

Die supramolekulare Struktur ausgefällter, nanometergroßer β -Carotinartikel

Helmut Auweter,* Herbert Haberkorn,
Walter Heckmann, Dieter Horn, Erik Lüddecke,
Jens Rieger und Horst Weiss

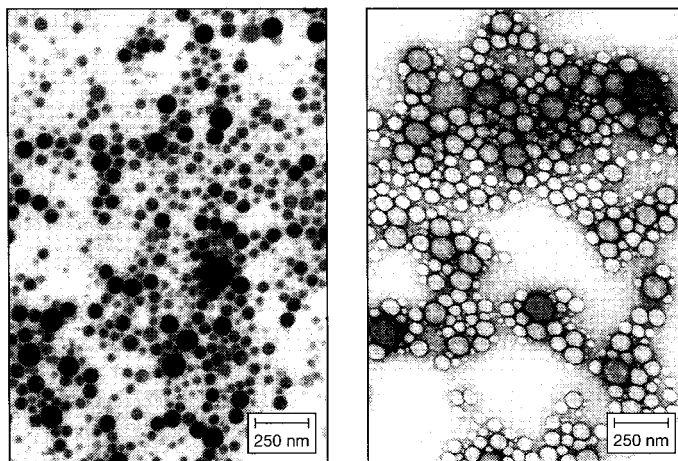
Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Fortschritte in der Formulierungstechnik haben es in jüngerer Zeit ermöglicht, lipophile Substanzen als nanometergroße Partikel auszufällen.^[1–4] Was die Bioverfügbarkeit, die Dispergierbarkeit in Wasser und die Farbe betrifft, sind diese Partikel den früher erhaltenen, größeren Partikeln überlegen. Obwohl bereits eine Reihe von Carotinoiden mit solchen günstigen Eigenschaften auf diese Art formuliert wird und käuflich erhältlich ist, ist die supramolekulare Struktur dieser nanometergroßen Partikel bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärt. Wir beschreiben im folgenden kurz unsere Ausfälltechnik und zeigen dann, wie man mit einer Kombination aus Elektronenmikroskopie, Streuung von Licht- und Röntgenstrahlen und UV/Vis-Absorptionsspektroskopie in Verbindung mit Molecular Modeling ein detailliertes Bild der supramolekularen und der mikroskopischen Struktur ausgefällter β -Carotinartikel erhält.

Der Prozeß des Mikronisierens in einer Mischkammer wurde zum Ausfällen von Carotinoiden entwickelt.^[1, 2] Dabei wird eine molekular disperse Lösung eines Carotinoids in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z.B. einem Alkohol, mit einer wäßrigen Phase turbulent vermischt. In der wäßrigen Phase ist üblicherweise ein Polymer gelöst, das als Schutzkolloid wirkt. Das kräftige Durchmischen der beiden Phasen verändert sehr rasch den Charakter des Lösungsmittels und führt zur Keimbildung und dazu, daß Carotinoidpartikel wachsen. Das Schutzpolymer, z.B. Gelatine, spielt hierbei eine wichtige Rolle, indem es den nanometergroßen Partikeln eine ausgezeichnete kolloidale Stabilität verleiht.^[5] So läßt sich das anfänglich erhaltene, als Kolloid stabile Hydrosol konzentrieren und in der Folge durch Techniken wie die Sprühtrocknung in ein trockenes Pulver umwandeln.

Mit der Anwendung geeigneter Analysenmethoden kam die Entwicklung der Ausfälltechnik zu einem erfolgreichen Abschluß. Partikelgrößen im Nanometerbereich werden gewöhnlich mit quasielastischer Lichtstreuung (QELS) bestimmt. Die übliche QELS erfordert allerdings eine hohe Verdünnung der Proben. Wir entwickelten daher eine quasielastische Lichtstreuung mit Lichtleiter (FOQELS), die sich sogar auf hochkonzentrierte Hydrosolen anwenden läßt und die sich für die Online-Verfolgung eines Produktionsprozesses eignet.^[6–8] Die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel und das ζ -Potential ließen sich mit Hilfe der Mikroelektrophorese bestimmen.^[5]

Die Elektronenmikroskopie ermöglichte einen ersten Einblick in die mikroskopische Struktur der ausgefällten Partikel. Abbildung 1 zeigt β -Carotinartikel, die in einer Mischkam-



β -Carotin kontrastiert

Schutzkolloid kontrastiert

Abbildung 1. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von ausgefällten β -Carotinpartikeln. Der Kern-Schale-Aufbau läßt sich durch Verwendung verschiedener Kontrastmittel sichtbar machen: mit OsO_4 (links) der Kern aus β -Carotin, mit Uranylacetat (rechts) die Schale aus Gelatine.

mer ausgefällt wurden. Je nach Kontrastierung ist nur das Carotinoid oder nur das Schutzkolloid sichtbar: Für das Carotinoid verwendet man OsO_4 , für die Gelatine hingegen Uranylacetat. Auf diese Art wird die Kern-Schale-Struktur der Partikel deutlich. Die durchschnittliche Größe der Partikelkerne ergab sich zu etwa 120 nm. Die Dicke der adsorbierten Gelatineschicht in Wasser wurde mit QELS bestimmt.^[2, 5] Bei pH-Werten oberhalb des isoelektrischen Punkts (IEP), der für die B-Typ-Gelatine bei ungefähr pH 5 liegt, fanden wir, daß eine typische Gelatineschicht ungefähr 40 nm dick ist. Oberhalb des IEP adsorbiert Gelatine auf dem Kern über hydrophobe Wechselwirkungen und bildet eine lockere Konformation mit vielen Schleifen und Schwänzen.^[5, 9]

Bisher wußte man kaum etwas über die supramolekulare Struktur des Kerns der ausgefällten Carotinoidpartikel. Die einzige Informationsquelle waren die UV/Vis-Absorptionsspektren. Abbildung 2 zeigt die UV/Vis-Absorptionsspektren von monomerem β -Carotin in Cyclohexan und von zwei auf unterschiedliche Art ausgefällten β -Carotin-Hydrosolen. Die mit „H-Aggregat“ gekennzeichnete Absorptionskurve erhielt man von einem Hydrosol, das bei starker Verdünnung ausgefällt wurde; die β -Carotinkonzentration betrug 0.3 Gew.-%. In diesem Fall ist die Gesamtgröße der Partikel einschließlich der Gelatineschicht ungefähr 150 nm. Die Probe, die das Spektrum mit der Kennzeichnung „J-Aggregat“ ergab, wurde bei einer höheren β -Carotinkonzentration (1.0 Gew.-% β -Carotin) ausgefällt, wobei die Solvensphase zudem 40 % Maiskeimöl auf das β -Carotin bezogen enthielt. Die Partikelgröße ist in dieser Probe ungefähr 250 nm. Im wesentlichen beeinflussen zwei Parameter die UV/Vis-Spektren, nämlich die Partikelgröße und die Art der supramolekularen Aggregation der β -Carotinmoleküle. Bei größeren

[*] Dr. H. Auweter, Dr. H. Haberkorn, Dr. W. Heckmann, Dr. D. Horn, Dr. E. Lüddecke, Dr. J. Rieger, Dr. H. Weiss
BASF Aktiengesellschaft
Polymerphysik, Festkörperphysik
D-67056 Ludwigshafen
Fax: (+49) 621-60-72660
E-mail: helmut.auweter@basf-ag.de

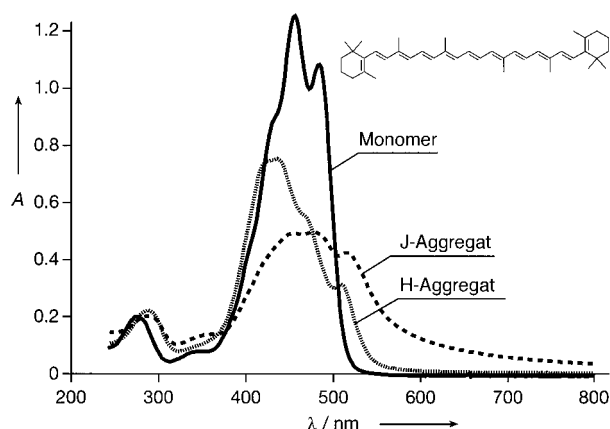


Abbildung 2. UV/Vis-Absorptionsspektren von monomerem β -Carotin in Cyclohexan (5 ppm) und von zwei β -Carotin-Hydrosolen (5 ppm). Das Hydrosol aus H-aggregiertem β -Carotin wurde bei starker Verdünnung, das aus J-aggregiertem β -Carotin bei höherer Konzentration und in Gegenwart von Maiskeimöl ausgefällt.

Partikeln ist die zu längeren Wellenlängen hin auslaufende Flanke im Spektrum ausgeprägter, da die Mie-Streueffekte der größeren Partikel einen größeren Beitrag zur Absorption im langwelligen Bereich geben als die der kleineren. Zusätzlich zum Effekt der Partikelgröße beobachtet man beim H-Aggregat eine hypsochrome Verschiebung gegenüber dem Monomer um etwa 40 nm und beim J-Aggregat eine bathochrome Verschiebung. Diese Verschiebungen lassen sich mit der Selbstorganisation der β -Carotinmoleküle während des Fällungsvorgangs erklären. Dabei nimmt man an, daß die hypsochrome Verschiebung aus einer Aggregation nach Art eines Kartenstapels (H-Typ) folgt, während die bathochrome Verschiebung durch eine Kopf-Schwanz-Aggregation oder eine Aggregation nach Art einer Fischgräte (J-Typ) verursacht wird.^[2] Als Folge dieser Verschiebungen im Spektrum läßt sich die Farbe eines β -Carotinhydrosols von einem reinen Gelb bis zu einem hellen Orange einstellen.

Die optischen Übergänge in β -Carotinkristallen wurden von Gaier et al. untersucht.^[10] Wegen der starken Absorption und der Dicke der Kristalle ließen sich jedoch die Davydov-Komponenten nicht lokalisieren. Die Lage des Absorptionsmaximums allerdings, das aus einem $S_0(1^1A_g) \rightarrow S_2(1^1B_u)$ -Übergang resultiert, ließ sich mit Hilfe der Reflexionsspektren bestimmen; es liegt bei 18700 cm^{-1} bzw. 535 nm. Das Maximum der ersten Absorptionsbande von β -Carotin liegt in Hexan und in Petrolether bei 20950 cm^{-1} (477 nm); keines der beiden Lösungsmittel zeigt bei Carotinoiden einen Solvenseffekt.^[11]

Zur zusätzlichen Stützung der Annahme, daß die beobachteten spektralen Verschiebungen das Ergebnis einer Molekülaggregation sind, führten wir Molecular-Modeling-Rechnungen durch. Dabei bestimmten wir die Übergänge und die zugehörigen Oszillatorstärken sowohl eines einzelnen β -Carotinmoleküls als auch von Aggregaten bis zum Tetramer mit der quantenmechanischen CIS-Methode^[12] im semiempirischen INDO/1-Modell, wie es im ZINDO-Paket^[13] implementiert ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Geometrie eines isolierten monomeren β -Carotinmoleküls in der Gasphase wurde mit Hilfe der Dichtefunk-

Tabelle 1. Mit der CIS-Methode berechnete UV/Vis-Übergänge und zugehörige Oszillatorstärken für ein isoliertes β -Carotinmolekül, für ein Aggregat aus vier zueinander parallel angeordneten Molekülen und für Tetramer-Überzellen aus zwei Elementarzellen, die entlang der kristallographischen Achsen a , b bzw. c angeordnet sind.

Orientierung (a , b , c) ^[a]	Absorptionsmaximum	Oszillatorstärke
Monomer	509 nm	3.9
ideales H-Aggregat	465 nm	16.4
(2_1_1)-Aggregat	500 nm	2.3
	469 nm	14.3
(1_2_1)-Aggregat	553 nm	4.0
	502 nm	9.6
(1_1_2)-Aggregat	519 nm	2.1
	487 nm	13.4

[a] Die hier verwendete Bezeichnung der Überzellenorientierung soll Verwechslungen mit Miller-Indices oder mit der Beschreibung von Kristalloberflächen verhindern.

tionaltheorie (DFT) optimiert.^[14] Für diese Struktur erhielt man ein Absorptionsmaximum bei 509 nm, ein zufriedenstellender Wert im Vergleich zum gemessenen Wert von 477 nm. Das Ausmaß der Verschiebung als Folge der Molekülaggregation ist jedoch weit wichtiger als die genaue Lage des ersten Absorptionsmaximums.

Die Berechnungen für β -Carotintetramere ergeben eine grobe Abschätzung der Packungseffekte. Zuerst wurden vier β -Carotinmoleküle parallel zueinander angeordnet berechnet („ideales“ H-Aggregat). Hierfür erhielten wir eine hypsochrome Verschiebung von 44 nm. Danach gingen wir zur Berechnung der optischen Übergänge in „realen“ Tetrameren aus vier β -Carotinmolekülen über, wie sie in zwei kristallographischen Elementarzellen orientiert sind,^[15] die entlang der a -, der b - bzw. der c -Achse angeordnet sind. Die Modellaggregate sind in Abbildung 3 gezeigt. Um sicherzustellen, daß die berechneten Verschiebungen Packungseffekte widerspiegeln, wurden die Moleküle in den Überzellen mit der DFT-optimierten Struktur des isolierten Moleküls angesetzt. Das Tetramer in der (2_1_1)-Überzelle ähnelt zwei H-Aggregaten, die berechnete hypsochrome Verschiebung hierfür ist 40 nm. Für das (1_2_1)-Tetramer errechnete sich eine bathochrome Verschiebung von 44 nm und eine hypsochrome Verschiebung von 7 nm. Dieses Aggregat kommt also einem J-Aggregat nahe; in Übereinstimmung mit dem einfachen Excitonmodell finden wir auch, daß in J-Aggregaten zwei optische Übergänge erlaubt sind.^[16] Das (1_1_2)-Tetramer ergibt eine vorherrschende hypsochrome Verschiebung von 22 nm und einen schwachen Übergang bei 519 nm. Diese Struktur entspricht folglich schwach gekoppelten H-Aggregaten.

Die hier beschriebenen spektralen Eigenschaften und die semiempirischen Berechnungen der optischen Übergänge deuten auf Domänen regelmäßig angeordneter Aggregate von β -Carotinmolekülen hin. Da von regelmäßig gepackten Molekülen bei einer Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXS) Bragg-Reflexe erhalten werden müßten, führten wir solche Messungen durch (Siemens-D5000-Diffraktometer, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, in Reflexion). Aus den erhaltenen Diffraktogrammen wurde über eine Linienbreitenanalyse die Größe der Kristallite abgeleitet. Die Linienbreite eines Bragg-Reflexes

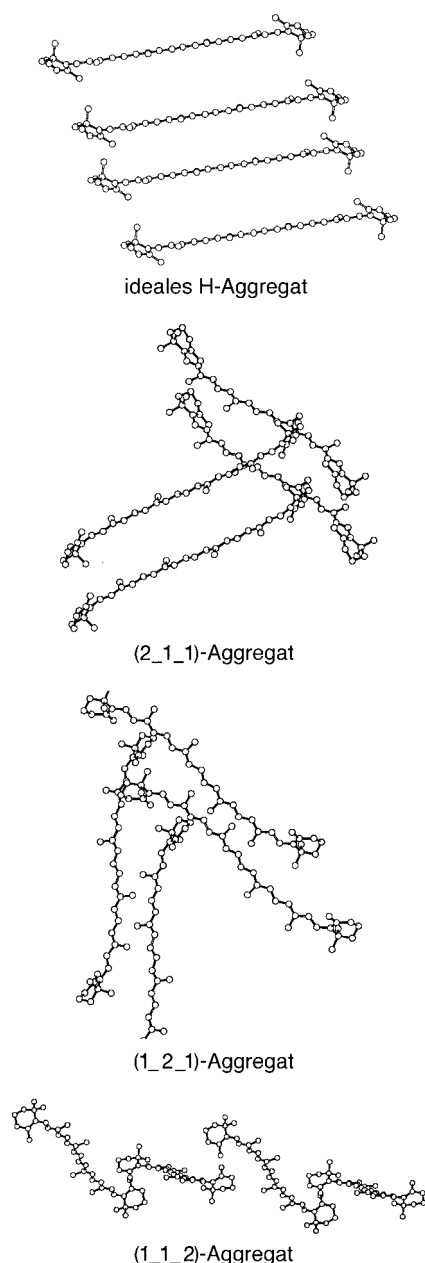


Abbildung 3. Darstellung der Strukturen verschiedener β -Carotintetramere: ideale Struktur mit zueinander parallelen Molekülen und Überzellen aus den Molekülen zweier Elementarzellen entlang der kristallographischen Achsen a , b bzw. c .

wird durch die Kristallitgröße, etwaige Gitterverzerrungen und eine vom Meßgerät verursachte Verbreiterung bestimmt. Wenn man aus Gründen, die weiter unten erläutert werden, die letzten beiden Effekte vernachlässigt, kann man die Scherrer-Gleichung zur Bestimmung der durchschnittlichen Größe der Kristallite nutzen.^[17]

Für die beiden untersuchten Proben erhielten wir aus der Analyse zweier Hauptreflexe im Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 13^\circ$ Kristallitgrößen im Bereich von 30 nm. Wenn man die Größe der Linienverbreiterung, die auf das Röntgenstrahl-diffraktometer zurückzuführen ist, mit den gemessenen Linienbreiten vergleicht, kann man für den Fall solch kleiner Kristallite den Effekt des Meßgeräts vernachlässigen. Über

Verzerrungen im Gitter läßt sich dagegen wenig aussagen, denn die Qualität der Bragg-Reflexe höherer Ordnung reicht hierzu nicht aus. Wir gehen allerdings davon aus, daß Gitterverzerrungen nur eine untergeordnete Rolle bei diesen kleinen Kristalliten spielen. Im Gegensatz zu Metallen und Polymeren wachsen die Kristallite wahrscheinlich ohne Spannungen.

Wir kommen also abschließend zu folgendem Bild für die ausgefällten β -Carotinpartikel (Abbildung 4): Die Partikel sind aus einem Kern und einer Schale aufgebaut; die Schale

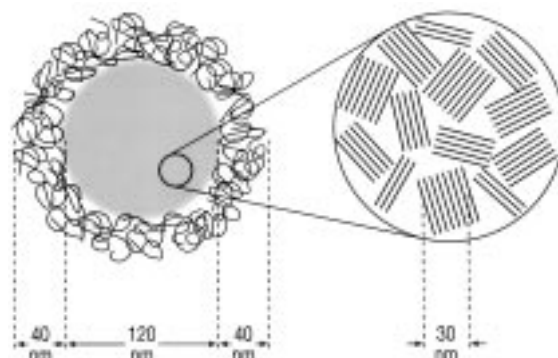


Abbildung 4. Kern-Schale-Aufbau der ausgefällten β -Carotinpartikel. Der Partikelkern enthält unterschiedlich stark aggregierte β -Carotinmoleküle; die größten Aggregate haben nach den WAXS-Messungen einen Durchmesser von etwa 30 nm. Die Partikelschale besteht aus adsorbierter Gelatine, die als stabilisierendes Hydrokolloid dient.

besteht aus einer adsorbierten Gelatineschicht mit einer Dicke von ungefähr 40 nm für den Fall, daß die Partikel in Wasser bei pH-Werten dispergiert werden, die oberhalb des IEP von Gelatine liegen. Der Partikelkern besteht im wesentlichen aus regelmäßig aggregierten β -Carotinmolekülen, wobei in diesen Aggregaten in Abhängigkeit von den Ausfällbedingungen entweder die H- oder die J-Aggregate vorherrschen. Aggregate aus wenigen Molekülen geben keine Bragg-Reflexe bei den WAXS-Messungen. Die größeren Aggregate haben eine durchschnittliche Kristallitgröße von ungefähr 30 nm, was einer Aggregationszahl in der Größenordnung von 10000 Molekülen entspricht. Der gesamte Partikelkern ist ungefähr 120 nm groß. Nach unserem Modell besteht folglich der Partikelkern aus aggregierten β -Carotinmolekülen mit einem weiten Bereich an Aggregationszahlen.

Eingegangen am 5. Januar 1999 [Z12874]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2188–2191

Stichwörter: Aggregation • Carotinoide • Nanostrukturen • Semiempirische Rechnungen

- [1] D. Horn, *Angew. Makromol. Chem.* **1989**, 166/167, 139–153.
- [2] „Fine Particles Science and Technology“: D. Horn, E. Lüddecke, *NATO ASI Ser. 3* **1996**, 12, 761–755.
- [3] C. Köpsel, H. Auweter, H. Bettermann, J. Benade, E. Lüddecke, S. Beutner, H. D. Martin, B. Mayer, *Colorchemistry* **1998**, 1–4.
- [4] H. Auweter, J. Benade, H. Bettermann, S. Beutner, C. Köpsel, E. Lüddecke, H. D. Martin, B. Mayer, *Proc. Pigm. Food Technol.* **1999**, im Druck.
- [5] H. Auweter, V. André, D. Horn, E. Lüddecke, *J. Dispersion Sci. Technol.* **1998**, 19, 163–184.

- [6] H. Auweter, D. Horn, *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, *105*, 399–409.
 [7] H. Wiese, D. Horn, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6429–6443.
 [8] H. Wiese, D. Horn, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1589–1597.
 [9] K. A. Vaynberg, N. J. Wagner, R. Sharma, P. Martic, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *205*, 131–140.
 [10] K. Gaier, A. Angerhofer, H. C. Wolf, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *187*, 103–109.
 [11] „Spectroscopy“: G. Britton in *Carotenoids, Vol. 1 B* (Hrsg.: G. Britton, S. Liaaen-Jensen, H. Pfander), Birkhäuser, Basel, **1995**, S. 13–62.
 [12] J. Foresman, M. Head-Gordon, J. Pople, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 135–149.
 [13] M. C. Zerner, ZINDO program, QTP, University of Florida, Gainesville, FL; siehe auch: M. C. Zerner, G. H. Loew, R. F. Kirchner, U. T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589–599.
 [14] Die DFT-Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE-Paket des quantenchemischen Instituts der Technischen Universität Karlsruhe durchgeführt (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.); dabei verwendeten wir das gradientenkorrigierte B-P86-Dichtefunktional (A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8825) und einen SV(P)-Basissatz (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835).
 [15] C. Sterling, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 1224–1228.
 [16] M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
 [17] L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Wiley-Interscience, New York, **1969**, S. 423–424.

Photochemie von Methan auf Pd/Al₂O₃-Modellkatalysatoren: Kontrolle der Photochemie auf Übergangsmetalloberflächen**

Kazuo Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto,
 Margarethe Kampling, Katharina Al-Shamery und
 Hans-Joachim Freund*

Professor Manfred Baerns zum 65. Geburtstag gewidmet

Nanostrukturierte Übergangsmetallpartikel spielen eine wichtige Rolle unter den katalytisch aktiven Substanzen und haben viele einzigartige physikalische und chemische Eigenschaften. Diese hängen von der Größe und der Struktur der Partikel ab.^[1–3] Beispielsweise ändern sich die elektronische Struktur von Pd-Partikeln und die Wechselwirkung mit Adsorbaten wie CO drastisch mit der Teilchengröße.^[4, 5] Die Teilchengröße und damit die geometrische und elektronische

Struktur der Partikel können durch die Wachstumsbedingungen wie Abscheidungsgeschwindigkeit und Oberflächentemperatur kontrolliert werden.^[6] Es ist somit von großem Interesse, ob Oberflächen(photo)reaktionen durch Manipulation der elektronischen und geometrischen Struktur der Metallpartikel kontrolliert werden können.

Aufgrund der ökonomischen und ökologischen Wichtigkeit der effizienteren Nutzung von Erdgas wurde die thermische Aktivierung der C-H-Bindungen von Methan intensiv untersucht. Insbesondere die Umsetzung zu Methanol und anderen Kohlenwasserstoffen ist von großem Interesse.^[7] Bezüglich der photochemischen Aktivierung wurde kürzlich entdeckt, daß auf Pt(111)- und Pd(111)-Einkristalloberflächen adsorbiertes Methan mit 193-nm-ArF-Excimer-Laserlicht (6.4 eV) dissoziiert werden kann,^[8–10] obwohl Methan in der Gasphase nur Licht kürzerer Wellenlängen als 145 nm (8.55 eV) absorbiert.^[11] Diese starke Verschiebung von mehr als 2.1 eV ist überraschend, wenn man berücksichtigt, daß die Energie der Bindung an die Oberfläche nur 230–250 meV beträgt. Bisherigen Experimenten zufolge spielen die elektronischen Zustände der Metalloberfläche eine wichtige Rolle bei der Anregung von Methan.^[9, 12] Es unterscheiden sich Photoreaktionseffizienz und photoinduzierte Dynamik bei Pd(111) und Pt(111) als Ergebnis der Unterschiede in der elektronischen Oberflächenstruktur.^[10]

Kann Methan auch auf Übergangsmetallclustern photo-dissoziiert werden? Wie hängt dann die Photochemie von der Clustergröße ab? Dies sind Fragen, mit denen wir uns im folgenden beschäftigen wollen. Wir benutzten für die Untersuchungen einen gut charakterisierten Modellkatalysator aus Pd-Clustern verschiedener Größe, die auf einem epitaktisch gewachsenen Al₂O₃-Film auf NiAl(110) deponiert waren.^[13–15] Es konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionszustände und die Photoreaktionen (bei $\lambda = 193$ nm) von Methan stark von der Clustergröße abhängen.

Die Experimente wurden in einer Edelstahl-Ultrahochvakuum(UHV)-Kammer durchgeführt, die mit SPA-LEED-(Spot Profile Analysis-Low Energy Electron Diffraction), AES-(Auger-Elektronen-Spektroskopie), XPS-(Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie), XAES-(Röntgen-Auger-Elektronen-Spektroskopie) und TPD-Detektoren (temperaturprogrammierte Desorption) ausgestattet war. Der Basisdruck während der Experimente war kleiner 5×10^{-11} mbar.^[16] Die NiAl(110)-terminierte Einkristalloberfläche wurde mit konventionellen Methoden gereinigt. Ein epitaktischer Al₂O₃-Film von 5 Å Dicke wurde durch Oxidation des NiAl-Kristalls in 6×10^{-6} mbar Sauerstoffatmosphäre bei 500 K und Ausheilen bei 1100 K erhalten. Für die Experimente wurde die Probe mit flüssigem Helium auf 40 K gekühlt. Die Laserbestrahlung wurde mit einem Breitband-Excimer-Laser ($\lambda = 193$ nm) mit einer Energiedichte von 2.5 mJ cm^{-2} pro Puls bei einer Wiederholrate von 4 Hz durchgeführt.

Pd-Atome wurden in einem kommerziellen Ofen durch Elektronenbeschuss von einem Pd-Draht verdampft. Sie wurden bei Raumtemperatur (300 K) auf dem Al₂O₃-Film abgeschieden und wuchsen dort als dreidimensionale Cluster auf, die vorwiegend (111)-Terrassen bilden.^[15] Die Cluster, die in dieser Studie untersucht wurden, hatten mittlere Durch-

[*] Prof. Dr. H.-J. Freund, Dip.-Phys. M. Kampling,
 Prof. Dr. K. Al-Shamery
 Fritz-Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft
 Faradayweg 4–6, D-14195 Berlin
 Fax: (+49) 30-8413-4101
 E-mail: freund@fhi-berlin.mpg.de
 Dr. K. Watanabe, Prof. Dr. Y. Matsumoto
 Institute for Molecular Science, Okazaki, 444-8585 (Japan)
 und
 The Graduate University for Advanced Studies, Hayama, Kanagawa,
 240-0193 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde durch einen NEDO International Joint Research Grant on Photon and Electron Controlled Surface Processes unterstützt.