär dazu Informationen über die elektronische Struktur, d.h. die Zustandsdichte (DOS; density of states), die ihrerseits stark von

[*] A. Lechtken, Dr. D. Schooss, Dr. J. R. Stairs, Dr. M. N. Blom, Prof. Dr. M. M. Kappes
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 7247-826-368
E-Mail: detlef.schooss@int.fzk.de

N. Morgner, O. Kostko, Prof. Dr. B. von Issendorff
Fakultät für Physik
Universität Freiburg
Herman Herderstraße 3, 79104 Freiburg (Deutschland)
Priv.-Doz. Dr. F. Furche, Prof. Dr. M. M. Kappes
Institut für Physikalische Chemie
Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt durch das Forschungszentrum Karlsruhe, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und das Centrum für funktionelle Nanostrukturen (CFN) (Projekt C3.9 und C4.6). J.R.S. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Unterstützung. F.F. dankt R. Ahlrichs für die hilfreichen Diskussionen und P. Nava für die Unterstützung bei den Geometrieoptimierungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

der geometrischen Struktur abhängt. Die experimentelle Zustandsdichte wird verglichen mit simulierten Zustandsdichten aus TDDFT-Rechnungen, die schon erfolgreich zur Deutung von PE-Spektren von Fulleren-Dianionen eingesetzt wurden.^[30,31] Im Gegensatz zu PES-Simulationen unter Verwendung der DOS des nicht wechselwirkenden Kohn-Sham-Systems sind die hier verwendeten TDDFT-Rechnungen in der Lage, die physikalische Zustandsdichte anzunähern, da auch kollektive Effekte wie Plasmonenanregungen beschrieben werden können. Die Zuverlässigkeit von TDDFT für die Berechnung der Anregungsenergien von Goldclustern wurde an kleineren Goldclusterkationen^[32] und -anionen^[33] belegt.

Das Ergebnis unserer Untersuchungen lässt den Schluss zu, dass eine chirale Clusterstruktur mit einer C_3 -Punktgruppensymmetrie gebildet wird. Details der experimentellen und der TDDFT-Methoden sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.

Insgesamt 13 Modellstrukturen wurden in DFT-Rechnungen optimiert, unter Berücksichtigung unterschiedlicher möglicher Struktur motive (z.B. ikosaedrisch oder dicht gepackt) und Morphologien (z.B. Käfig- oder raumfüllende Strukturen). Sieben dieser Strukturen werden in Abbildung 1 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass die Isomere mit den niedrigsten Energien, **1–4**, nicht einfach durch die klassischen Struktur motive ikosaedrisch, dekaedrisch oder dicht gepackt beschrieben werden können.^[27] Ein gemeinsames Merkmal dieser Strukturen ist jedoch ein internes, teilweise verzerrtes vieratomiges Tetraeder.

Der Cluster mit der niedrigsten Energie, der in dieser Studie gefunden wurde, ist chirale und weist C_3 -Punktgruppensymmetrie auf (Tabelle 1). Diese Struktur wurde bereits von Wales et al.^[34,35] als globales Minimum für Au_{34} unter Verwendung eines empirischen Sutton-Chen-Potentials vorgeschlagen. Sie besteht aus einer internen trigonalen Pyramide (oder einem leicht verzerrten Tetraeder), von welcher drei trigonale Flächen von jeweils sieben Goldatomen in hexagonaler Anordnung überspannt werden, die leicht gekrümmten Ausschnitten einer $Au(111)$ -Oberfläche entsprechen. Über die Basis der internen Pyramide spannt sich eine nahezu planare Anordnung von sechs Goldatomen, und über der Spitze sind drei weitere Goldatome in einer zur Basis der Pyramide parallelen Ebene angeordnet. Die Chiralität dieser Struktur ist in der Draufsicht in Abbildung 1 (**1**- C_3 , rechts) aus der helikalen Anordnung der Kantenatome ersichtlich (nur ein Enantiomer ist dargestellt).

Isomer **2** mit C_{2v} -Symmetrie ist nahezu isoenergetisch (0.05 eV) und wurde ebenfalls als Grundzustandsstruktur für das neutrale Au_{34} vorgeschlagen.^[36] Es handelt sich hierbei um eine kompakte Struktur mit oblater Form. Die Isomere **3** und **4** liegen 0.17 bzw. 0.42 eV höher als der vorgeschlagene Grundzustand **1**. Das D_{3h} -Isomer **5**, das 0.88 eV über dem Grundzustand liegt, weist im Unterschied zu den Isomeren **1–4** eine fünfatomige Bipyramide im Innern mit jeweils sieben hexagonal angeordneten Atomen über jeder trigonalen Fläche auf. Die zusätzliche Überlappung der beiden Spitzenatome der Bipyramide mit vieratomigen Pyramiden ergibt die prolate Form. Eine sehr ähnliche Struktur wurde für den Grundzustand von Au_{34} unter Verwendung eines

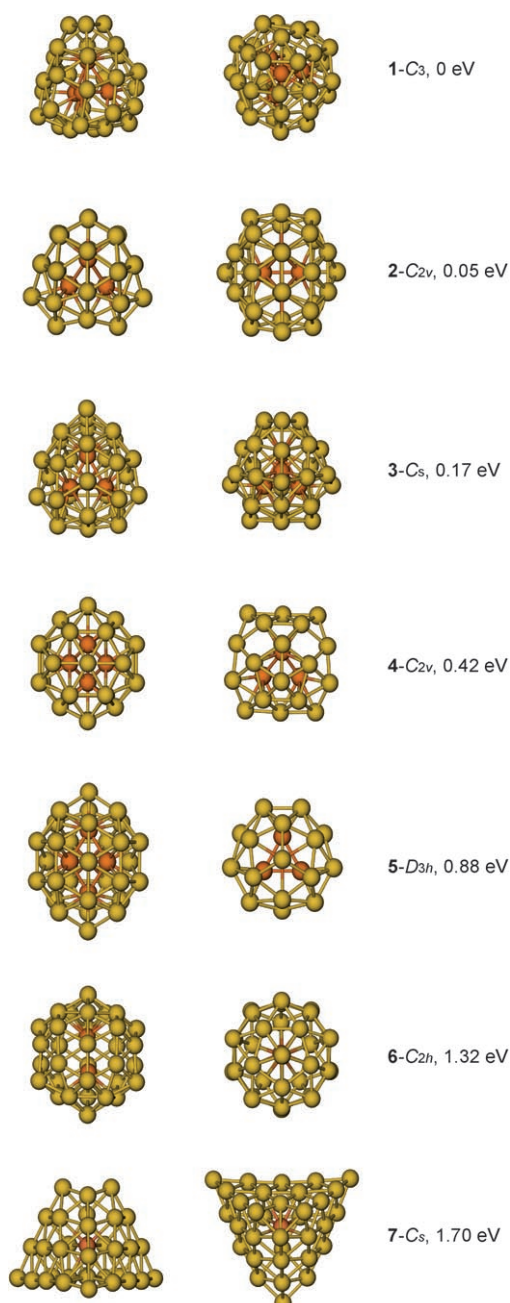


Abbildung 1. Ausgewählte Energieminimumstrukturen von Au_{34}^- aus DFT-Rechnungen (Seitenansicht links, Draufsicht rechts) und relative Stabilitäten in eV. Die dunkleren Atome sind interne Atome.

Tabelle 1: Berechnete Au_{34}^- -Modellstrukturen und Eigenschaften sowie experimentelle R_w -Werte.^[a]

Isomer	G	SOMO	ΔE [eV]	R_w [%]
1	C_3	a^1	0.00	3.2
2	C_{2v}	b_2^1	0.05	5.8
3	C_s	a^1	0.17	6.3
4	C_{2v}	a_1^1	0.42	9.1
5	D_{3h}	$a_2^{''1}$	0.88	19
6	C_{2h}	a_g^1	1.32	25
7	C_s	a^1	1.70	11

[a] G bezeichnet die Punktgruppensymmetrie, SOMO das (höchste) einfach besetzte Molekülorbital und ΔE die relative Energie bezogen auf das stabilste Isomer (**1**). R_w ist der gewichtete R-Wert (siehe Text).

Murrell-Mottram-Potentials vorgeschlagen.^[37] Das käfigartige Isomer **6**, das 1.32 eV über der energetisch niedrigsten Struktur liegt, enthält nur zwei interne Atome und leitet sich vom ikosaedrischen Au_{32} -Cluster^[17] durch Hinzufügen zweier Atome auf eine zentrale Achse des Käfigs ab.^[18] Dies führt zu einer signifikanten Verzerrung des ursprünglich ikosaedrischen Käfigs (Symmetrierniedrigung nach C_{2h}). Schließlich wurde ein gekapptes tetraedrisches Isomer **7** ermittelt, das aus einem 35-atomigen Tetraeder durch Entfernen eines Spitzenatoms aufgebaut wird und 1.7 eV über dem angenommenen Grundzustand liegt.

Abbildung 2 zeigt die experimentelle reduzierte molekulare Streufunktion zusammen mit den simulierten Daten der Strukturen der Isomere **1–4** und **6**. Ein quantitatives Maß für

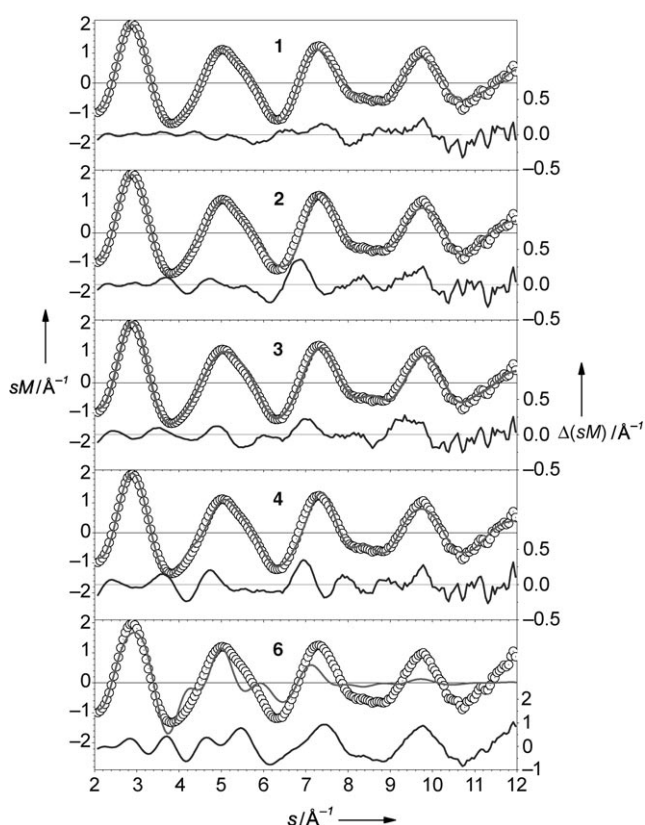


Abbildung 2. Experimentelle (○) und theoretische (—) reduzierte molekulare Streuintensitäten sM als Funktion des Streuvektors s der Au_{34}^- -Isomere **1–4** und **6**. Im unteren Teil der Graphen sind die Abweichungen dargestellt. Beim Isomer **6** wurde eine andere Skalierung gewählt.

die Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Streufunktion ist der gewichtete R -Wert, R_w (siehe auch Hintergrundinformationen).^[27] Die beste Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Streufunktion aller untersuchten Strukturen zeigt das C_3 -Isomer **1** ($R_w = 3.2\%$, siehe Tabelle 1). Andere Isomere weisen signifikant höhere R_w -Werte auf, besonders die Isomere **4** und **5**, das käfigartige Isomer **6** und das gekappte Tetraeder **7** ($R_w = 9.1, 19, 25$ bzw. 11%). Diese Isomere können mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Beiträge der

Isomere **2** und **3** ($R_w = 5.8$ bzw. 6.3%) in Form einer Isomerenmischung können allerdings nicht ausgeschlossen werden, obwohl die TIED-Ergebnisse einen dominanten Beitrag des C_3 -Isomers **1** nahelegen. Die verbleibenden geringen Differenzen zwischen der experimentellen Streufunktion und der für Isomer **1** simulierten Kurve könnten durch das Fehlen zusätzlicher Schwingungskorrekturen verursacht sein, die in der Modellierung bisher noch nicht enthalten sind.

Das gut aufgelöste Photoelektronenspektrum von Au_{34}^- in Abbildung 3 wurde bei einer Photonenenergie von 6.42 eV aufgenommen. Es ist in guter Übereinstimmung mit der

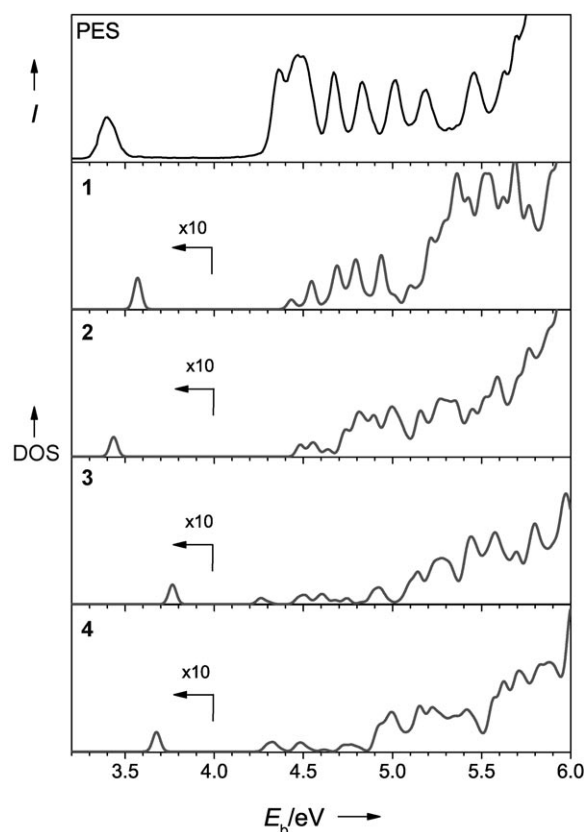


Abbildung 3. Experimentelle Photoelektronenintensität (I , oben) von Au_{34}^- und TDDFT-Zustandsdichten (DOS) der Au_{34}^- -Isomere **1–4** als Funktion der Elektronenbindungsenergie E_b .

Arbeit von Taylor et al.^[24] und zeigt eine erste Bande bei 3.4 eV, der vertikalen Elektronenbindungsenergie (VDE), gefolgt von einer großen Bandlücke und einer Reihe von klar getrennten Banden bei höherer Energie. Die große Lücke von 0.96 eV zwischen der ersten und der zweiten Anregung kann in erster Näherung als Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des entsprechenden neutralen Clusters (in der Geometrie des Anions) interpretiert werden, in Übereinstimmung mit einem elektronischen Schalenabschluss bei 34 s-Elektronen in einer $1S^21P^61D^{10}2S^21F^{14}$ -Drehimpulskonfiguration.^[38]

Um nun die vorgeschlagenen Strukturen weiter einzuschränken, werden die aus den TDDFT-Rechnungen erhaltenen Zustandsdichten (siehe Tabelle 2 und Abbildung 3) der

Tabelle 2: Berechnete vertikale Bindungsenergien (VDE) und Bandlücken (ΔE_{gap}) der Au_{34}^- -Isomere 1–4 im Vergleich zum Experiment (PES).

Isomer	VDE [eV]	ΔE_{gap} [eV]
1	3.56	0.87
2	3.43	1.05
3	3.76	0.50
4	3.67	0.66
PES	3.40	0.96

Modellstrukturen mit dem PE-Spektrum verglichen. Strukturen, die durch das TIED-Experiment bereits ausgeschlossen werden konnten, sind hier nicht berücksichtigt, sodass nur noch die Isomere 1–4 zu betrachten sind. Dabei ist zu beachten, dass lediglich die experimentellen Elektronenbindungsenergien mit berechneten Anregungsenergien verglichen werden können, da die relativen Intensitäten der Banden von Faktoren abhängen, die in der Rechnung nicht berücksichtigt werden.

Die berechnete VDE des C_3 -Isomers ist zwar etwas größer (+0.16 eV) als der gemessene Wert, befindet sich aber im Rahmen des zu erwartenden Fehlers (± 0.2 eV) der TDDFT-Rechnung. Die Bandlücke und – noch wichtiger – das Profil des berechneten Spektrums stimmen beim Isomer 1 am besten mit den experimentellen Daten überein: Es ist die einzige Modellstruktur, die ein stark moduliertes Spektrum mit einer Reihe von nahezu äquidistanten Banden aufweist, ganz ähnlich dem experimentellen Spektrum. Bei Isomer 2 stimmt zwar die VDE besser mit dem Experiment überein, jedoch ist das Spektrum nur wenig strukturiert. Auch bei den Isomeren 3 und 4 weichen VDE und Bandlücke vom Experiment ab.

Beim Vergleich der beiden experimentellen Ergebnisse gehen wir davon aus, dass das untersuchte Clusterensemble in beiden Experimenten sehr ähnlich zusammengesetzt ist. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Clusteranionen in identischen Clusterquellen unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wurden (siehe Hintergrundinformationen).

Die energetische Reihenfolge der 13 Modellstrukturen aus den DFT-Rechnungen, die daraus erhaltenen spektralen Voraussagen sowie der Vergleich mit TIED- und PES-Daten lassen den Schluss zu, dass das C_3 -Isomer 1 den überwiegenden Anteil der untersuchten Clusterensembles stellt. Für eine anschauliche Strukturbeschreibung von 1 kann man von einem gekappten Oktaeder aus 38 Goldatomen ausgehen. Entfernt man eine siebenatomige hexagonale Fläche von der Basis des gekappten Oktaeders und fügt der gegenüberliegenden Seite eine Dreiecksfläche auf die Weise hinzu, dass eine ABAC-Stapelfolge resultiert, so erhält man die C_{3v} -Struktur, die in Abbildung 4 (oben) gezeigt ist. Diese Struktur lässt sich durch Verdrehen der Ebenen und durch Repositionieren der Oberflächenatome senkrecht dazu (jeweils unter Beibehaltung der C_3 -Symmetrie) in das C_3 -Isomer überführen. Diese Transformation führt zu einer erhöhten Oberflächendichte mit einer höheren Koordinationszahl, wobei die (100)-Oberflächen des gekappten Oktaeders entfernt werden.

Die Geometrieoptimierung des modifizierten gekappten Oktaeders in C_{3v} -Symmetrie ergab eine Energiedifferenz zum

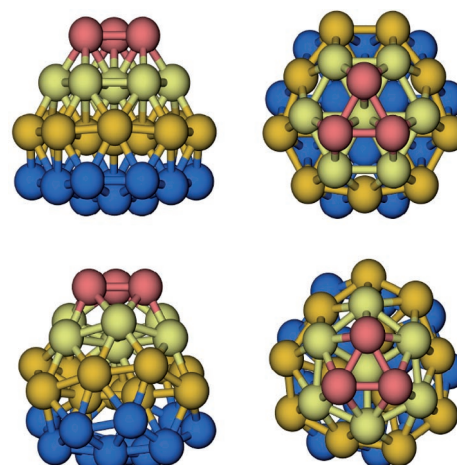


Abbildung 4. Transformation einer modifizierten oktaedrischen Struktur (C_{3v} , oben) in die C_3 -Struktur (unten). Die farbige Darstellung dient der Visualisierung der Umsetzung.

C_3 -Isomer von 0.96 eV. Da die relativen Positionen der vier internen Atome nahezu unverändert sind, ist diese deutliche Energiedifferenz eine gute Näherung für den Energiegewinn durch die Oberflächenrekonstruktion.

Interessanterweise findet man ein ähnliches Strukturmotiv in freitragenden helikalen Multischalen-Goldnanodrähten:^[39] Die Ebenen der näherungsweise hexagonal angeordneten Atome an der Oberfläche der Nanodrähte sind gegeneinander verdreht, sodass helikal angeordnete Reihen von Oberflächenatomen entstehen, die ähnlich den Oberflächenatomen im C_3 - Au_{34}^- positioniert sind.

Weiterhin ist es interessant, diese Struktur mit den Strukturen von Silberclustern zu vergleichen, die in diesem Größenbereich ikosaedrische Anordnungen bevorzugen.^[28,29] Um eine raumfüllende Struktur zu bilden, sind in ikosaedrischen Anordnungen die Atomabstände in (111)-Flächen gedehnt. Für Goldcluster ist jedoch die Abweichung von der optimalen Bindungslänge wegen der relativistischen Kontraktion der 6s-Orbitale mit einem relativ hohen Energieaufwand verbunden.^[40,41] Goldcluster bevorzugen deshalb amorphe^[21,22] oder käfigartige Strukturen.^[16]

Unsere Ergebnisse zeigen nun eine weitere Möglichkeit, wie ein Cluster mit fcc-Struktur seine Oberflächenenergie unter Beibehaltung der dichten Packung und der optimalen Bindungslänge verringern kann: durch Oberflächenrekonstruktion. Weitere Untersuchungen mit anderen Clustergrößen sind in Arbeit. Wie kürzlich nachgewiesen wurde,^[5,6] sind Goldcluster auf Oberflächen selektive Oxidationskatalysatoren. In diesem Zusammenhang ist es sicher interessant, auch enantioselektive Reaktionen oder asymmetrische Katalysen ausgehend von der hier vorgeschlagenen chiralen Clusterspezies in Betracht zu ziehen.

Eingegangen am 23. November 2006
Online veröffentlicht am 9. März 2007

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Elektronenbeugung · Gold · Photoelektronenspektroskopie

- [1] W. T. Wallace, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10964.
- [2] J. Hagen, L. D. Socaciu, M. Elijażyfer, U. Heiz, T. M. Bernhardt, L. Wöste, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1707.
- [3] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442.
- [4] M. Neumaier, F. Weigend, O. Hampe, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 104702.
- [5] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
- [6] S. Lee, C. Fan, T. Wu, S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5682.
- [7] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892.
- [8] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- [9] P. Pyykkö, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 4113.
- [10] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982.
- [11] P. Weis, T. Bierweiler, S. Gilb, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 355.
- [12] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6168.
- [13] S. Bulusu, X. Li, L.-S. Wang, X. C. Zeng, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 8326.
- [14] X. Xing, B. Yoon, U. Landman, J. H. Parks, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 165423.
- [15] B. Yoon, P. Koskinen, B. Huber, O. Kostko, B. von Issendorff, H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 157.
- [16] J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* **2003**, *299*, 864.
- [17] M. P. Johansson, D. Sundholm, J. Vaara, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2678.
- [18] X. Gu, M. Ji, S. H. Wei, X. G. Gong, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 205401.
- [19] Y. Gao, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3698.
- [20] P. Acioli, J. Jellinek, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 213402.
- [21] M. Ji, X. Gu, X. Li, X. Gong, J. Li, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7281; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7119.
- [22] I. L. Garzón, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, I. Sigal, M. R. Beltrán, K. Michaelian, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 073403.
- [23] H. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. A. Hoffmann, B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 093401.
- [24] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3319.
- [25] M. Maier-Borst, D. B. Cameron, M. Rokni, J. H. Parks, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, R3162.
- [26] S. Krückeberg, D. Schooss, M. Maier-Borst, J. H. Parks, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 4494.
- [27] D. Schooss, M. N. Blom, J. H. Parks, B. von Issendorff, H. Haberland, M. M. Kappes, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1972.
- [28] M. N. Blom, D. Schooss, J. Stairs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 244308.
- [29] X. Xing, R. M. Danell, I. L. Garzón, K. Michaelian, M. N. Blom, M. M. Burns, J. H. Parks, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 081405.
- [30] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche, M. M. Kappes, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 113006.
- [31] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 094321.
- [32] A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooss, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 3699.
- [33] S. Gilb, K. Jacobsen, D. Schooss, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4619.
- [34] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 733.
- [35] D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, M. P. Hodges, F. Y. Naumkin, F. Calvo, J. Hernández-Rojas, T. F. Middleton, The Cambridge Cluster Database, <http://www-wales.ch.cam.ac.uk/CCD.html>.
- [36] B. Soule de Bas, M. J. Ford, M. B. Cortie, *J. Mol. Struct.* **2004**, *686*, 193.
- [37] N. T. Wilson, R. L. Johnston, *Eur. Phys. J. D* **2000**, *12*, 161.
- [38] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611.
- [39] Y. Kondo, K. Takayanagi, *Science* **2000**, *289*, 606.
- [40] E. Aprà, R. Ferrando, A. Fortunelli, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 205414.
- [41] J. P. K. Doye, D. J. Wales, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4234.