

# PENGARUH ILUMINASI LASER PADA FILM CAMPURAN EMAS-FULLERENE ( $AuC_{60}$ ) DALAM ANALISIS SPEKTROSKOPI RAMAN

Tri Hardi Priyanto<sup>1</sup>, Seiji Sakai<sup>2</sup>, Hiroshi Naramoto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

<sup>2</sup>Advanced Science Research Center - JAERI  
Japan

## ABSTRAK

**PENGARUH ILUMINASI LASER PADA FILM CAMPURAN EMAS-FULLERENE ( $AuC_{60}$ ) DALAM ANALISIS SPECTROSKOPI RAMAN.** Analisis Raman secara rinci pada campuran antara emas dan fullerene ( $C_{60}$ ) telah dilakukan dengan cara mengubah intensitas laser secara sistematis untuk mempelajari pengaruh agitasi termal pada campuran. Analisis pergeseran Raman menunjukkan bahwa perubahan secara sistematis daya laser menyebabkan pergeseran dan penyempitan puncak Raman. Kenaikan daya laser dari 0,5 miliwatt ke 3 miliwatt akan menyebabkan pergeseran-penurunan frekuensi Raman. Besarnya pergeseran frekuensi Raman kira-kira  $2\text{ cm}^{-1}$  dan  $5,4\text{ cm}^{-1}$ , masing-masing untuk mode Ag(2) dan Hg(8). Penurunan pergeseran yang diamati berkaitan dengan beberapa macam interaksi antara atom Au dan molekul  $C_{60}$ , seperti Au dan  $C_{60}$  „softly bound“ yang peka pada suhu sehingga kemungkinan terjadi difusi Au dalam campuran. Nano-kristal Au menunjukkan sifat kimia yang bergantung ukuran (tergantung jumlah atom Au) dan hal penting dari nano-Au adalah kemungkinan penggunaan untuk penandaan DNA, dan posisi-sensitif spektroskopi Raman memberikan kita kesempatan untuk menganalisis reaksi bio-kimia dalam ruang topologi. Kenaikan daya iluminasi menyebabkan pergeseran frekwensi teramati. Iluminasi 0,5 miliwatt dipilih sebagai satu kondisi moderat.

**Kata kunci :** Iluminasi laser, film emas-fullerene, spektroskopi Raman

## ABSTRACT

**EFFECT OF LASER ILLUMINATION ON GOLD-FULLERENE ( $AuC_{60}$ ) MIXED FILM BY RAMAN SPECTROSCOPIC ANALYSIS.** The detailed Raman analyses on a mixture between gold and fullerene ( $C_{60}$ ) films have been carried out by changing the laser intensity systematically to study the possible thermal agitation effect to the mixture. The Raman shift shows that the systematic change of illuminated laser power causes the shift and narrowing of relevant Raman peaks. The laser power increment from 0.5 milliwatts to 3 milliwatts could cause shift of Raman frequency. The shifted quantities of Raman frequencies are about  $2\text{ cm}^{-1}$  and  $5.4\text{ cm}^{-1}$  for Ag(2) and Hg(8) modes, respectively. The down shifting observed reveals several kinds of interactions between Au atoms and  $C_{60}$  molecules such as : Au and  $C_{60}$  softly bound temperature-sensitive which indicate diffusion of Au in the mixture, Au nano crystal show the size-dependent-chemical nature (dependent on the number of Au atoms)and importance of nano-Au for possibly of marking agency for DNA, and position-sensitive Raman spectroscopy gives us the chance to analyze the bio-chemical reactions in a topological space. The increase of illumination power causes the decrease of down-shifted quantity apparently. The 0.5 milliwatt illumination is chosen as a moderate condition.

**Key words :** Laser illumination, gold-fullerene film, Raman spectroscopic

## PENDAHULUAN

Penelitian dengan menggunakan fullerene ( $C_{60}$ ), sebagai material dasar menjadi sangat menarik dan menjadi perhatian peneliti ilmu bahan, terutama penelitian bahan dalam ukuran nanometer. Hal ini disebabkan fullerene dapat bersifat donor elektron atau akseptor elektron, tergantung pada material yang akan dicampurkan. Saat ini campuran antara fullerene dengan logam alkali atau alkali tanah banyak diteliti karena sifat transfer elektron antara fullerene dan logam alkali

berkaitan dengan sifat superkonduktivitas material campuran. Campuran lain yang juga menarik adalah antara fullerene dengan nobel metal. Campuran ini banyak diteliti karena prospek penerapannya dalam teknologi di masa depan, misalnya penggunaan film tipis sebagai sumber energi. Film campuran nobel metal-fullerene pada berbagai substrat telah banyak diteliti untuk mempelajari sifat elektronik dan sifat optik bahan. Salah satu campuran yang menarik

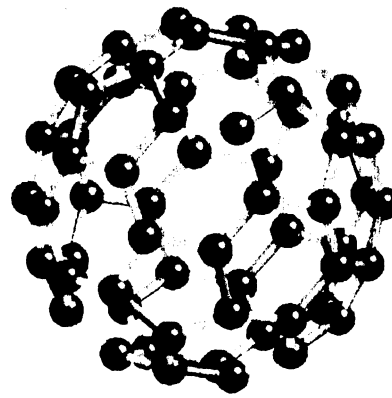
untuk penelitian adalah campuran emas dan *fullerene* ( $\text{AuC}_{60}$ ).

Pada saat ini topik penelitian yang berkaitan dengan transfer muatan (*charge transfer*) dan ketergantungan *doping* Au pada  $\text{C}_{60}$  merupakan topik penelitian yang banyak diminati [1], selain itu formasi *cluster* Au pada  $\text{C}_{60}$  juga menjadi bahan penelitian yang banyak diminati [2, 3]. Akan tetapi penelitian yang terkait dengan pengaruh iluminasi laser pada campuran Au- $\text{C}_{60}$  belum banyak dilakukan secara detail. Pengaruh iluminasi laser telah dilakukan pada *pristine-fullerene* terutama untuk mengamati pengaruh perubahan intensitas iluminasi laser pada film *pristine fullerene* [3,4]. Sifat fisika dan kimia campuran antara Au dan  $\text{C}_{60}$  telah diteliti secara intensif dengan menggunakan *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) untuk mengkonfirmasi gangguan struktur elektronik absorpsi kimia (*chemisorbed*) molekul  $\text{C}_{60}$  pada Au [6]. *Core level C1s* juga dimodifikasi dengan interaksi ini sebagaimana ditunjukkan oleh hasil fotoemisi *overlayer* Au pada  $\text{C}_{60}$  [7,8]. Evolusi struktur didasarkan pada segregasi kinetik dari komponen minoritas Au dalam matriks  $\text{C}_{60}$  ditunjukkan pada deposisi-bersama (*co-deposition*)  $\text{AuC}_{60}$  [9].

Hamburan Raman merupakan teknik spektroskopik yang sangat berguna untuk mempelajari dan mengidentifikasi berbagai macam bentuk ikatan antar atom karbon. Dalam membentuk molekul dan struktur kristalin atom-atom karbon saling berikatan secara spesifik. Karena ikatan untuk setiap jenis molekul karbon adalah berbeda, maka hal ini akan mempengaruhi tetapan gaya dan frekuensi vibrasi dari setiap jenis ikatan. Dengan menggunakan teknik hamburan Raman, ikatan antara atom karbon dapat dibedakan, seperti untuk kristal tunggal *diamond* dengan struktur kristal kubus memiliki *space group*  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  akan memiliki spektrum Raman dengan satu puncak yang tajam pada  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Pada grafit dengan *space group* heksagonal  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  memiliki dua mode Raman aktif. Pada kondisi (suhu dan tekanan) normal satu puncak dengan mode  $\text{E}_{2g2}$  pada  $1582\text{ cm}^{-1}$  dapat diamati, sedangkan pada kondisi spesial, mode  $\text{E}_{2g1}$  pada frekuensi  $42\text{ cm}^{-1}$  baru dapat diamati. *Fullerene* dan *nanotube* adalah molekular karbon padat yang masing didasarkan pada gulungan *sheet* tunggal grafit dengan pendekatan bentuk *spherical* dan silindrikanal.

Raman spektroskopi juga merupakan teknik yang berguna untuk karakterisasi ketidak teraturan material berbasis karbon (*carbon-based materials*), misalnya ketidakteraturan karbon  $\text{sp}^2$  memberikan pita Raman yang kuat disekitar  $1350\text{ cm}^{-1}$  pada panjang gelombang eksitasi laser  $488\text{ nm}$  [10]

Molekul karbon terdiri dari beberapa *allotrope* yaitu grafit, *diamond* dan *fullerene*. Setiap *allotrope* memiliki susunan atom-atom karbon yang berbeda. *Fullerene*,  $\text{C}_{60}$  terdiri dari 60 atom karbon. Atom-atom tersebut membangun 12 pentagon dan 20 heksagon yang



Gambar 1. Struktur *fullerene*  $\text{C}_{60}$  terdiri dari 12 pentagon dan 20 heksagon [12]

saling berkaitan dan keterkaitan antar atom karbon membentuk struktur seperti bola. Dalam molekul  $\text{C}_{60}$ , tiap-tiap atom karbon diikat oleh tiga atom karbon lainnya dengan dua ikatan lebih panjang (panjang ikatan  $\pm 14,5\text{ nm}$ ) dan satu ikatan lebih pendek (panjang ikatan  $\pm 14,0\text{ nm}$ ). *Fullerene* memiliki dua ikatan tunggal (*single bonds*); C - C, dan satu ikatan rangkap (*double bond*); C = C. Ikatan rangkap C = C terletak antara dua hexagon dan sering disebut sebagai ikatan 6:6 sedangkan ikatan tunggal C - C terletak antara heksagon dan pentagon, dikenal sebagai ikatan 6:5. [11]. Struktur *fullerene*  $\text{C}_{60}$  ditunjukkan pada Gambar 1.

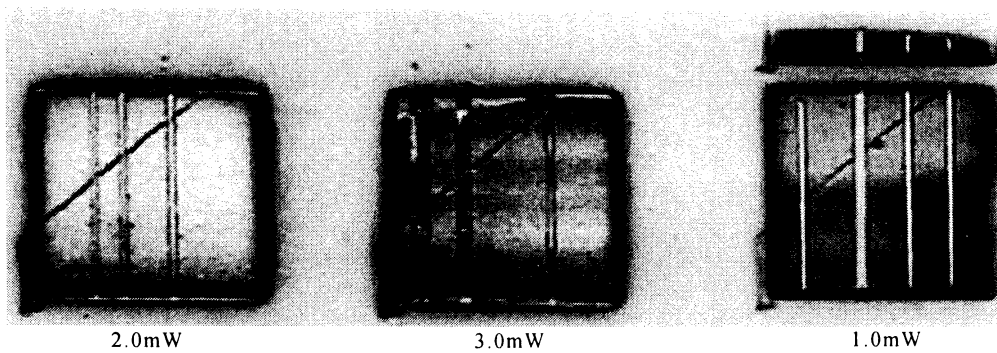
Dalam ukuran nanometer, interaksi antara  $\text{C}_{60}$  dengan Au menjadi menarik untuk diteliti. Au menjadi reaktif dalam bentuk *cluster* berukuran nanometer sedangkan dalam bentuk *bulk* Au lebih *inert* untuk berinteraksi dengan gas. Interaksi  $\text{C}_{60}$  dengan Au tidak membentuk *carbides* stabil, dimana cenderung merusak sangkar  $\text{C}_{60}$ . Dalam ukuran nanometer regim Au menampilkan sifat optik, elektronik dan kimia yang menarik yang bergantung pada ukuran partikel.

Besarnya intensitas iluminasi laser pada film sangat mempengaruhi sifat fisika dan kimia pada campuran  $\text{AuC}_{60}$ . Penelitian untuk mengamati pengaruh daya iluminasi laser pada film  $\text{AuC}_{60}$  merupakan hal yang menarik untuk memilih daya iluminasi moderat, sehingga tidak terjadi efek fotopolimerisasi pada film tersebut. Terjadinya fotopolimerisasi pada campuran  $\text{AuC}_{60}$  akan mengakibatkan terjadi perubahan formasi ikatan C-C pada molekul  $\text{C}_{60}$  yang diindikasikan terjadinya dekomposisi termal yang akan memecahkan ikatan kovalen dan kembali ke ikatan *van der Waals* seperti pada *pristine fullerene* [13]. Percobaan ini dilakukan dengan spektroskopi Raman.

## METODE PERCOBAAN

### Bahan

Au (99,99%) berbentuk balok berukuran sekitar  $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$  dan  $\text{C}_{60}$  (99,99%) berbentuk serbuk dimasukkan dalam wadah yang terpisah dan kemudian



**Gambar 2.** Iluminasi laser pada film  $AuC_{60}$ . Karakterisasi dilakukan menggunakan daya iluminasi laser berkekuatan 1,0 miliWatt, 2,0 miliWatt dan 3,0 miliWatt. Berkas laser terfokus pada film dengan diameter  $2\mu m$ . Iluminasi laser dengan daya 0,5 miliwatt tidak dapat ditampilkan.

masing masing bahan dievaporasi. Material yang telah terevaporasi kemudian dicampur dengan metode deposisi-bersama (*co-deposition*). Pencampuran dilakukan dalam kondisi vakum sebesar pada tekanan  $< 1 \times 10^{-6}$  Pa. Material yang sesuai dievaporasi dengan evaporator berkas elektron untuk Au dan *knudsen cell* untuk  $C_{60}$ . Plat *mirror-polished* MgO(001) dengan ukuran  $10mm \times 10mm$  digunakan sebagai substrat. Selama deposisi suhu substrat dipertahankan tetap pada suhu kamar. Komposisi campuran film dikontrol dengan cara mengubah laju evaporasi. Dalam percobaan laju evaporasi Au di set pada  $2 \text{ \AA}/menit$ . Laju deposisi  $C_{60}$  di set pada  $15 \text{ \AA}/menit$ . Ketebalan film  $AuC_{60}$  adalah  $430 \text{ nm}$ .

### Cara Kerja

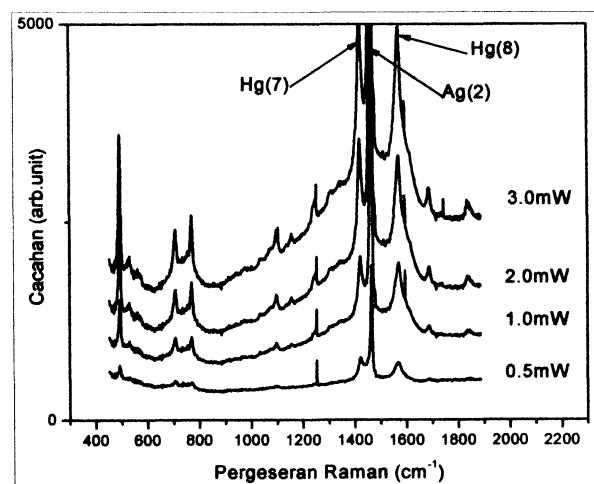
Raman spektroskopi digunakan untuk menganalisis film  $AuC_{60}$ . Eksperimen dilakukan pada suhu kamar menggunakan *micro-Raman system* (NANO-FINDER, Tokyo Instruments) dengan laser ion argon ( $488 \text{ nm}$ ). *Probe* berkas laser diarahkan pada permukaan film. Daya berkas laser dikontrol untuk mendapatkan daya iluminasi yang berbeda. Dalam percobaan pengaruh daya iluminasi laser pada film, permukaan film yang telah terkena berkas laser dengan daya iluminasi yang berbeda tidak dikenai berkas laser ulang. Hal ini dilakukan untuk menghindari pengaruh fotopolimerisasi pada film.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

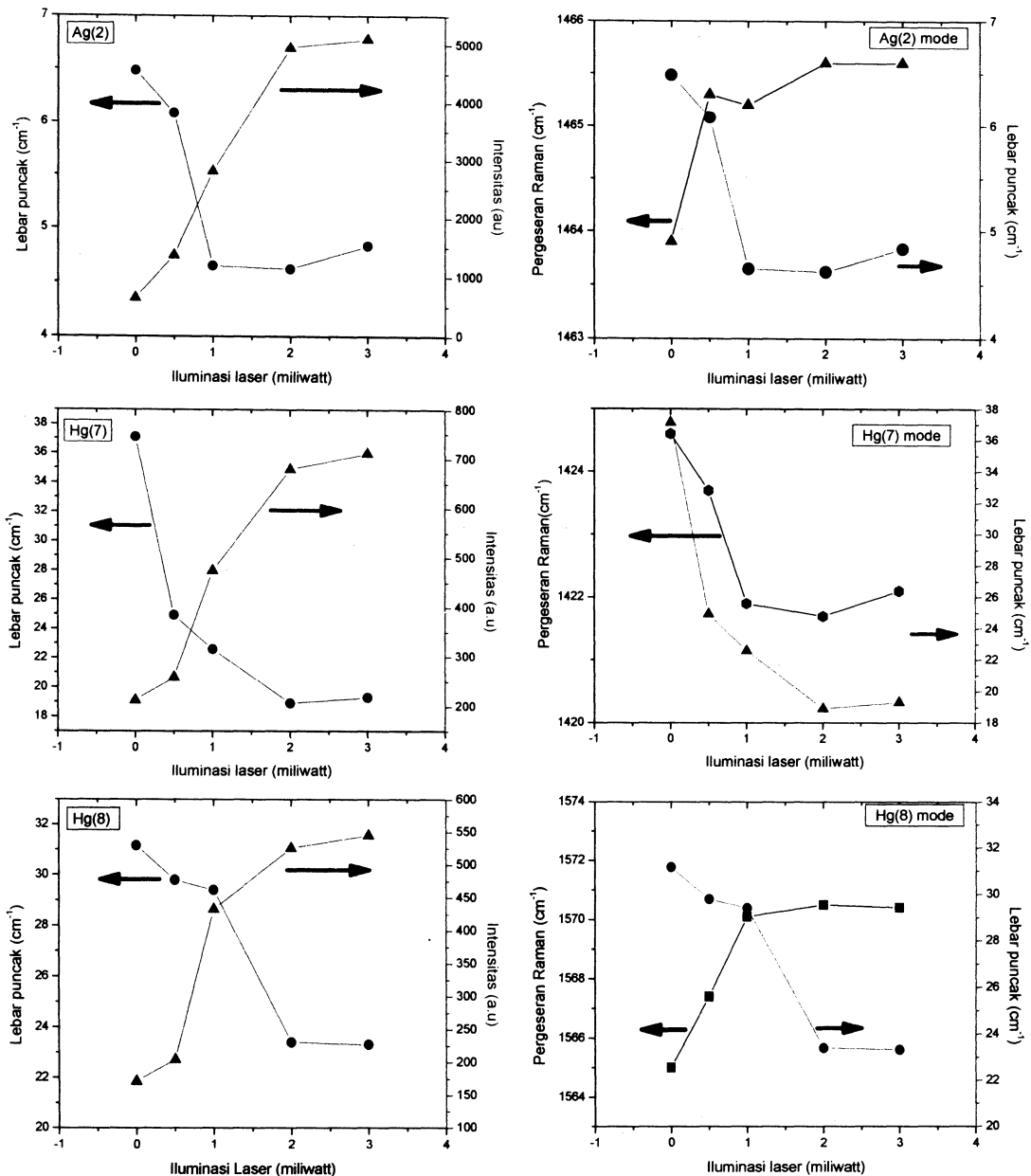
Pada daya iluminasi 0,5 miliwatt sampai 3 miliwatt, berkas laser terfokus dengan diameter  $\pm 2 \mu m$  dan film akan teriradiasi sebesar  $1,51 \times 10^4$  sampai dengan  $9,06 \times 10^4 \text{ Watt}/cm^2$ . Garis sejajar pada Gambar 2 memperlihatkan pengaruh iluminasi pada film  $AuC_{60}$ . Perubahan warna di sepanjang garis sejajar menunjukkan adanya pengaruh perubahan suhu pada film. Intensitas daya laser yang tinggi yang dari berkas laser ion Ag akan mempengaruhi posisi puncak setiap mode pada spektra Raman. Semakin tinggi intensitas laser letak

posisi mode Ag(2), akan bergeser menuju ke frekuensi yang lebih rendah. Atau dengan kata lain semakin tinggi suhu atau semakin kuat iradiasi laser mode Ag(2) bergeser ke frekuensi yang lebih kecil [5].

Spektrum Raman dari frekuensi  $450 \text{ cm}^{-1}$  sampai dengan  $1900 \text{ cm}^{-1}$  untuk setiap daya iluminasi ditunjukkan pada Gambar 3. Dari Gambar 3 terlihat adanya tiga puncak yang dominan yaitu puncak mode Ag(2), Hg(7) dan Hg(8). Posisi puncak, intensitas puncak dan lebar puncak terhadap daya iluminasi untuk mode Ag(2), Hg(7) dan Hg(8) ditunjukkan pada Gambar 4. Pada spektrum Raman *fullerene* degenerasi untuk setiap simetri mode mengikuti teori group. Dalam teori grup, 10 dari 46 mode frekuensi adalah Raman-aktif orde pertama, 4 buah adalah *infra-red*-aktif (4F1u) dan 32 buah adalah "tak tampak secara *optic*" (*optically silent*) [10]. Oleh karena itu dalam spectra Raman orde satu, 10 mode Raman-aktif terdiri dari 2 mode Ag yaitu Ag(1) dan Ag(2) dan 8 mode Hg yaitu Hg(1), Hg(2), Hg(3), Hg(4), Hg(5), Hg(6), Hg(7) dan Hg(8). Mode Hg(1) memiliki frekuensi terendah untuk Raman-aktif orde pertama, sekitar  $273 \text{ cm}^{-1}$  dan mode Hg(8) memiliki frekuensi tertinggi, sekitar  $1578 \text{ cm}^{-1}$ . Pada campuran  $AuC_{60}$ , kenaikan daya iluminasi laser akan mempengaruhi posisi puncak,



**Gambar 3.** Spektrum Raman untuk film  $AuC_{60}$  dengan daya iluminasi berbeda.



Gambar 4. Grafik posisi puncak Raman dan lebar puncak mode Hg(7) (~1422 cm<sup>-1</sup>), Ag(2) (~1465 cm<sup>-1</sup>) dan Hg(8) (~1573 cm<sup>-1</sup>).

intensitas dan lebar puncak. Untuk mode Ag(2) dan Hg(8), kenaikan daya iluminasi laser akan menyebabkan posisi puncak bergeser ke arah frekuensi yang lebih tinggi, hal sebaliknya terjadi pada mode Hg(7). Namun demikian lebar puncak cenderung mengecil dengan meningkatnya daya iluminasi laser dan posisi seluruh puncak bergeser ke frekuensi yang lebih kecil dibandingkan dengan puncak tersebut pada *fullerene* murni, C<sub>60</sub>. Bergesernya letak puncak Raman mengindikasikan adanya interaksi antara atom Au dan molekul C<sub>60</sub> di dalam sistem.

Pada film AuC<sub>60</sub> puncak tertinggi adalah puncak mode Ag(2). Puncak ini berasal dari dua macam interaksi yaitu interaksi molekul C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub> (*fullerene* murni atau *pristine fullerene*) dan interaksi antara molekul C<sub>60</sub> dan

atom Au. Adanya interaksi antara Au dan C<sub>60</sub> dengan adanya pergeseran posisi puncak untuk setiap mode dan pelebaran puncak dibandingkan dengan mode yang sama pada *pristine fullerene*. Untuk interaksi C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>, mode Ag(2) merupakan puncak yang memiliki intensitas tertinggi dari spektrum Raman. Mode tersebut berada pada frekuensi sekitar 1467cm<sup>-1</sup>. Mode Ag(2) berhubungan dengan perpindahan tangensial dari 5 atom karbon yang mengelilingi setiap 12 pentagon oleh karena itu disebut mode *pentagonal pinch*. Mode Ag(2) memiliki perpindahan tangensial murni artinya perpindahan atom karbon sama sekali tidak dipengaruhi perpindahan arah radial.

Dengan meningkatnya daya iluminasi pada film, interaksi antara atom Au dan molekul C<sub>60</sub> akan

mempengaruhi energi eksitasi dari *core level*. Semakin tinggi daya iluminasi laser menyebabkan terjadinya pergeseran posisi mode Ag(2), Hg(7) dan Hg(8). Untuk mode Ag(2) dan Hg(8), keduanya memiliki kecenderungan pergeseran kearah frekuensi yang besar. Juga akibat kenaikan daya iluminasi, cacahan latar belakang semakin meningkat Posisi puncak Ag(2) bergeser dari  $1463,9\text{cm}^{-1}$  sampai dengan  $1465,6\text{cm}^{-1}$ . Hg(8) bergeser dari  $1565\text{cm}^{-1}$  sampai dengan  $1570,4\text{cm}^{-1}$ . Hal sebaliknya terjadi untuk mode Hg(7), dengan meningkatnya daya iluminasi letak puncak mode Hg(7) bergeser dari  $1424,6\text{cm}^{-1}$  ke  $1422,1\text{cm}^{-1}$ . Untuk *pristine fullerene*, puncak Ag(2), Hg(7) dan Hg(8), masing masing terletak pada  $1467,4\text{cm}^{-1}$ ,  $1423,5\text{cm}^{-1}$  dan  $1573,8\text{cm}^{-1}$ .

Dibandingkan dengan *pristine fullerene*, letak puncak mode Ag(2) pada  $AuC_{60}$  bergeser sebesar  $-3,5\text{cm}^{-1}$  sampai  $-1,8\text{cm}^{-1}$ , mode Hg(8) puncak bergeser dari  $-8,8\text{cm}^{-1}$  sampai  $-3,4\text{cm}^{-1}$  dan untuk mode Hg(7) letak puncak bergeser sebesar  $+1,1\text{cm}^{-1}$  sampai dengan  $-1,4\text{cm}^{-1}$ . Pergeseran puncak ini disebabkan adanya vibrasi intramolekular yang semakin kuat pada Au dan  $C_{60}$  akibat iluminasi berkas laser. Semakin tinggi daya iluminasi interaksi antara Au dan  $C_{60}$  semakin lemah, hal ini ditunjukkan dengan semakin kecilnya lebar puncak dan rendahnya intensitas.

Penurunan pergeseran yang diamati berkaitan dengan beberapa macam interaksi antara atom Au dan molekul  $C_{60}$ , Au dan  $C_{60}$  *softly bound* yang peka pada suhu sehingga kemungkinan terjadi difusi Au dalam campuran, Nano-kristal Au menunjukkan sifat kimia yang bergantung ukuran (tergantung jumlah atom Au) Au adalah kemungkinan penggunaannya untuk deteksi DNA [14], dan posisi-sensitif spektroskopi Raman memberikan kita kesempatan untuk menganalisis reaksi bio-kimia dalam ruang topologi. Kenaikan daya iluminasi menyebabkan pergeseran frekuensi teramati. Iluminasi 0,5 miliwatt dipilih sebagai satu kondisi moderat

Studi spektrum Raman yang dilakukan oleh T.Pagnier et al [5] pada film tipis *fullerene*  $C_{60}$  menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan spektral Raman disekitar mode *pentagonal pinch* untuk daya iluminasi yang tinggi ( $>1,7\text{mW}$ ). Pada daya iluminasi yang tinggi, Akselrod et al dan Zhou et al [12] menyimpulkan bahwa pada film  $C_{60}$  telah terjadi fotopolimerisasi atom karbon dan J.Li et al [13] yang menyebabkan dekomposisi atom  $C_{60}$

## KESIMPULAN

Dari hasil percobaan iluminasi laser pada film  $AuC_{60}$  dengan menggunakan spektroskopi Raman dapat disimpulkan :

1. Karakteristik spektrum Raman sangat dipengaruhi oleh daya iluminasi laser. Analogi dengan hasil *fullerene*  $C_{60}$ , interaksi Au dan  $C_{60}$  pada film  $AuC_{60}$  akan menyebabkan pergeseran posisi puncak raman dan pelebaran puncak raman.

2. Pergeseran puncak ini disebabkan adanya vibrasi intra molekular yang semakin kuat pada Au dan  $C_{60}$  akibat iluminasi berkas laser. Semakin tinggi daya iluminasi interaksi antara Au dan  $C_{60}$  semakin lemah.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh Program MEXT (Exchange Scientist Programme) tahun anggaran 2002-2003 dan dilaksanakan di Grup Pengembangan Material Baru, JAERI-Japan

## DAFTARACUAN

- [1]. B.W. HOOGENBOOM, R. HESPER, L.H. TJENG, G.A. SAWATZKY, *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 11939-11942
- [2]. L.RUAN, D.M. CHEN, *Surface Science*, **393** (1997) L113-L118
- [3]. SATOSHI NAGAO, TSUYOSHI KURIKAWA, KEN MIYAJIMA, ATSUSHI NAKAJIMA, and KOJI KAYA, *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 4495-4500
- [4]. YING WANG, J.M. HOLDEN, ZHENG-HONG DONG, XIANG-XIN BI and P.C.EKLUND, *Chemical Physics Lett.*, **211** (1993) 341-345
- [5]. T. PAGNIER, M. BARRAL and G. LUCAZEU, *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (2) (1997) 185-194
- [6]. R.L. GARRELL, T.M. HERNE, C.A. SZAFRANSKI, F. DIEDERICH, F. ETTLE, R.L. WHETTEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 6302
- [7]. T.R. OHNO, Y. CHEN, S.E. HARVEY, GH KROLL, P.J. BENNING, J.H. WEAVER, L.P. CHIBANTE, R.E. SMALLEY, *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 2389
- [8]. A.N. MAXWELL, P.A. BRUWILER, A. NILSSON, N. MARTENSON, P. RUDOLF, *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 10717
- [9]. P.B. BARNA, M. ADAMIK, J. LABAR, L. KOVER, J. TOYH, A. DEVENYI, R. MANAILA, *Surf. Coat. Tech.*, **125** (2000) 147-150
- [10]. WILLES H. WEBER, ROBERTO MERLIN (EDS), *Raman Scattering in Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin, (2000) 315-317
- [11]. BRIAN MCENANEY, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, Edited by TIMOTHY D. BURCHELL, Pergamon Publishing, Amsterdam, (1999)
- [12]. Office of Basic Energy Sciences, [http:// BES Logo and DOE Seal.html](http://BES Logo and DOE Seal.html)
- [13]. J.LI, M.OZAWA, N. KINO, T. YOSHIZAWA, T. MITSUKI, H. HORIUUCHI, O. TACHIKAWA, K. KISHIO, K. KITAZAWA, *Chem. Phys. Lett.*, **227** (1994) 572-578
- [14]. YUN WEI CHARLES CAO, RONG CHAU JIN, CHAD A. MIRKIN, *Science*, **297** (2002) 1536
- [15]. PING ZHOU, ZHENG-HONG DONG, A.M. RAO and P.C. EKLUND, *Chem. Phys. Lett.*, **211** (1993) 337-340