

En EXAFS-studie av DFT-modellerte AuCu-nanopartikler

Cupiditas de SmAug

Leif Kristian Tungodden

Master i fysikk og matematikk

Innlevert: juni 2014

Hovedveileder: Jon Andreas Støvneng, IFY

Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet
Institutt for fysikk

Cupiditas de SmAug

En EXAFS-studie av DFT-modellerte
AuCu-nanopartikler

Leif Kristian Tungodden

16. juni 2014

INSTITUTT FOR FYSIKK
NORGES TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE UNIVERSITET
TRONDHEIM

Sammendrag

En strukturstudie av AuCu-nanopartikler har blitt gjennomført ved hjelp av DFT og EXAFS. Det ble i alt undersøkt 18 DFT-modellerte AuCu-nanopartikler med størrelser fra 38 til 80 atomer og varierende støkiometrisk sammensetning. Man forsøkte å finne kandidater til eksperimentelt framstilte AuCu-partikler under føringer om bestemte koordinasjonstall, bindingslengder og krav om ren kobberkjerne. Den fremste kandidaten ble funnet å være en triangulær Au₁₄Cu₄₇-partikkel med flatpakket 3-lags struktur. EXAFS-analyse ble gjort på denne partikkelen og sammenliknet med eksperimentelle EXAFS-resultater. Herav ble det påvist at de eksperimentelle partiklene var bimetalliske. Øvrige undersøkelser viste at Cu som kildeatom er sensitiv for EXAFS-bidrag fra Au i bimetalliske partikler. Spesielt gjelder dette for k -verdier i nærheten av 10 \AA^{-1} .

Abstract

In this thesis the structure of AuCu-nanoparticles have been studied using DFT and EXAFS. A total of 18 structures with sizes ranging from 38 to 80 atoms and varying stoichiometry has been investigated. Possible candidates for certain experimental AuCu-particles were designed under the constraints of specific bond lengths, coordination numbers and pure Cu core. The most promising particle was shown to be a triangular $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -particle with a flat three-layered structure. EXAFS analysis was applied to this particle and the results were compared to experimental data. Hereby, bimetallic structure of the experimental particles was confirmed. In this study it has also been shown that Cu is sensitive to EXAFS-contributions from surrounding Au-atoms when in bimetallic environment. In particular contributions around $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$ is detected from the Cu site.

Anerkjennelse

Dette arbeidet er muliggjort gjennom jevnlig og inspirerende rådgivning fra min veileder, Jon Andreas Støvneng. Fortran-koden som ligger til grunn for mange av beregningene i oppgaven er skrevet av Støvneng, og har vært til stor hjelp. Jeg vil videre rette en stor takk til mine samarbeidspartnere Tina Kristiansen og Karina Mathisen ved Institutt for kjemi ved Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet (NTNU), for eksperimentelle data, og for motivasjon av oppgaven. Til sist takker jeg min familie, og mine kjære venner, som har stått stødig ved min side i medgang så vel som motgang: for meg er dere en rikdom som selv Erebers gull og kobber ikke engang når til knærne.

Innhold

1	Innledning	7
1.1	Bimetalliske nanopartikler	7
1.2	Partikkelfamilier	7
1.3	Anvendelsesområder for AuCu-nanopartikler	8
1.4	Eksisterende arbeid	9
2	Målsetting og motivasjon for oppgaven	10
3	Teori	11
3.1	Mangepartikkelproblemet	11
3.1.1	Born-Oppenheimer-tilnærmingen	12
3.1.2	Variasjonsprinsippet	12
3.2	Hartree-Fock-teori	13
3.3	Tetthetsfunksjonalteori	15
3.3.1	Hohenberg-Kohn-teoremene	16
3.3.2	Kohn-Sham-tilnærmingen	16
3.3.3	Utveksling og korrelasjon-funksjonalen	19
3.4	EXAFS	21
3.4.1	Introduksjon til EXAFS	21
3.4.2	Fotoelektrisk effekt	23
3.4.3	EXAFS-likningen	24
3.4.4	Korreksjon til EXAFS-likningen	28
3.5	Eksperimentell EXAFS-måling	30
4	Metode	31
4.1	Oppsett for DFT-beregningene	31
4.2	Generering av EXAFS-plott	32
4.2.1	Debye-Waller-faktoren	32
4.2.2	Spredningsparametrene	33
4.3	Beregning av koordinasjonstall og bindingslengder	34
5	Resultater	35
5.1	Fouriertransformerte EXAFS-kurver for monometalliske strukturer	35
5.2	Fouriertransformerte EXAFS-kurver for bimetallicke AuCu ₈₀ -strukturer	38

5.3	Koordinasjonstall og bindingslengder	48
5.3.1	Teatradiske AuCu80-strukturer	48
5.3.2	Utvalg av AuCu-partikler med 38 til 80 atomer	49
5.4	Extended X-Ray Absorbtion Fine Structure (EXAFS)-kurver for teoretisk og eksperimentell nanostruktur	51
6	Diskusjon	56
6.1	Analyse av monometalliske EXAFS-kurver	56
6.2	Kvalitativ analyse av FT-spektrum for AuCu80-partikler	56
6.2.1	Gull som kildeatom	56
6.2.2	Kobber som kildeatom	57
6.2.3	Oppsummerende bemerkninger	58
6.3	Diskusjon av bindingslengder og koordinasjonstall for struk- turer med ren kobberkjerne	58
6.3.1	Tetraedriske AuCu80-strukturer	58
6.3.2	Partikler med atomantall mellom og inkludert 38 og 80 atomer	59
6.4	Sammenlikning av $k^3\chi$ -plott for kjemisk framstilte AuCu-partikler og for den DFT-modellerte Au ₁₄ Cu ₄₇ -partikkelen	60
6.4.1	Au som kildeatom	60
6.4.2	Cu som kildeatom	60
6.5	Feilanalyse	61
7	Fremtidig arbeid	61
8	Konklusjon	62

Akronymer

ADF	Amsterdam Density Functional
BO	Born-Oppenheimer
DFT	Tetthetsfunksjonalteori
DZ	Double Zeta
EXAFS	Extended X-Ray Absorbtion Fine Structure
fcc	flatesentrert kubisk
FT	fouriertransformering
GGA	Generalisert-gradienttilnærming
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LDA	Lokal-tetthetstilnærming
NTNU	Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet
PW91	Perdew-Wang 1991
TUSL	Den tidsuavhengige Schrödingerlikningen
TZ2P	Triple Zeta med 2 polarisasjonsfunksjoner
QZ4P	Quadruple Zeta med 4 polarisasjonsfunksjoner
XC	Utveksling-korrelasjon
ZORA	Zeroth Order Relativity Approximation

1 Innledning

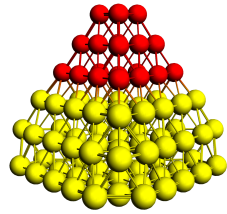
Innledningsvis i dette arbeidet gjøres det rede for en del begreper som vil anvendes gjennomgående i teksten. Det første delkapittelet under gir en kort presentasjon av bimetalliske nanopartikler. Deretter følger en gjennomgang av de 4 partikkelfamiliene som vil bli brukt i kategoriseringen av AuCu-partikler i denne oppgaven. Kap. 1.3 gjør kort rede interesseområder for AuCu-nanopartikler i industrien. Avslutningsvis gis en innføring av eksperimentelle studier gjort på AuCu-nanopartikler, som vil være interessante å knytte i forbindelse med denne teoretiske oppgaven.

1.1 Bimetalliske nanopartikler

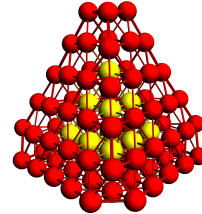
Bimetalliske nanopartikler, mindre enn 100 Å i diameter, er viktige i katalytisk sammenheng. Slike partikler er typisk spredt utover et porøst bærer-materiale i stand til å tåle høye temperaturer, typisk silika eller alumina. Kjentegn for slike bærere er en enorm overflate, ofte opp til 300 m²/g. Bimetalliske nanopartikler produseres ved å føre en porøs bærer i kontakt med en løsning som inneholder de to metallene av interesse. Etter tørking behandles materialet med hydrogengass under en tilstrekkelig høy temperatur som tillater reduksjon av de to metallene. Reduksjonen etterlater bimetalliske nanopartikler spredt utover bæreren [1]. Bimetalliske nanopartikler gjenspeiler ikke nødvendigvis de samme strukturelle egenskapene som deres bulk-motparter. Selv om gull og kobber er fullstendig blandbare i bulk, er AuCu-nanopartikler ofte segregerte strukturer hvor både overflate og kjerne er strukturert annerledes enn den overordnede nanopartikkel [2].

1.2 Partikkelfamilier

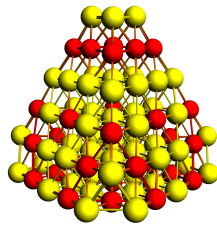
Det endeløse antallet AuCu-partikler som kan designes for en 80-atomig struktur, ved å variere støkiometri og geometrisk plassering av atomer, melder et behov for å sortere partiklene innenfor visse grupperinger [3]. I denne studien anvendes 3 slike kategorier (familier), av AuCu-strukturer: segregering, kjerne-skall og spredning. Kategoriene illustreres i figur (1). De fleste partikler i denne studien tilhører en hybrid av to familier.



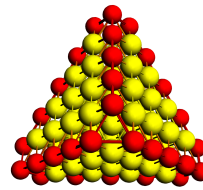
(a) Segregering



(b) Kjerne-skall



(c) Spredning



(d) Hybrid mellom segregering og kjerne-skall

Figur 1: Familier av AuCu-nanopartikler, representert ved 80-atomige tetradrede.

1.3 Anvendelsesområder for AuCu-nanopartikler

AuCu-nanopartikler er blant annet av interesse som materiale i komposittglass av metalliske nanoklaser. Denne typen glass har en intensitets-avhengig refraktiv indeks, noe som gjør dem nyttige i optiske applikasjoner, som f.eks. i komponenter for skifting av lyssignal [4].

Videre er AuCu-partikler aktuelle som katalysatorer i brenselmotorer. Lov-reguleringer i bilindustrien, foruten miljø-perspektivet, har satt behovet for effektive og rimelige katalysatorer på dagsorden. I denne forbindelse har Au-CuO_x-katalysatorer, produsert gjennom oksidering av AuCu-nanopartikler vist seg å være av nytte under oksidering av CO.

Disse katalysatorene er aktive ved lave temperaturer, noe som kreves i moderne forbrenningsmotorer [5].

1.4 Eksisterende arbeid

Strukturstudier av AuCu-nanopartikler ved hjelp av EXAFS har blitt foretatt ved flere anledninger eksperimentelt [1, 2, 6, 7].

I [6] har man studert 3.8 nm store nanopartikler med fcc-struktur. Forholdet mellom gull og kobber var 2:1 i dette arbeidet. For tetragonale strukturer ble koordinasjonstall¹ for Cu-Cu og Au-Au funnet å være 4, mens de respektive bindingslengder begge ble målt til å være 2.8030 Å. Både Au-Cu- og Cu-Au-koordinasjonstallene ble funnet å være 8, og de respektive bindingslengder ble begge fastslått til å være 2.7017 Å. Til sammenlikning ble EXAFS-målinger gjort av bulk-utgavene av de samme metallene. Au-Au-bindingene for bulk gull hadde en lengde på 2.8840 Å, mens bindingslengden i bulk kobber ble målt å være 2.5561 Å, som stemmer overens med verdiene man finner i [8]. I begge sistnevnte tilfeller var koordinasjonstallene 12, som er tilfelle for rene fcc-strukturer [8].

I [2] ble AuCu-nanopartikler med støkiometrisk forholdstall Au:Cu = 1 studert. EXAFS-målinger ble gjort i omgivelser fylt med hydrogengass, og det ble funnet indikasjoner på segregering av de to elementene med gull på overflaten og kobber i sentrum av partikkelen. AuAu-bindingslengdene ble målt å være 2.80 Å, mens bindingslengdene for kobber-kobber, og gull-kobber ble målt å være henholdsvis 2.61 Å og 2.68 Å. Usikkerheten i bindingslengder er estimert å være 0.02 Å.

Videre har man i [7] studert AuCu-nanopartikler i silika med støkiometrisk forhold 1 mellom elementene. Bindingslengdene ble funnet å være følgende: $R_{\text{CuCu}} = 2.60$ Å, $R_{\text{AuAu}} = 2.82$ og $R_{\text{AuCu}} = 2.69$ Å. Koordinasjonstallene ble funnet å være 3.3 for både Au-Cu og Cu-Au, 9.4 for Au-Au og 7.6 for Cu-Cu.

I en oppsummerende publikasjon av John H. Sinfelt, konkluderer artikkelforfatteren med at de fleste studier av AuCu-nanopartikler rapporterer tegn på strukturer hvor kobber-atomene samler seg i kjernen, mens gull-atomene søker mot overflaten [1].

¹Koordinasjonstall er det samme som antall nærmeste naboatomer av et bestemt slag i forhold til atomet av interesse. Notasjon for koordinasjonstall i denne oppgaven er X-Y, der X er kjemisk symbol for sentralatom, og Y er kjemisk symbol for naboatomet.

2 Målsetting og motivasjon for oppgaven

Denne oppgaven bygger i stor grad på arbeid gjort av Tina Kristiansen et al. [9] hvor kobber-nanopartikler i xerogel og aerogel ble påvist og undersøkt. Beslektede studier av Tina Kristiansen og Karina Mathisen [10] ved Institutt for kjemi ved Norges Tekniske og Naturvitenskapelige Universitet (NTNU) sannsynliggjør dannelse av bimetalliske AuCu-nanopartikler i aerogel, i omgivelser med H₂-gass og under en temperatur på 350⁰C.

Data fra denne hittil upubliserte studien gir indikasjoner på AuCu-nanopartikler med kobberkjerne², og med gjennomsnittlige bindingslengder og koordinasjonstall for hvert par av elementer som vist i Tabell (1). For partikler av henholdsvis rent kobber og rent gull er bindingslengdene funnet å være 2.52 – 2.54 Å og 2.88 Å . Bindingslengder for Au-Au-par har ikke latt seg registrere i det nevnte arbeidet [10].

Struktur	Bindingslengde (Å)		Koordinasjonstall			
	Cu-Cu	Cu-Au/Au-Cu	Cu-Cu	Cu-Au	Au-Au	Au-Cu
Cu-kjerne	2.50	2.56	4.3 (+/- 0.4)	<1	3.1 (+/- 0.3)	<0.5

Tabell 1: Struktur, bindingslengde og koordinasjonstall for AuCu-partikler syntetisert Av Tina Kristiansen og Karina Mathisen [10].

Opgaven er motivert av de ovennevnte eksperimentelle funnene og har som mål å besvare følgende spørsmål ved hjelp av teoretiske metoder:

- Hvordan kan man gjennom EXAFS-analyse påvise tilstedeværelsen av bimetalliske AuCu-partikler i en prøve som inneholder begge elementene?
- Hvilke typer geometri og størrelse er mulige for en AuCu-nanopartikkel med kobberkjerne og med koordinasjonstall og bindingslengder som vist i Tabell (1)?

For å besvare disse spørsmålene har man DFT-modellert en rekke AuCu-nanopartikler, med varierende støkiometri og gruppetilhørighet, og analysert disse ved hjelp av EXAFS. Bindingslengder og koordinasjonstall for de simulerte partiklene har blitt sammenliknet med de eksperimentelle funn.

²Funn av kobberkjerne er i tråd med tidligere studier [1].

For ytterligere sammenlikning har man studert EXAFS-plott for de eksperimentelle partiklene³ og sammenliknet med tilsvarende plott for de simulerte partiklene.

3 Teori

De sentrale teorier som ligger til grunn for dette arbeidet er Tetthetsfunksjonalteori (DFT) og EXAFS, som presenteres i det følgende. De to første delkapitlene er viet gjennomgangen av mangepartikkelproblemet og Hartree-Fock (HF)-teori, som er nødvendige å forstå for å kunne beskrive DFT-metoden, beskrevet i Kap. 3.3. I det siste delkapitlet gjennomgås EXAFS-teori som først og fremst baserer seg på den fotoelektriske effekt og er dermed i mindre grad knyttet til de andre delkapitlene.

3.1 Mangepartikkelproblemet

Den tidsuavhengige Schrödingerlikningen (TUSL) i kvantemekanikken kan skrives som følgende:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (1)$$

Her er \hat{H} Hamiltonoperatoren, Ψ er systemets bølgefunksjon, og E er systemets energiegentilstand. For et kvantemekanisk mangepartikkelsystem, som for eksempel en nanopartikkel, av M atomkjerner og N elektroner kan Hamiltonoperatoren skrives på følgende vis:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_k + \hat{V}_{ke} + \hat{V}_{kk}. \quad (2)$$

Her er \hat{T}_e elektronenes kinetiske energi, \hat{V}_{ee} er det samlede Coulombpotensialet mellom alle par av elektroner, \hat{T}_k er den kinetiske energien til atomkjernene, \hat{V}_{ke} er det samlede kjernepotensialet som registreres av elektronene, og \hat{V}_{kk} er Coulombpotensialet mellom alle atomkjerne-par. I utskreven form, og i samme rekkefølge som i Likn. (2), har vi at:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3)$$

³Eksperimentelle EXAFS-plott er generert av Tina Kristiansen [10]

Vi har her brukt atomære enheter for å kunne skrive Hamiltonoperatoren så kompakt som mulig. Denne notasjonen vil bli brukt i resten av oppgaven om ikke annet er spesifisert. For hydrogenliknende systemer med ett elektron forsvinner \hat{T}_k , og TUSL kan løses eksakt. Den tidsuavhengige Schrödingerlikningen for polyelektroniske systemer lar seg imidlertid kun løse approksimativt. Likevel kan mangepartikkelproblemet løses med en tilfredsstillende nøyaktighet, takket være tilnærminger som HF- og DFT. I første omgang er det imidlertid mulig å forenkle 3 ved å korte den ned med 2 ledd, gjennom Born-Oppenheimer-tilnærmingen.

3.1.1 Born-Oppenheimer-tilnærmingen

Grunnlaget for Born-Oppenheimer-tilnærmingen er den betydningsfulle forskjellen mellom elektronmassen og atomkjernemassen i mangepartikkelsystemet. Et proton veier 1800 ganger mer enn et elektron [11]. Massen til elektronet er altså forsvinnende liten i forhold til atomkjernenes samlede masse, selv for de minste systemer. Den store forskjellen i masse, og dermed i treghet, gjør at elektronene beveger seg mye raskere enn nukleonene. I denne tilnærmingen betraktes derfor atomkjernene å være i ro, i forhold til elektronene, og deres kinetiske energibidrag kan dermed settes lik null. Det siste leddet i 2, V_{kk} reduseres nå til et elektrostatiske potensial, altså en konstant. Det er irrelevant om denne konstanten legges til før eller etter TUSL er løst [12], og vi vil derfor se bort fra den i resten av kapitlet. Resultatet blir en noe forenklet Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (4)$$

Etter denne forkortingen kan man nå diskutere hvordan en går fram for å løse TUSL for polyelektroniske systemer. Det naturlige startpunkt for en slik diskusjon er variasjonsprinsippet.

3.1.2 Variasjonsprinsippet

Middelverdien over et stort antall målinger av energien til et system i tilstanden Ψ er definisjonen på energiens forventningsverdi, og antar følgende form:

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (5)$$

Her er $E[\Psi]$ er en *funksjonal*⁴ av bølgefunksjonen, Ψ , og \hat{H} er Hamiltonoperatoren. Et viktig krav for bølgefunksjoner som tar sikte på å beskrive reelle systemer er at de må være normaliserte,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = 1, \quad (6)$$

slik at sannsynligheten for å måle en bestemt observabel aldri overskrider 1. Alle bølgefunksjoner som omtales herfra forutsettes å være normaliserte.

Variasjonsprinsippet sier at enhver testfunksjon, $\tilde{\Psi}$, aldri kan produsere en energi \tilde{E} som er lavere enn grunntilstandsenergien E_0 . Funksjonen Ψ_0 er her den bølgefunksjonen som korresponderer til E_0 . Matematisk kan vi skrive dette som

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = \tilde{E} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \quad (7)$$

Variasjonsprinsippet tilbyr en prøv-og-feil-teknikk for å bestemme grunntilstanden til et kvantemekanisk system, ved innplugging alle tenkelige bølgefunksjoner Ψ i Likn. 7. Funksjonen som frambringer den laveste energien vil da være den korrekte bølgefunksjonen Ψ_0 . Rent praktisk er det ikke mulig å teste ut alle mulige bølgefunksjoner, og et slikt *variasjonssøk* må begrense seg til å teste et subsett av bølgefunksjoner. Snarere enn å finne grunntilstandsenergien til et system finner man heller den fremste kandidaten, innenfor et subsett av bølgefunksjoner. I HF metoden for eksempel, som diskuteres i neste avsnitt, består det aktuelle subsettet av alle antisymmetriske bølgefunksjoner (Slaterdeterminanter) med N *en-elektron-spinnorbitaler*⁵, hvor N er antall elektroner i systemet.

3.2 Hartree-Fock-teori

Hartree-Fock-tilnærmingen er en metode som tar sikte på å løse mangepartikkelproblemet gjennom minimalisering av (7). I denne tilnærmingen uttrykkes Ψ som en Slaterdeterminant med N en-elektron-spinnorbitaler, ψ_i :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (8)$$

⁴En funksjonal er en funksjon som tar inn en annen funksjon som argument.

⁵En spinnorbital er et produkt av en romlig orbital og en spinnfunksjon.

Slaterdeterminanten brukes for å beskrive systemer av mange elektroner fordi den oppfyller *antisymmetriprinsippet* som gjelder for fermioner. Antisymmetriprinsippet er en lov som krever at den overordnede bølgefunksjonen Ψ må bytte fortegn dersom to elektroner bytter posisjon,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (9)$$

Man ser at dette er tilfelle for Likn (8) hvis en bytter plass på to vilkårlig valgte kolonner, noe som tilsvarer å bytte plass på to elektroner, for eksempel elektron (1) og elektron (2). Videre er Pauliprinsippet⁶ automatisk oppfylt gjennom antisymmetriprinsippet, som påkrevd for fermioner.

Det kan vises at forventningverdien til energien, E_{HF} , kan skrives på følgende måte [12]:

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij}). \quad (10)$$

hvor H_i er Hamiltonoperatoren, og J_{ij} og K_{ij} henholdsvis er de såkalte Coulomb- og Utvekslingsintegral. Disse er i utskreven form [12]

$$H_i = \int \psi_i(\mathbf{x}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{x}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (11)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i(\mathbf{x}_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{x}_2) \psi_j^*(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (12)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \psi_j(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^*(\mathbf{x}_2) \psi_j(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (13)$$

I de ovennevnte likninger er r_{12} avstanden mellom 2 elektroner med posisjoner henholdsvis \mathbf{x}_1 og \mathbf{x}_2 . Likn.(10) minimaliseres på en slik måte at ortonormaliseringskravet for orbitalene, ψ_i , oppfylles:

$$\int \psi_i^*(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij}. \quad (14)$$

Gjennom ortonormalisering av orbitalene ψ_i og minimalisering av energien E_{HF} , frambringes Hartree-Fock-likningene,

⁶Pauliprinsippet er loven om at 2 elektroner med samme spinn ikke kan befinne seg i samme energientilstand.

$$\hat{F}\psi_i(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}\psi_j(\mathbf{x}). \quad (15)$$

Her er matriseelementene ε_{ij} Lagrange-multiplikatorer som garanterer for oppfyllelsen av Likn. (14). Videre er den såkalte Fock-operatoren en sum av 3 bidrag:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{j} - \hat{k}. \quad (16)$$

Her er det første leddet Hamiltonoperatoren for ett enkelt elektron,

$$\hat{h} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v, \quad (17)$$

hvor v er det effektive potensial følt av elektronet. De to neste leddene kalles henholdsvis *Coulomb-* og *Utvekslings-operatorene*, \hat{j} og \hat{k} , som illustreres i det følgende ved å la dem virke på en vilkårlig funksjon, $f(\mathbf{x}_{i=1,2})$ [12],:

$$\hat{j}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{x}_2)\psi_k(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}f(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2, \quad (18)$$

$$\hat{k}(\mathbf{x}_1)f(\mathbf{x}_1) = \sum_{k=1}^N \int \psi_k^*(\mathbf{x}_2)f(\mathbf{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\psi_k(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_2. \quad (19)$$

Orbitalene ψ_i som løser (16) inngår også i operatoren \hat{F} . Vi har dermed å gjøre med et sett av koblede likninger som må løses iterativt fram til selvkonsistens. Med dette menes at vi starter med å gjøre et valg av orbitaler, ψ_i , som i sin tur konstruerer \hat{F} . Derneft genereres et nytt sett av orbitaler, ψ_i , gjennom å løse (16). Prosedyren gjentas, så mange ganger som nødvendig, helt til orbitalene reproduserer seg selv, innenfor en tilfredsstillende nøyaktighet. Når en nå kjenner de korrekte orbitalene, ψ_i , kan man beregne E_{HF} gjennom Likn. (16).

3.3 Tetthetsfunksjonalteori

DFT er en teori som tar sikte på å bestemme grunntilstandsenergien til mangepartikkelsystemet ved å bestemme den tilhørende elektrontettheten. I DFT-beregninger er systemets elektrontetthet den eneste variabel som inngår i regnestykket. DFT er dermed en metode som lar oss løse mangepartikkelproblemet uten å løse Schrödingerlikningen direkte.

3.3.1 Hohenberg-Kohn-teoremene

Fundamentet for DFT ble utformet av Hohenberg og Kohn gjennom to nyskapende teoremer. Det første lyder som følger:

1. *For et ikke-relativistisk, stasjonært mangepartikkelsystem, kan egenskapene til grunntilstanden, i prinsipp, bestemmes entydig av grunntilstandens elektrontetthet, $\rho(\mathbf{r})$.* [13].

Bevisførselen for dette er nedtegnet i [11]. Dette teoremet staker ut kursen mot det løste mangepartikkelproblemet ved å introdusere muligheten for å representere systemets energi som en funksjonal, $E[\rho(\mathbf{r})]$, av elektrontettheten. Hohenberg og Kohns andre teorem legger en viktig føring på hvilke energifunksjoner som er tillatte i denne sammenheng:

2. *Energifunksjonalen til et mangepartikkelsystem produserer systemets grunntilstandsenergi, kun dersom den er en funksjonal av den virkelige elektrontettheten for systemet, $\rho(\mathbf{r})$.* [11].

Med utgangspunkt i Hohenberg og Kohns teoremer etablerer vi et generelt uttrykk for den overordnede energifunksjonalen til mangepartikkelsystemet:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + V_{Ext}[\rho] + J[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (20)$$

$T_S[\rho]$ er systemets kinetiske energi, mens $V_{Ext}[\rho]$ er potensialet mellom atomkjernene og elektronene. $V_{ee}[\rho]$ er summen av klassisk Coulomb-frastøting og kvantemekanisk vekselvirkning mellom elektronene [12].

Ved å variere elektrontettheten i tråd med variasjonsprinsippet kan (20) i prinsipp minimaliseres og grunntilstanden bestemmes [14]. Praktisk står det verre til da Hohenberg og Kohns teoremer verken tilbyr startpunkt eller prosedyre for å finne den etterspurte elektrontettheten, $\rho(\mathbf{r})$. Redningen kommer med Kohn og Shams tilnærming, som utforskes i neste delkapittel.

3.3.2 Kohn-Sham-tilnærmingen

Kohn og Sham tilbyr en strategi som løser mangepartikkelproblemet. I denne tilnærmingen skrives den etterspurte energifunksjonalen for mangepartikkel-systemet som en sum av energibidrag [11]:

$$E[\rho] = \int v_{Ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + T_S[\rho]. \quad (21)$$

Integralet på høyre side beskriver vekselvirkningen mellom elektronene og det ytre potensialet til systemet, $v_{Ext}(\mathbf{r})$ som består av kjernepotensialet og bidrag fra eventuelle andre påtrykte felt. $J[\rho]$ beskriver den klassiske Coulombvekselvirkningen mellom elektroner, og er i utskreven form

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (22)$$

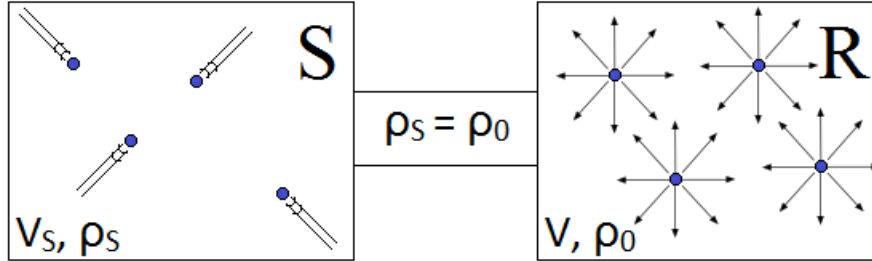
hvor r_{12} er avstanden mellom to elektroner. Videre, tilbake til Likn. (21), er $E_{XC}[\rho]$ den kvantemekaniske vekselvirkningen mellom elektroner. Hovedbidraget i denne er Paulifrastøtingen, som hindrer to elektroner med identisk spinn å befinne seg i samme energiegentilstand. En liten del av systemets kinetiske energi er også bakt inn i dette leddet, noe som forklares straks. T_S er den kinetiske energien til et tenkt ikke-vekselvirkende system, S , med samme elektrontetthet som det reelle systemet, R . Ved å regne ut T_S , som lar seg bestemme eksakt, har man bestemt brorparten av den kinetiske energien $T[\rho]$ til systemet R . Restbeløpet av $T[\rho]$ bakes inn i E_{XC} [11]. Utskrevet er den kinetiske energien til system S

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (23)$$

med et passende valg av elektronorbitaler, ϕ_i . Det riktige valg av orbitaler er det settet, $\{\phi_i\}$, som gir oss elektrontettheten til det reelle system [11]:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\mathbf{r}, s)|^2. \quad (24)$$

Referansesystemene R og S er nå koblet til hverandre gjennom enkeltelektronorbitalene, ϕ_i , som impliserer at elektrontettheten i det kunstige systemet, $\rho_S(\mathbf{r})$, må være identisk lik den reelle elektrontettheten, $\rho(\mathbf{r})$.



Figur 2: Illustrasjon av det kunstige referansesystemet uten vekselvirkning mellom elektroner, S , og det reelle systemet, R . Elektrontetthetene i de to systemene er identiske, mens de effektive potensialene, V_s og V er ulike.

Når en nå går fram for å bestemme settet $\{\phi_i\}$, kreves ortonormalitet i orbitalene,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (25)$$

Ved denne føringen frambringes Kohn-Shams enkeltelektron-likninger for det vekselvirkende mangepartikkelsystem⁷:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff} \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (26)$$

hvor det effektive potensialet, v_{eff} , i utskreven form er

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + V_{Ext} + V_{XC}(\mathbf{r}_1). \quad (27)$$

Leddene på høyre side i (27) er, fra venstre, bidrag fra Coulombfrastøting mellom elektroner, det ytre potensial, og utveksling-korrelasjons-bidraget, som også inkluderer en porsjon av den kinetiske energien, definert som [11]

$$V_{XC} \equiv \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}. \quad (28)$$

Likn. (26) og (27) utgjør et sett koblede likninger som løses iterativt. Man begynner med å gjette på en elektrontetthet, $\rho(r)$, som bestemmes av et basissett av orbitaler, ϕ_i . Valget av $\rho(r)$ plugges så inn i (27). Herav produseres

⁷Utleddning gis i for eksempel [12].

v_{eff} . Til slutt innsettes v_{eff} i (26), og slik bestemmes et nytt sett av orbitaler, $\phi(i)$ [12]. Prosedyren gjentas fram til selvkonsistens⁸, det vil si fram til ϕ_i -orbitalene reproducerer seg selv, innenfor en ønsket nøyaktighet [15]. Når selvkonsistens er oppnådd, kan man plugge inn elektronorbitalene i (21). Minimalisering av den resulterende energien, $E[\rho]$, gjennom variasjonsprinsippet frambringer grunntilstandsenergien i mangepartikkelproblemet.

Det som hindrer Kohn-Sham-metoden å produsere den eksakte grunntilstandsenergien $E[\rho]$ er at vi ikke kjenner Utveksling-korrelasjon-funksjonalen $E_{XC}[\rho]$ eksakt. Denne må tilnærmes for det enkelte system, og utarbeidelsen av slike funksjonaler er et forskningsfelt i stadig utvikling. Ved enhver DFT-beregning må E_{XC} -funksjonalen spesifiseres, men det er ikke gitt hvilken funksjonal som passer best for det bestemte mangepartikkel-problemet av interesse. Det kreves både erfaring og litteraturstudier for å bestemme den optimale funksjonalen for problemet.

3.3.3 Utveksling og korrelasjon-funksjonalen

DFT-metodens suksess står og faller på valget av E_{XC} -funksjonalen. E_{XC} inneholder for det første den kvantemekaniske delen av elektron-elektronvekselvirkningen, fortrinnsvis Paulifrastøtning. I tillegg inkluderer denne det kinetiske energibidraget som ikke dekkes gjennom det kunstige referansesystemet, bestemt av (23). Det finnes dessverre ingen rutinemessig prosedyre for å søke etter slike funksjonaler med tilstrekkelig nøyaktighet for problemet av interesse. Mangelen på en slik prosedyre er DFT-metodens største svakhet. Til tross for dette finnes det en hærskare funksjonaler i litteraturen, som tillater oss å løse mangepartikkelproblemet. I det følgende presenteres to familier av disse funksjonaler, nemlig *Lokal-tetthet-tilnærming* (LDA)- og *Generalisert-gradient-tilnærming* (GGA). Først ut er LDA, som danner utgangspunktet for alle øvrige E_{XC} -funksjonaler.

3.3.3.1 Lokal tetthetstilnærming (LDA)

Det finnes et eneste system hvor formen på E_{XC} er eksakt kjent, eller i det minste svært nøyaktig, nemlig den uniforme elektrongassen. Dette bildet minner om en perfekt metallisk krystall, hvor elektronene opptrer som en sky

⁸Kohn-Sham-prosedyren er også kjent som det selvkonsistente felts metode (SCF).

spredt utover et uniformt bakteppe av positive ladninger. Systemet er dermed elektrisk nøytralt. Her betraktes elektronantallet, N , såvel som volumet, V , å gå mot uendelig. Elektrontettheten, $\rho = N/V$, er dermed endelig, og konstant [11]. Lokal-tetthetstilnærming (LDA) er definert som Utsveksling-korrelasjon (XC)-potensialet for en elektrongass hvor den overordnede elektrontettheten tilsvarer den lokale elektrontettheten [14]

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = V_{XC}^{elektrongass}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (29)$$

Her er $\rho(\mathbf{r})$ elektrontettheten til den uniforme elektrongassen. XC-energien, E_{XC}^{LDA} , er konstruert på følgende vis:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (30)$$

ε_{XC} er energibidraget fra utveksling og korrelasjon per elektron, i den uniforme elektrongass med tetthet ρ . Herfra kan vi gå et lite stykke videre ved å inndele ε_{XC} i to bidrag:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_C[\rho(\mathbf{r})], \quad (31)$$

hvor det første leddet på høyre side er bidrag fra utveksling, og det andre er korrelasjonsbidraget. Av disse to kan E_{XC} bestemmes eksakt, dersom elektrontettheten $\rho(\mathbf{r})$ er kjent, via

$$\varepsilon_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (32)$$

ε_C har derimot ingen kjent eksakt form. Imidlertid er denne tilgjengelig gjennom numeriske Monte-Carlo-simuleringer [11].

LDA gir oss et startpunkt i søken etter E_{XC} -funksjonaler, og egner seg til modellering av bulk-materialer med langsomt varierende elektrontetthet. Imidlertid er en langsomt varierende elektrontetthet unntaket snarere enn regelen for systemer av atomer og molekyler [14]. Dermed melder behovet seg for en funksjonal som inkluderer informasjon om variasjoner i elektrontettheten. Dette bringer oss til neste klasse av XC-funksjonaler, som er funksjonaler av både elektrontettheten og elektrontetthetens gradient.

3.3.3.2 Generalisert gradienttilnærming (GGA)

GGA-funksjonalene er en foredling av LDA-funksjonalen, som tar høyde for at virkelige elektronsystemer ikke har uniform tetthet. Disse funksjonalene er uttrykt ved elektrontettheten og gradienten i denne:

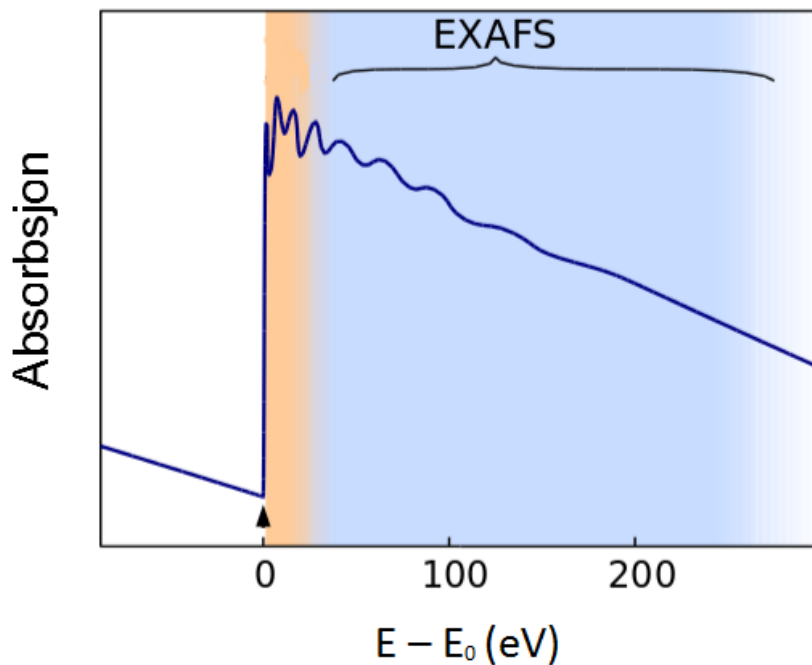
$$V_{XC}^{GGA} = V_{XC}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]. \quad (33)$$

GGA er en bred klasse av funksjonaler, og det er dermed viktig å spesifisere hvilken GGA-funksjonal som anvendes til det bestemte problem. Perdew-Wang 1991 (PW91) er et eksempel på en mye brukt GGA-funksjonal. I et arbeid av Milman et al. [16] ble 148 uorganiske krystaller og molekulære forbindelser, av i alt 81 grunnstoffer, undersøkt ved hjelp av GGA-PW91-funksjonalen. Gitterkonstantene og bindingslengdene til de undersøkte krystaller og molekyler ble i dette arbeidet beregnet med stor nøyaktighet, hvorav kun 5 eksemplarer gav avvik på mer enn 3% fra eksperimentelle verdier [16].

3.4 EXAFS

3.4.1 Introduksjon til EXAFS

Røntgen-absorpsjonskoeffisienten, $\mu(E)$, til et bestemt element eller materiale, er et mål på hvor stor andel av fotonenergien, E , som absorberes av de aktuelle atomer under røntgen-bestråling. For bestemte foton-energier til den innkommende røntgenstrålen oppstår en bratt absorpsjonskant i funksjonen $\mu(E)$. Denne absorpsjonskanten er spesifikk for det bestrålte materialet. Ved bestemte røntgenenergier, her definert som E_0 , oppstår en dramatisk økning i tallverdien av $\mu(E)$. For et gitt material kalles den delen av $\mu(E)$ som befinner seg i umiddelbar nærhet av E_0 , materialets absorpsjonskant. EXAFS er finstrukturen i $\mu(E)$, i energiområdet like ovenfor absorpsjonskanten, vist i figur (3) [17].



Figur 3: Illustrasjon av EXAFS. Oscillasjoner i absorpsjonskoeffisienten ovenfor absorpsjonskanten betegnes som EXAFS. Absorpsjonskanten inntreffer når energien til det innkommende røntgenfotonet, E , nøyaktig oppveier bindingsenergien til det absorberende elektronet, E_0 . Opphavsperson: Michael Schmid. Lånt og redigert under Gnu fri dokumentasjonslisens, versjon 1.2.

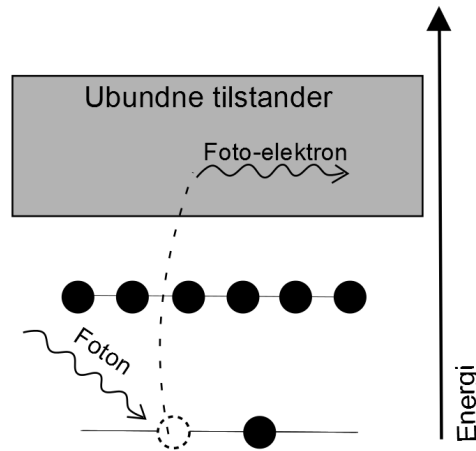
EXAFS er et interessant fenomen for kjemikere og fysikere fordi det gir opphavet til en teknikk som gir informasjon om de nære omgivelser til et atom utsatt for røntgenstråling. Blant annet er informasjon om koordinasjonstall tilgjengelig gjennom EXAFS-analyse. I tillegg gir EXAFS informasjon om bindingslengder mellom atomene.

Motivasjonen for å bruke EXAFS ved studier av nanopartikler framfor andre metoder er først og fremst at denne teorien ikke stiller krav til periodisitet i det bestrålte materialet. Dermed kan man gjennom EXAFS-teori studere både krystallinsk og ikke-krystallinsk materie på jevnbyrdig basis. En annen fordel med EXAFS er at hvert enkelt atom kan studeres for seg selv innenfor sine lokale omgivelser. Da EXAFS-analyse av hvert enkelt atom gir

informasjon om omgivelsene i nærheten av dette, gir en samlet analyse av alle atomer informasjon om de globale omgivelsene i den overordnede strukturen. I det følgende gis en innføring i EXAFS-teori, hvor det naturlige startpunkt er den fotoelektriske effekt [18].

3.4.2 Fotoelektrisk effekt

Det grunnleggende prinsippet som EXAFS hviler på er den fotoelektriske effekt, først beskrevet i 1905 av Albert Einstein. Fotoner med bølgelengder mellom 25 Å og 0.25 Å, kalt røntgenfotoner, absorberes av elektroner i all materie gjennom den fotoelektriske effekt. Et slikt foton, med inngangsenergi E , kan absorberes av et elektron dersom bindingsenergien til elektronet er mindre enn fotonenergien. Ved en vellykket røntgen-absorpsjon frigjøres et elektron til kontinuumet av ledige elektrontilstander, som vist i Fig. 4.



Figur 4: Fotoelektrisk effekt. Et foton absorberes av et bundet elektron, som deretter unnslipper atomet som et fotoelektron.

Det er typisk elektroner i 1s eller 2p-orbitaler som frigjøres i et fotoelektrisk sammenstøt. For å beskrive hvordan det frigitte foto-elektronet vekselvirker med omgivelsene, må det herfra betraktes som en bølge som tilfredsstiller de Broglie-relasjonen

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (34)$$

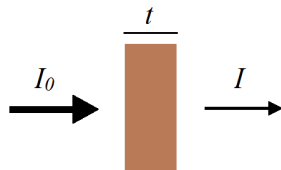
hvor λ er elektronets bølgelengde, h er Plancks konstant, og p er elektronets impuls. Den endelige kinetiske energien til elektronet tilsvarer energiforskjellen mellom røntgenfotonet og elektronets bindingsenergi:

$$E_k = \frac{p^2}{2m_e} = h\nu - E_0. \quad (35)$$

Her er m_e elektronmassen, ν frekvensen til det innkommende røntgenfotonet, og E_0 den tidligere bindingsenergien til det frigjorte elektronet. Dersom et stykke materiale utsettes for en strøm av røntgenfotoner, som vist i Fig. 5, vil den absorberte andelen av fotonene være bestemt av Beer's lov

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (36)$$

hvor I_0 er intensiteten til den innkommende røntgenstrålen, μ er materialets absorpsjonskoeffisient, og I er den transmitterte røntgenstrålens intensitet [17].



Figur 5: Røntgenstråle med inngående intensitet I_0 tranmitteres gjennom en prøve med tykkelse t , og ender opp med en utgående intensitet I .

3.4.3 EXAFS-likningen

Absorpsjonskoeffisienten, $\mu(E)$, til et grunnstoff kan for de fleste røntgenenergier tilnærmes som en funksjon av massetettheten, ρ , atomnummer Z , atommasse A , og fotonenergien til det innkommende røntgenstrålen, E [17]:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3}. \quad (37)$$

I tilfellet hvor det absorberte fotonet har nøyaktig like stor energi som det bundne elektronet, observerer man en absorpsjonskant. EXAFS kan defineres

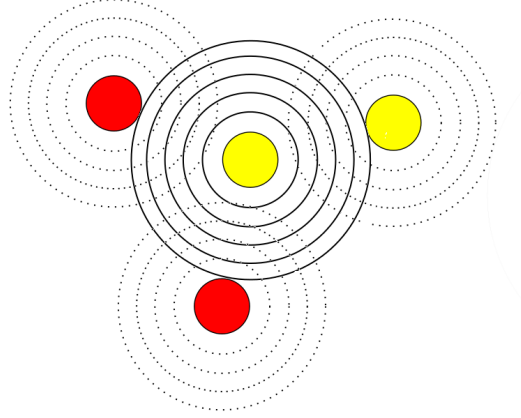
matematisk, på følgende vis [17]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)}. \quad (38)$$

Her er $\mu(E)$ absorpsjonskoeffisienten til materialet, μ_0 er en glatt funksjon som beskriver absorpsjonen til det korresponderende isolerte atom, mens $\Delta\mu_0(E)$ er absorpsjonspranget ved $E = E_0$. Den dimensjonsløse størrelsen $\chi(E)$ kalles gjerne EXAFS'en [17], og heretter vil χ og EXAFS brukes om hverandre.

Etter en vellykket absorpsjon befinner atomet seg i en eksitert tilstand med en ledig elektrontilstand nær atomkjernen. Den eksiterte tilstanden henfaller typisk etter noen femtosekunder. Denne deeksitasjonen har hovedsaklig to årsaker. For det første kan et elektron i en mer energetisk orbital overta den ledige tilstanden nær atomkjernen. Dette vil resultere i en energiutlikning i form av et røntgenfoton med veldefinert energi. En slik, såkalt *fluorisering*, er karakteristisk for det enkelte atom. Den andre primære årsak til deeksitasjon er *Auger-effekten*, hvor et elektron i en høyere orbital okkuperer den ledige tilstanden, samtidig som et annet elektron sendes ut til kontinuumet for å balansere energiregnskapet [17].

Hittil har vi betraktet konsekvensene av den fotoelektriske effekt for ett enkelt atom. Når vi inkluderer naboatomer i tillegg, får det frigjorte fotoelektronet muligheten til å bli spredd av omkringliggende elektroner. Fotoelektronet har da anledning til å bli spredd tilbake til kildeatomet, som vist i Fig. 6. Det tilbakespredte elektronet vil da påvirke absorpsjonskoeffisienten, $\mu(E)$. Herfra opprinner studier av EXAFS [17]. Slutttilstanden til fotoelektronet blir da en superposisjon av to bølger som henholdsvis beskriver det opprinnelige fotoelektronet og det tilbakespredte fotoelektronet. De tallrike toppene og dalene i absorpsjonskoeffisienten vist i Fig. 3 er et direkte resultat av bølgenaturen til fotoelektronet. I tilfellet hvor den utgående elektronbølgen er i fase med den tilbakespredte elektronbølgen observerer vi en topp. En dal observeres når disse to bølgene er i motfase. Faseforskyvning som funksjon av energien til det absorberte røntgenfotonet avhenger av avstanden til det bestrålte atomets naboer [18].



Figur 6: Et gullatom sender ut et fotoelektron som i sin tur spres tilbake av nærliggende kobber- og gullatomer.

Det vil herfra lønne seg å uttrykke χ som en funksjon av bølgetallet k , hvor

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}. \quad (39)$$

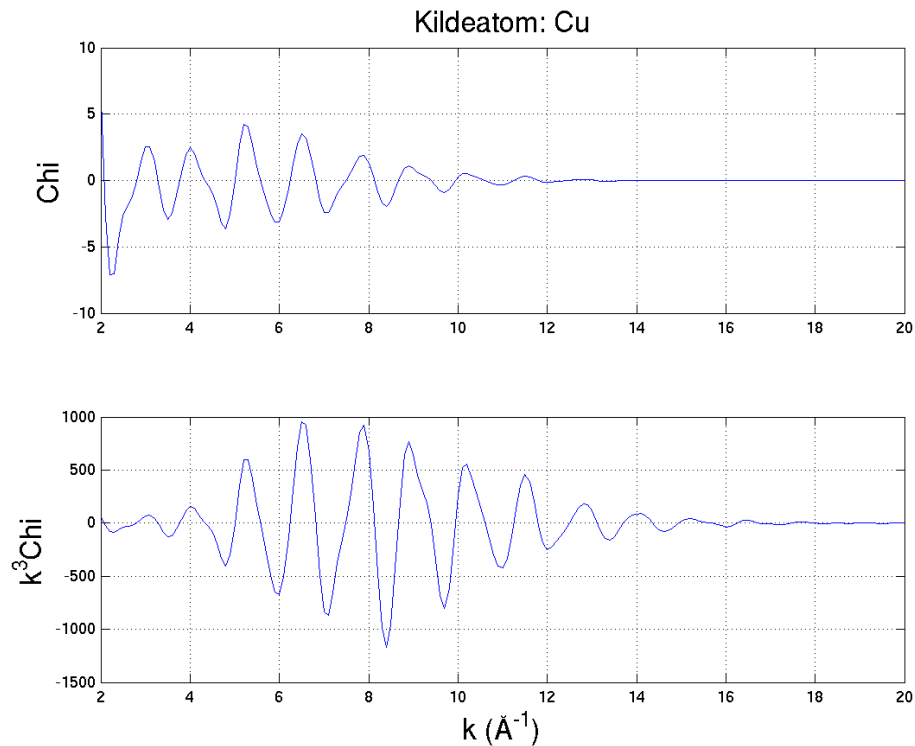
Det kan vises at EXAFSen kan skrives som en sum over bidrag fra alle enkeltatomer under røntgenbestråling [18]:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{f_j(k)e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]. \quad (40)$$

Her summeres det over alle naboatomer innenfor en gitt radius fra det absorberende atom, heretter betegnet som *kildeatomet*. Funksjonene f_j og δ_j er henholdsvis spredningsamplitude og faseskift tilhørende naboatom, j , og er elementpesifikke verdier tilgjengelige i litteraturen [19]. Endelig er σ^2 det midlere kvadratiske avvik i bindingslengden R til det angjeldende naboatom, også kalt *Debye-Waller-faktoren*. Fordi EXAFSen er en sum av bidrag, kan Likn. (40) anvendes for strukturer bestående av forskjellige atomtyper. Der-som en struktur består av n forskjellige atomtyper vil man måtte gjøre n EXAFS-beregninger, en for hver kildeatom-type, for å beskrive de lokale om-givelsene i strukturen. Årsaken til at det er lokale omgivelser som beskrives gjennom EXAFS-likningen finner man i R^{-2} -avhengigheten. Ved å beregne

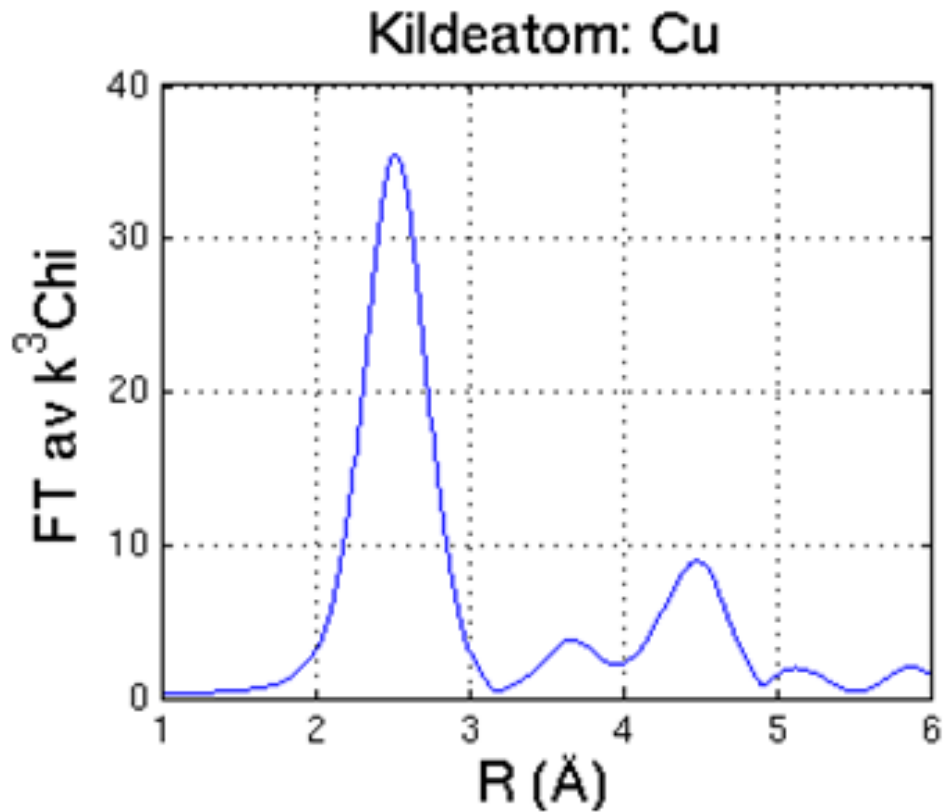
EXAFS for alle atomer i en gitt struktur skaper man et bilde over de globale omgivelsene til strukturen.

Faktoren $\exp\{-2k^2\sigma_j^2\}$ gjør at $\chi(k)$ dempes kraftig for høye verdier av k . Derfor er det vanlig å vekte EXAFSen med en faktor $k_{i=1,2,3}^i$, for å tydeliggjøre frekvensbidrag fra fotelektroner med store k -verdier, som illustrert i Fig. 7.



Figur 7: Effekten av å multiplisere χ med k^3 , hvor k er fotelektronets bølgetall. EXAFSen er her beregnet for en ren kobberstruktur med 80 atomer.

Ved fouriertransformering (FT) av den k -vektede χ -funksjonen som vist i Fig. 8 dannes et kvalitativt bilde av de lokale omgivelser til det angjeldende kildeatom.



Figur 8: FT av summen av de k^3 -vektede χ -funksjoner til samtlige atomer i den 80-atomige nanopartikkelen brukt i Fig. 7. Det globale maksimum skyldes signal fra de nærmeste naboatomer rundt kildeatomet. For en monometallisk struktur kan den gjennomsnittlige bindingslengden, i dette tilfellet mellom to kobberatomer, grovt sett avleses fra denne toppen. De øvrige toppene korresponderer med nest-nærmeste naboavstand, tredje nærmeste, og videre. For en bimetallisk AuCu-nanopartikkel vil FT-kurven for Cu som kildeatom generelt framvise maksima rundt to gjennomsnittlige bindingslengder: $R_{\text{Cu-Cu}}$ og $R_{\text{Cu-Au}}$. Dersom de to bindingslengdene befinner seg i nærheten av hverandre kan det være vanskelig å observere to distinkte maksima rundt disse.

3.4.4 Korreksjon til EXAFS-likningen

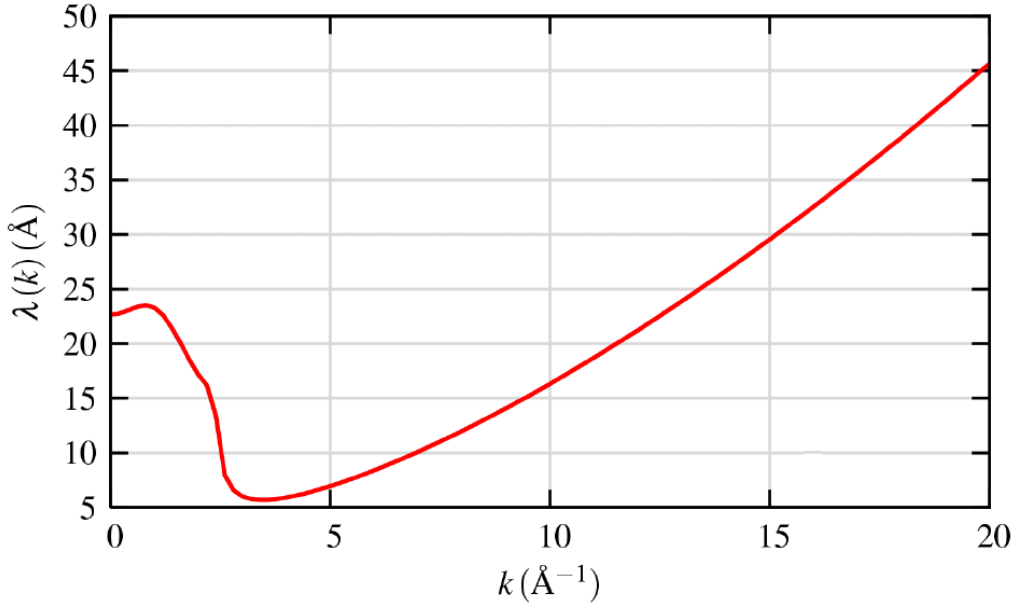
Hittil har vi antatt at fotoelektronet spres elastisk i kontakt med naboatomer. Imidlertid kan vi ha uelastisk spredning fra elektroner og fononer. Foto-

elektronet er videre nødt til å vende tilbake til kildeatomet innen den ledige tilstanden i kildeatomet overtas av et annet elektron. Dette tas hensyn til dersom en beskriver fotoelektronet som en dempet kulebølge på følgende form [17]:

$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr} e^{-2r/\lambda(k)}}{kr}. \quad (41)$$

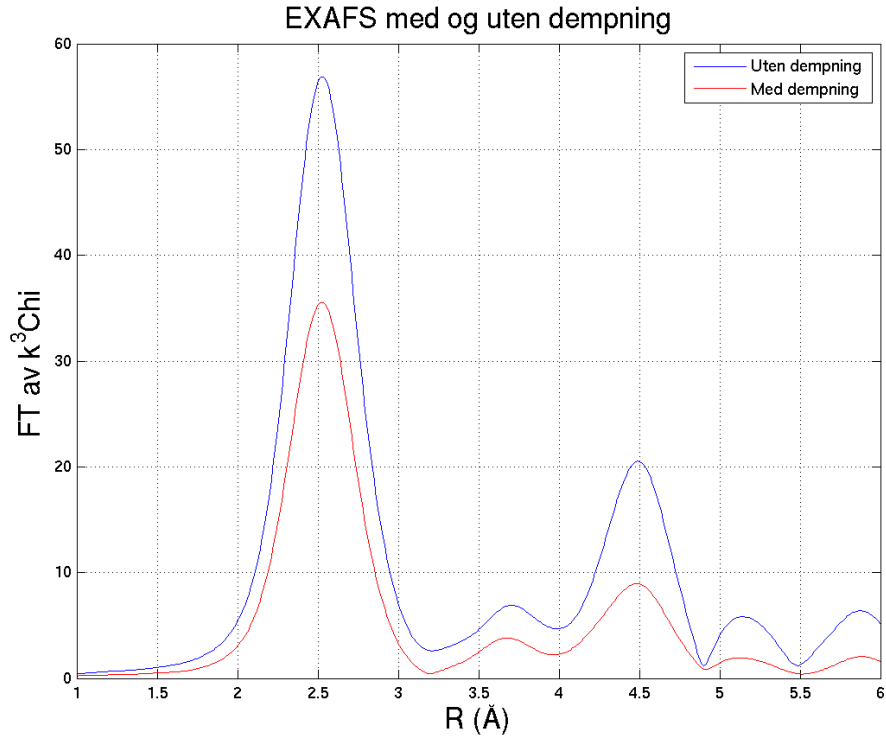
Dempningsparameteren, $\lambda(k)$, er et samlet mål på hvor langt fotoelektronet rekker å bevege seg før det spres uelastisk eller før den ledige tilstanden i kildeatomet okkuperes av et annet elektron. Parameteren λ er en funksjon av k , og er illustrert i Fig. 9. Denne funksjonen er grovt sett ikke element-spesifikk. Ved implementering av dempningsfaktoren, $\exp\{-2r/\lambda(k)\}$ i Lign. (40) blir den resulterende EXAFS-ligningen seende ut som følger:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-2r/\lambda(k)}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)]. \quad (42)$$



Figur 9: Dempningsparameteren $\lambda(k)$. Hentet fra [17, s.16] Lånt med tillatelse av Mathew Newville, ved Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago. Alle rettigheter forbeholdes.

Effekten av å inkludere dempningsfaktoren i EXAFS-likningen er illustrert i Fig. 10.



Figur 10: Fouriertransformasjoner av $k^3\chi$, med og uten λ -dempning, for en Cu_{80} -struktur. Herfra ser en at det først og fremst er intensiteten i signalene fra naboatomene som endrer seg. Størst forskjell i formen til de to kurvene observeres for store R -verdier.

Det er Likn. (42) som danner grunnlaget for alle EXAFS-beregninger i denne oppgaven.

3.5 Eksperimentell EXAFS-måling

EXAFS-oscillasjonene befinner seg kun i et avgrenset område av den totale absorpsjonsfunksjonen $\mu(E)$ (Fig. 3). I et EXAFS-oppsett kreves derfor en svært nøyaktig måling av absorpsjonskoeffisienten, $\mu(E)$. En relativ

oppløsning i $\mu(E)$ på 10^{-3} er ofte ønsket [17]. Kilden til røntgenfotonene i et EXAFS-oppsett er som regel en synkrotron. Ved å bruke en monokromator av silisium, som benytter seg av Bragg-diffraksjon, kan ønsket frekvens ν velges for røntgenfotonene⁹. Derav kan fotonenes energi E beregnes, gitt av relasjonen

$$E = h\nu. \quad (44)$$

Prøven belyses av synkrotronen og den attenuerte røntgenstrålen absorberes i en detektor, typisk et ionoseringskammer [17].

4 Metode

Følgende kapittel er inndelt i 3 seksjoner. I første delkapittel forklares de tekniske detaljene bak samtlige DFT-simuleringer. Kap. 4.2 omtaler prosedyren bak EXAFS-beregningene til de simulerte partikler. Til slutt forklares metoden som ble brukt i beregningen av bindingslengder og koordinasjonstall for de DFT-modellerte partiklene.

4.1 Oppsett for DFT-beregningene

Verktøy for simuleringene i denne oppgaven har vært Amsterdam Density Functional (ADF)[®] [20], som er et program for DFT-beregninger. Som startkonfigurasjoner til alle 80-atomige partikler som inngår i dette arbeidet ble en tetraedrisk fcc-struktur av kobber valgt. Denne partikkelen er hentet fra [9] med tillatelse fra Jon Andreas Støvneng. Med utgangspunkt i denne ble 12 AuCu₈₀-partikler og 5 mindre partikler simulert. I tillegg ble en siste partikkel simulert, med utgangspunkt i et 55-atomig kubeoktahedron av kobber. Stargeometrien til sistnevnte ble skåret ut fra en større fcc-partikkel generert av ADF. Samtlige partikler ble simulert ved geometri-optimering. Basissettene som ble brukt i simuleringene var Double Zeta (DZ), og E_{XC} -funksjonalen som ble valgt var GGA-PW91 [21]. En integrasjonsnøyaktighet på 6.0 (teVelde 6) ble valgt. Zeroth Order Relativity Approximation (ZORA) ble benyttet

⁹For fotoner kan frekvensen ν uttrykkes med bølgelengden λ , gjennom lyshastigheten c :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}. \quad (43)$$

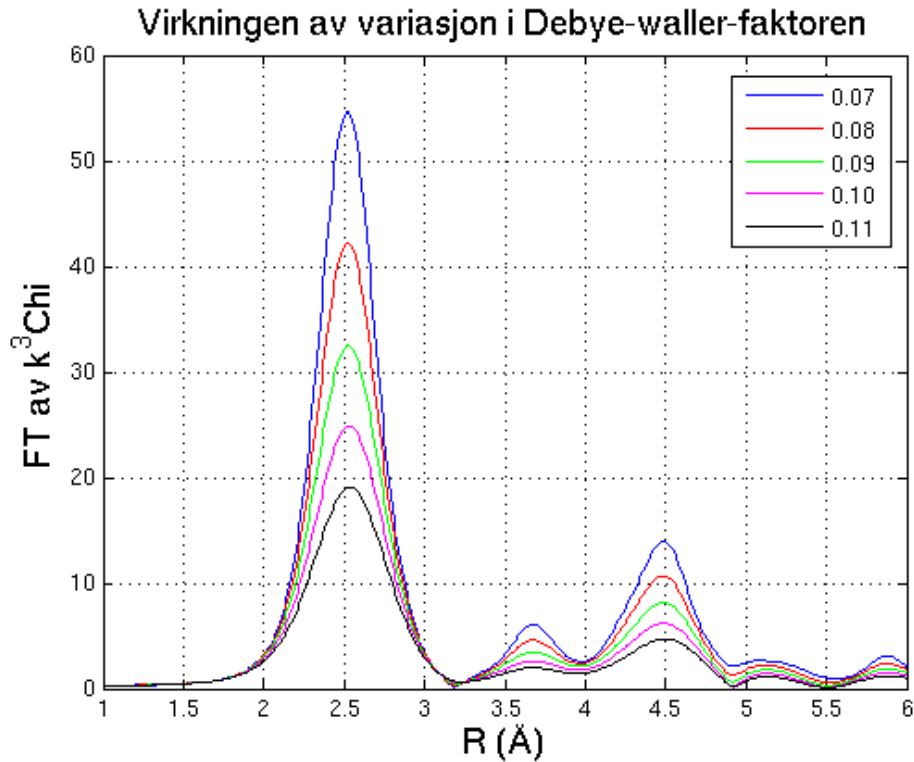
i alle beregningene. Endelig ble det valgt en *Large Frozen core*, som innebærer at elektronene i de lavere orbitalene ikke inkluderes i DFT-beregningen. Dette rettfærdiggjøres ved at det i størst grad er valenselektroner som bidrar til bindingsenergien til partikkelen, og dermed også sluttgeometrien.

4.2 Generering av EXAFS-plott

For å beregne EXAFSen og dens fouriertransformerte til de simulerte partiklene ble et Fortran-program brukt. Dette programmet baserer seg på et tilsvarende program som tidligere har blitt brukt i EXAFS-analyse av DFT-simulerte Cu-strukturer i [9]. Programet tar inn koordinater og korresponderende element for en ferdigsimulert struktur. Herav beregnes avstandene mellom samtlige atompar. Spredningsparametre og dempningsfaktor er hentet fra henholdsvis [19] og [17] og hentes inn av programmet. Brukervalgte parametre som tas inn av programmet er σ . Maksimal rekkevidde for fotoelektronets rekkevidde er satt til 6 Å. Herfra beregnes EXAFS-likningen beregnet for den samlede strukturen for k -verdier mellom 2.0 \AA^{-1} og 20 \AA^{-1} . Fouriertransformasjon av χ gjøres for alle k -verdier etter k^3 -vekting.

4.2.1 Debye-Waller-faktoren

Parameteren σ ble valgt å være 0.0866 \AA , slik at Debye-Waller-faktoren $2\sigma^2 = 0.015 \text{ \AA}^2$, en verdi som tidligere er brukt i tilsvarende beregning for Cunanopartikler i [9]. Parameteren σ er i utgangspunktet elementspesifikk, men i dette arbeidet er denne faktoren lik for alle kombinasjoner av kilde- og spredningsatom. Dette kan til en viss grad rettfærdiggjøres av studiene til Meitzner et al. hvor det ble funnet at forskjellen mellom σ^2_{CuCu} og σ^2_{AuAu} var 0.0017 \AA^2 . Forskjellen mellom σ^2_{CuCu} og σ^2_{AuCu} var 0.0028 \AA^2 [2]. Disse forskjellene er relativt små. I Fig. (11) utforskes effekten små endringer i σ har på utseende av den fouriertransformerte χ -kurve, eksemplifisert med en Cu80-partikkel.



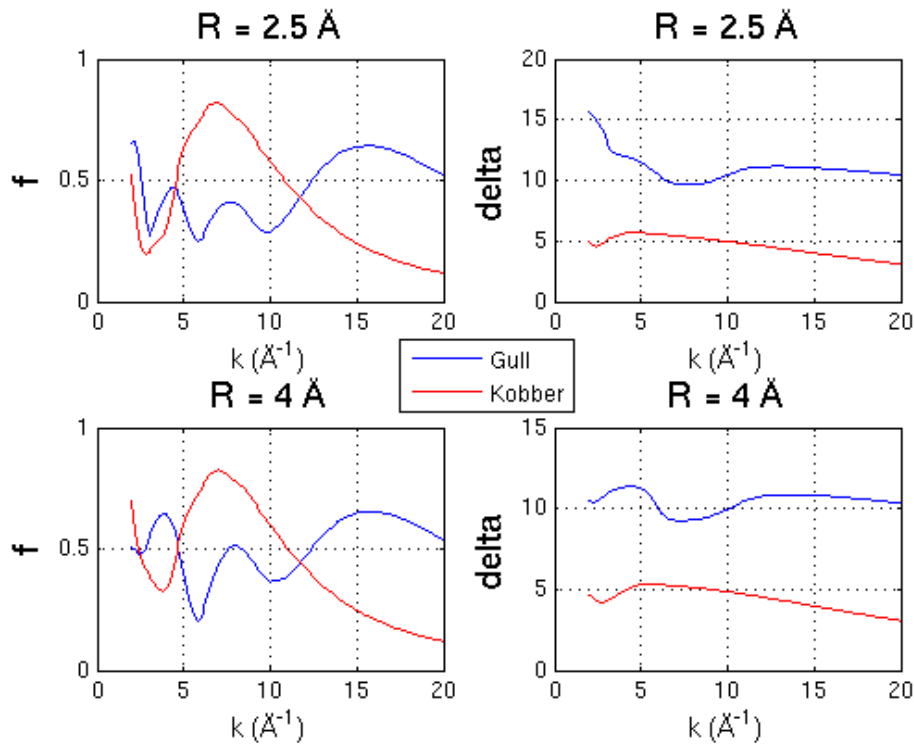
Figur 11: Virkingen av å variere σ med inkreenter på 0.01 Å. En σ -verdi på 0.0866 Å er valgt for samtlige EXAFS-beregninger i dette arbeidet.

I denne figuren er det kun amplituden til den Fouriertransformerte $k^3\chi$ -kurven, som endres. Informasjon om lokale omgivelser i partikkelen er bevart fordi signal-toppene beholder samme posisjon i forhold til $R(\text{Å})$ -aksen i figuren.

4.2.2 Spredningsparametrene

Amplituden $f(k)$ og faseendringen $\delta(k)$ avhenger av avstanden mellom kildeatom og spredningsatom og er tilgjengelige i [19]. De tabulerte verdiene som er brukt i artikkelen eksisterer kun for atomavstandene 2.5 Å og 4.0 Å. Spredningsparametrene er også funksjoner av fotoelektronets bølgetall k . Spredningsparametrenes k -avhengigheten er illustrert i figur 12 for de to interatomære avstandene. Disse verdiene ble interpolert og ekstrapolert for å

kunne brukes for interatomære avstander opp til 6 Å.



Figur 12: Spredningsparametrene f og δ som funksjoner av bølgetallet k , evaluert for interatomære avstander $R = 2.5 \text{ \AA}$ og $R = 4.0 \text{ \AA}$ [19].

4.3 Beregning av koordinasjonstall og bindingslengder

Beregning av bindingslengder og koordinasjonstall ble gjort ved å måle avstander mellom alle par av atomer, ved hjelp av Matlab[®] [22]. Bindingene ble definert som avstanden mellom alle par av atomer innenfor en forhåndsbestemt radius (båndradien). Denne radiusen ble finjustert slik at det totale antall bindinger var likt det totale antall bindinger innenfor monometallisk struktur. For de 80-atomige partiklene var dette antallet 324.

Koordinasjonstall ble regnet ut ved å tilordne hvert atom det riktige antall naboer av hvert slag, basert på antall atomer innenfor båndradien. Antall nabopar korresponderende til koordinasjonstallet av interesse ble dernest

summert, og dividert på antall kildeatomer. Som et eksempel ble Au-Cu-koordinasjonstallene regnet ut ved å telle antall Au-Cu-bindinger og deretter dele på antall Au-atomer. Ved å anvende denne metoden å regne ut koordinasjonstall på, oppfylles likningen

$$\frac{N_{Au}}{N_{Cu}} = \frac{Cu - Au}{Au - Cu}. \quad (45)$$

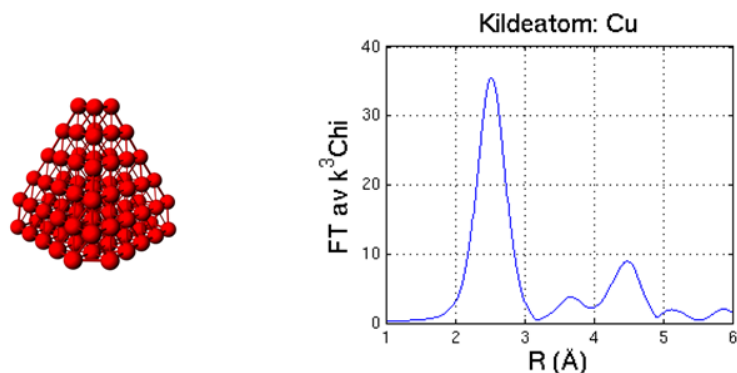
Her er N_{Au} antall gullatomer, og N_{Cu} i en gitt nanopartikkel. Cu-Au og Au-Cu er koordinasjonstall. I teoretiske beregninger er denne sammenhengen eksakt og brukes ofte som en føring ved eksperimentelle tilpasning av $k^3\chi$ -kurver [7].

5 Resultater

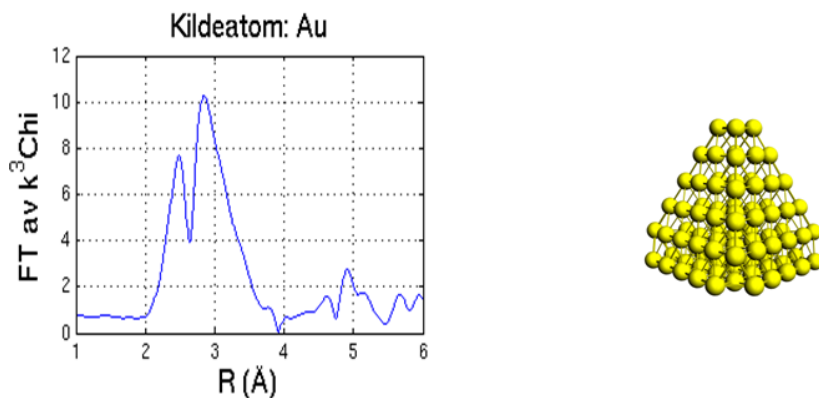
Resultatene i dette arbeidet er organisert i 3 avsnitt. Først presenteres resultater for de monometalliske partiklene Au_{80} og Cu_{80} . Deretter presenteres resultater for 80-atomige tetraedriske AuCu-partiklene i form av FT- $k^3\chi$ -funksjoner. I neste avsnitt presenteres beregnede koordinasjonstall og bindingslengder for samtlige simulerte partikler. Til slutt presenteres eksperimentelle $k^3\chi$ -beregninger til sammenlikning med teoretiske $k^3\chi$ -funksjoner.

5.1 Fouriertransformerte EXAFS-kurver for monometalliske strukturer

Monometalliske partikler ble simulert for tetraedriske strukturer. Fig. 13 viser FT av $k^3\chi$ -funksjonen i tillegg til et bilde av den simulerte strukturen slik den ser ut i ADF. Fig. 14 inneholder tilsvarende informasjon for en Au_{80} -partikkel.

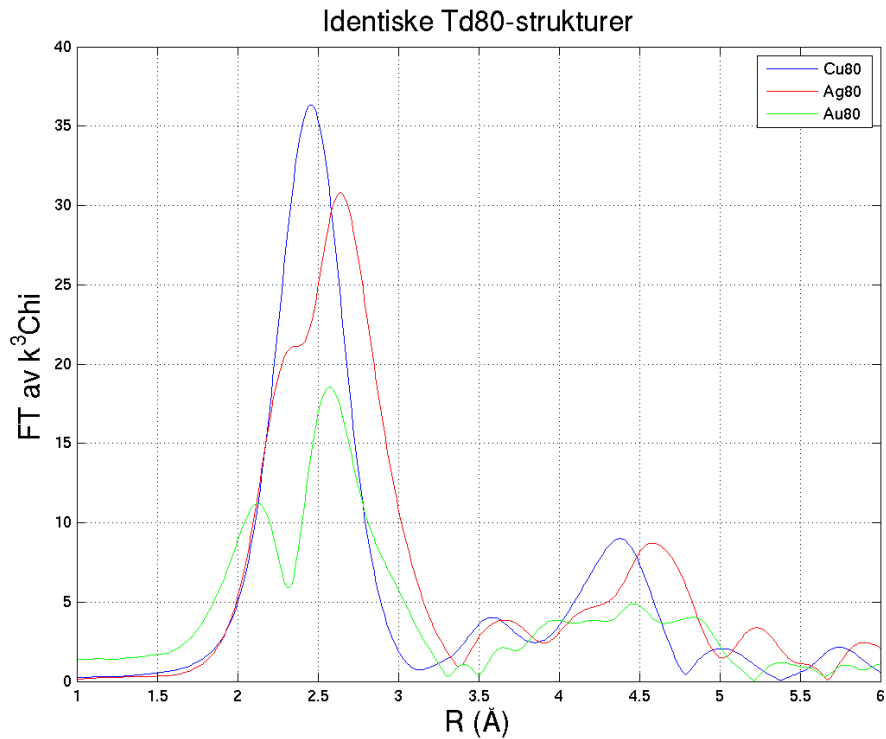


Figur 13: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av Cu_{80} . Familie: monometallisk partikkel. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.



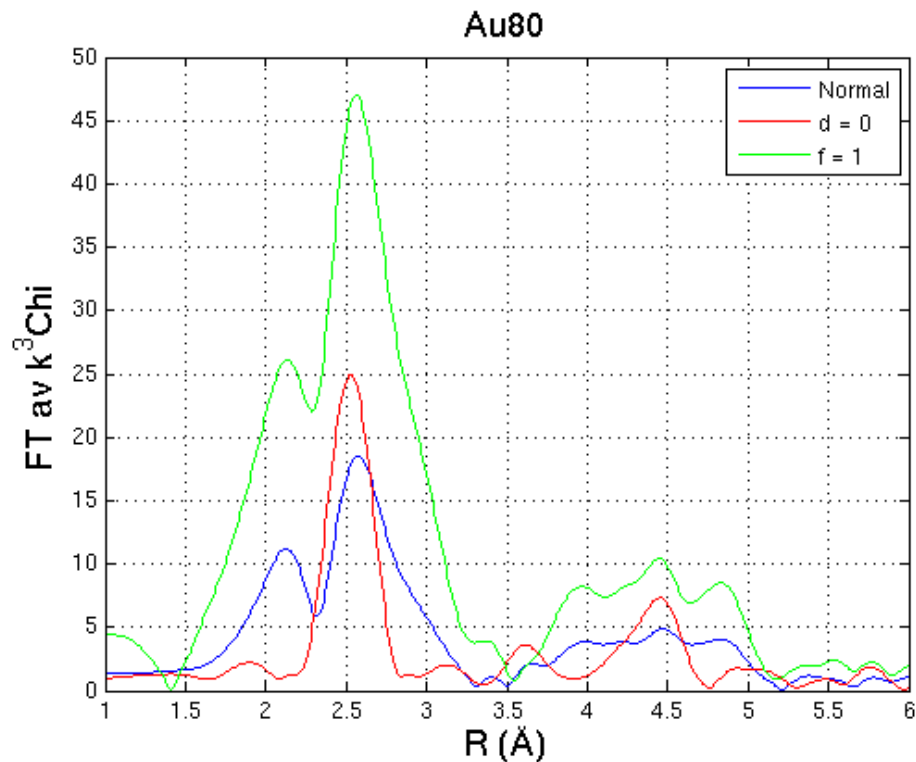
Figur 14: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av Au_{80} . Familie: monometallisk partikkel. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Med bakgrunn i i resultatet for Au_{80} -partikkelen ble det gjort en undersøkelse på hvordan spredningsparametrene, f og δ , som inngår i EXAFS-likningen virker inn på FT-plottene av $k^3\chi$ -funksjonen. Det ble gjort 3 EXAFS-beregninger av samme geometri, men med ulike spredningsparametre for hvert tilfelle. Spredningsparametre for henholdsvis kobber, sølv og gull ble valgt og hentet fra [19]. I Fig. 15 framvises effekten av å bruke ulike spredningsparametre for identisk geometri.



Figur 15: Fouriertransformerte k^3 -vektede χ -kurver av 3 geometrisk ekvivalente pyramidestrukturer med 80 atomer hver. Forskjellen i plottene skyldes 3 ulike valg av de elementspesifikke spredningsparametrene, f og δ , som inngår i beregningen av χ i Likn. 40. I denne figuren utforskes effekten av å benytte seg av spredningsparametrene [19] for henholdsvis kobber, sølv og gull, som opptrer med avtagende amplituder i nevnte rekkefølge.

Spredningsparametrenes innvirkning på FT- $k^3\chi$ -kurven ble ytterligere studert ved å hver for seg eliminere dem fra EXAFS-likningen (40). Dette ble i første tilfelle gjort ved å la $f = 1$ og la resten av likningen stå som før. I det andre tilfellet ble δ satt lik 0. Sammenlikning ble gjort med den originale fouriertransformerte $k^3\chi$ -funksjonen. Effekten ble studert for gull, sølv og kobber sine spredningsparametre. Resultatet vises i Fig. 16.

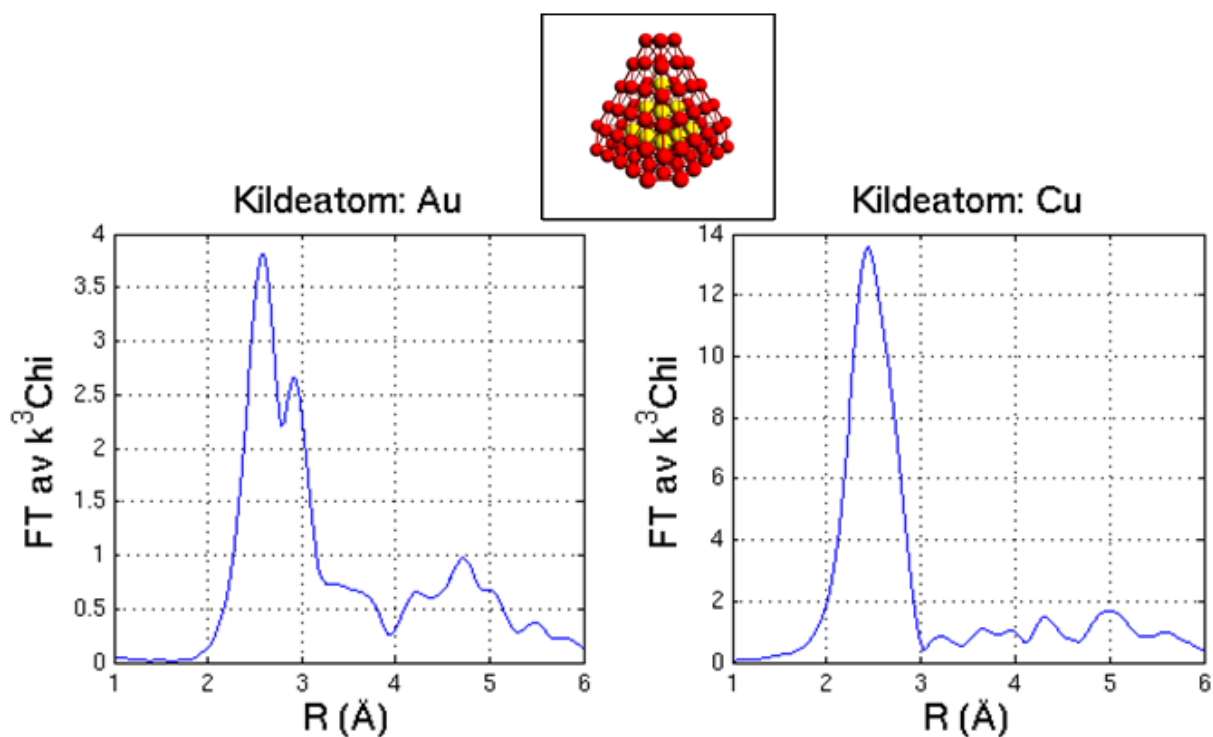


Figur 16: Effekten av å eliminere henholdsvis spredningsparameteren f og δ fra EXAFS-likningen. Testen er utført for en 80-atomig Au-struktur. Blå linje korresponderer til den opprinnlige EXAFS-likningen, rød linje svarer til $\delta = 0$, og grønn linje til $f = 1$. I dette tilfellet har eliminering av δ i EXAFS-likningen størst innvirkning på FT-plottets form.

5.2 Fouriertransformerte EXAFS-kurver for bimetalliske AuCu80-strukturer

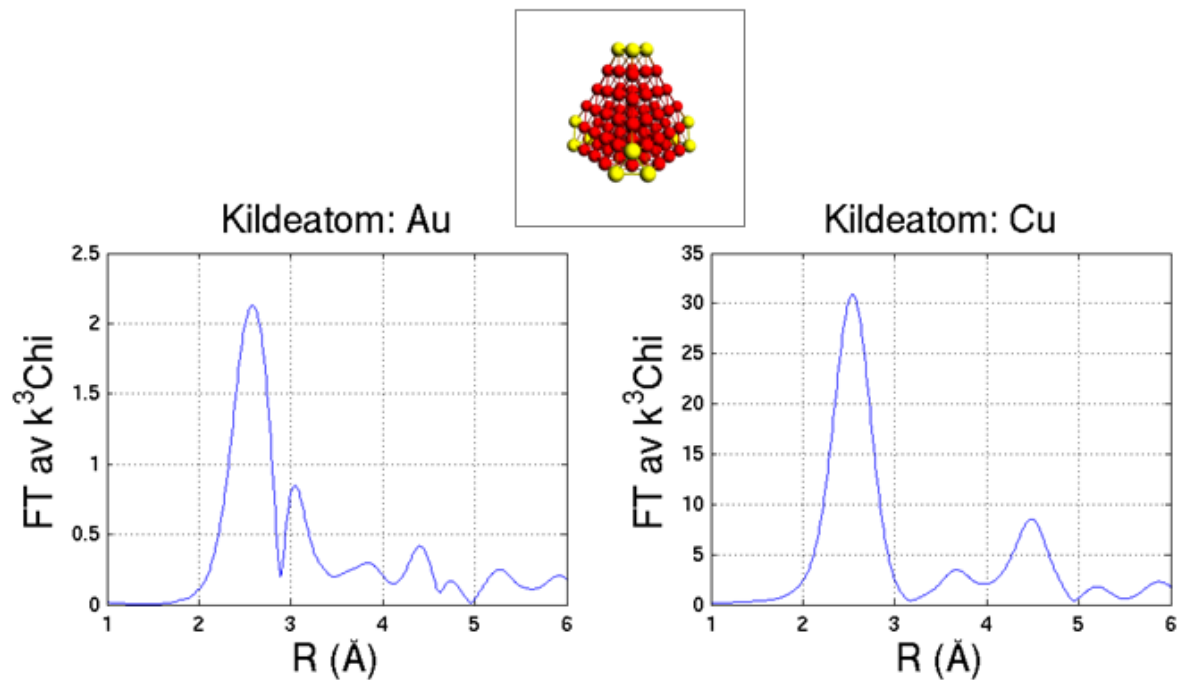
I alt ble 9 DFT-modellerte AuCu80-partikler gjenstand for EXAFS-analyse. Beregning av χ ble gjort separat for hvert element. De to resulterende FT-kurver viser dermed de lokale omgivelsene i partikkelen sett både fra Au og Cu sin side. Strukturene som er inkludert i dette kapittelet ble valgt fordi de representerer ulike partikkelfamilier og forholdstall mellom gull og kobberatomer, men med konstant atomtall. Figurene er presentert i stigende rekkefølge etter andel gull i den korresponderende partikkel.

Fig. 17 viser en partikkel med en 10-atomig Au-kjerne og en Cu-overflate av 70-atomer. Det støkiometriske forholdstallet mellom kobber og gull er følgelig 7 : 1. Partikkelen har symmetri som et tetraeder.



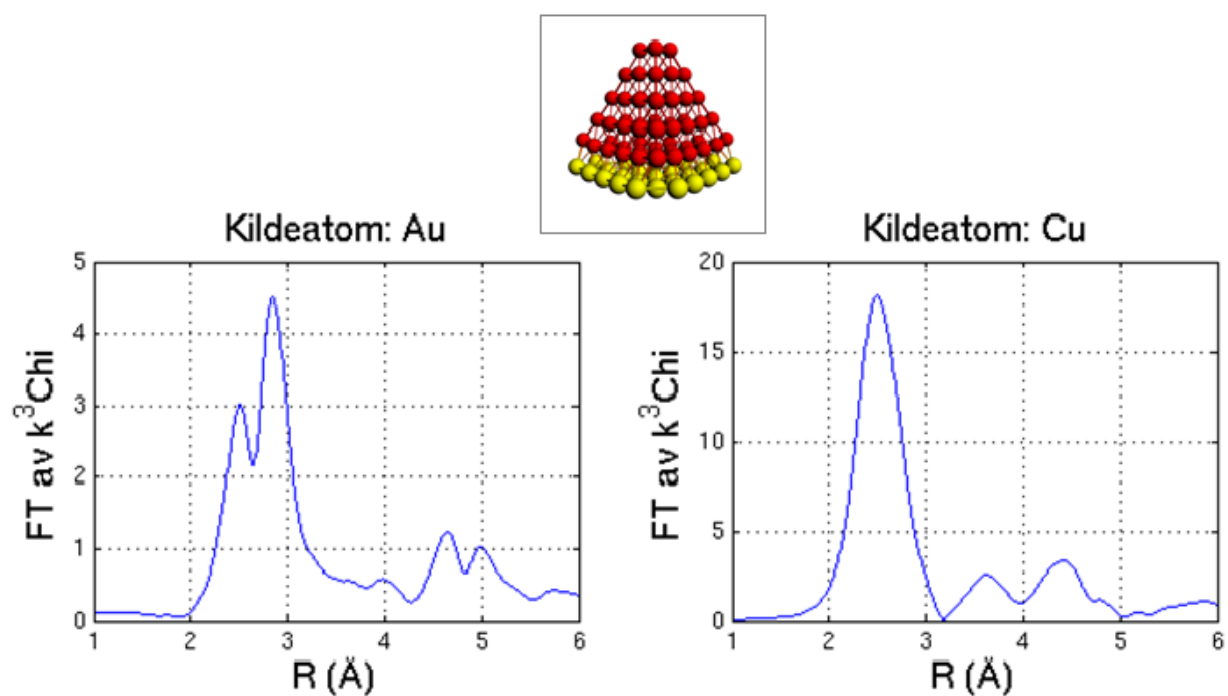
Figur 17: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{10}\text{Cu}_{70}$. Familie: kjerne-skall partikkel med Au-kjerne. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Neste figur, 18, viser en nanopartikkel med 3 gullatomer symmetrisk plassert i hvert hjørne. Resten av partikkelen består av kobber. Symmetrien til partikkelen er uendret i forhold til den monometalliske partikkel. Forholdet $N_{\text{Cu}}:N_{\text{Au}}$ er i dette tilfellet $17 : 3 \approx 5.67$.



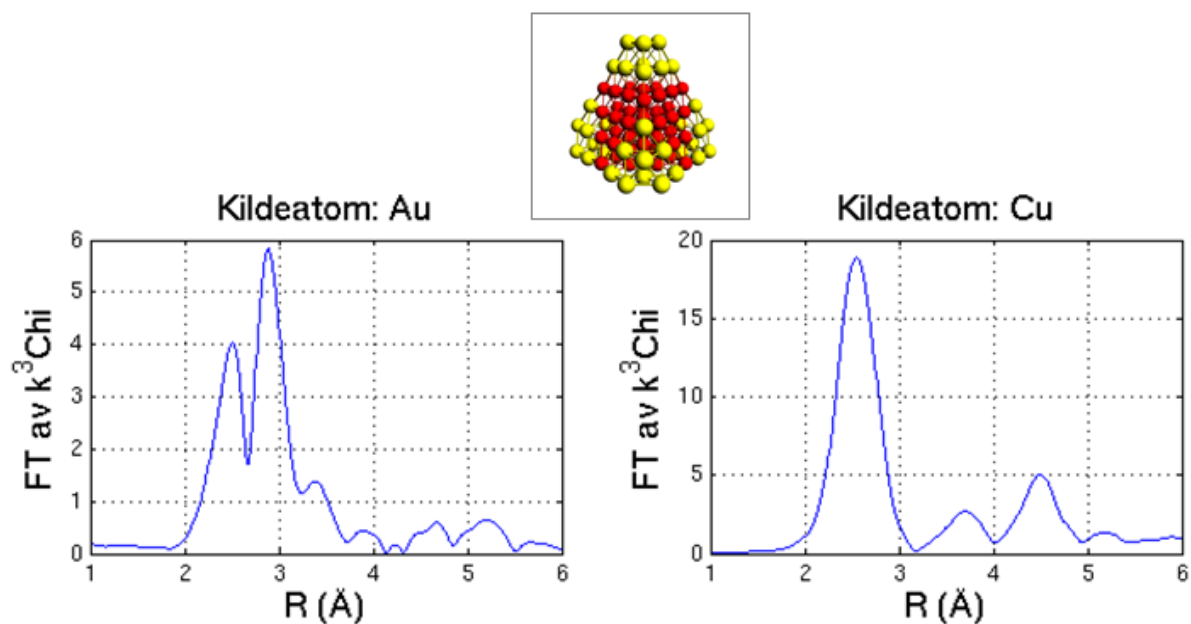
Figur 18: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{12}\text{Cu}_{68}$. Familie: segregert partikkel. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Nanopartikkelen i Fig. 19 tilhører familien av segregerte partikler. Her består baseflaten i den pyramidiske strukturen av 25 gullatomer, mens resten av partikkelen er av kobber. Forholdet mellom Cu og Au er $11 : 5 = 2.2$.



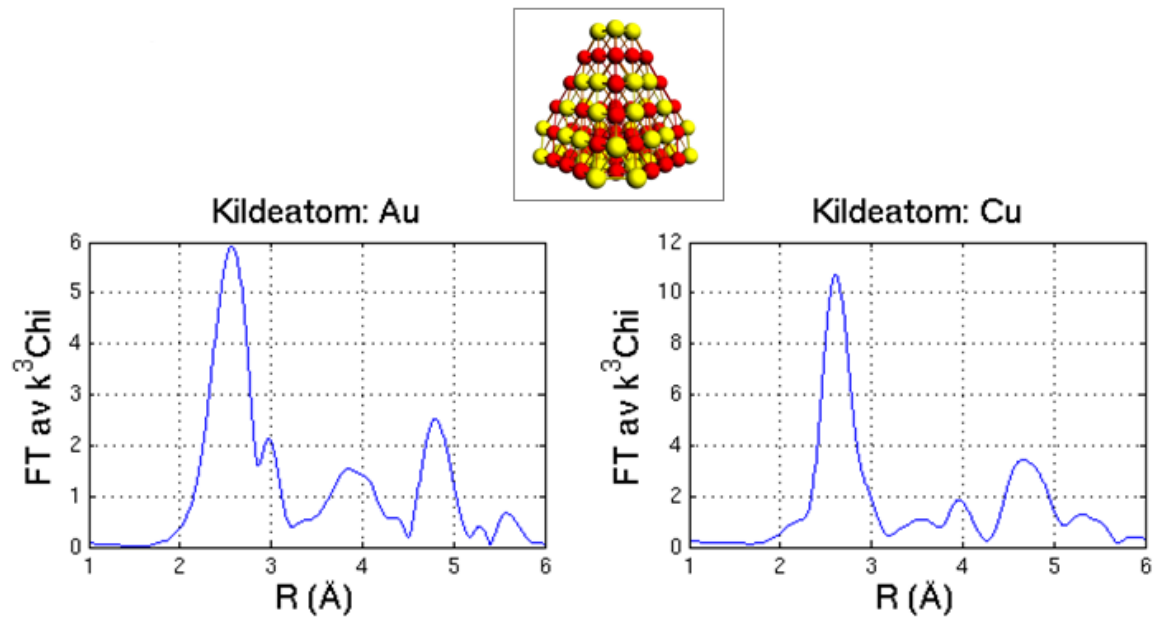
Figur 19: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{25}\text{Cu}_{55}$. Familie: segregert partikkel. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Fig. 20 viser resultater for en segregert partikkel med 9 gullatomer plassert i hvert hjørne slik at tetraedisk symmetri er bevart i forhold til monometallisk partikkel. Forholdet mellom antall elementer av hvert slag er $11 : 9 \approx 1.22$.



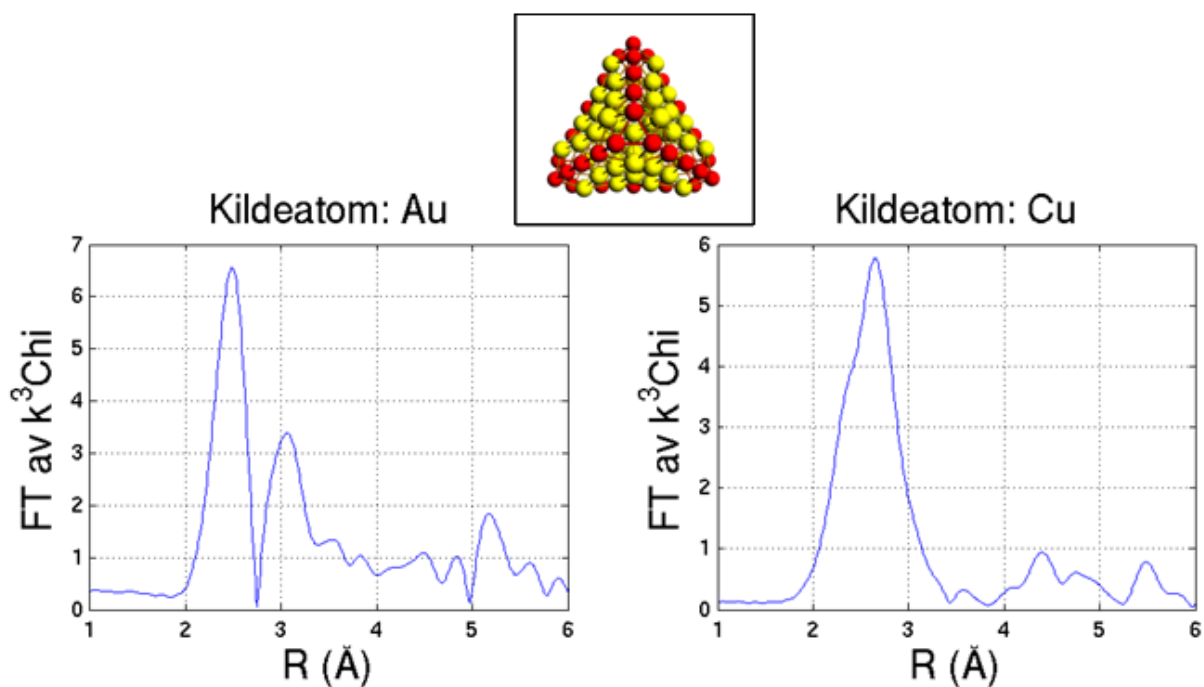
Figur 20: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{36}\text{Cu}_{44}(1)$. Familie: segregert partikkel med kobberkjerne. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Fig. 21, viser en partikkel med likt antall kobber- og gullatomer som $\text{Au}_{36}\text{Cu}_{44}(1)$ i Fig. 20. Denne strukturen tilhører en hybridfamilie, med rent kobber i den tetraediske kjernen og spredte gullatomer på overflaten. Støkiometrisk forholdstall er $11 : 9 \approx 1.22$, og partikkelen utøver tetraedrisk symmetri.



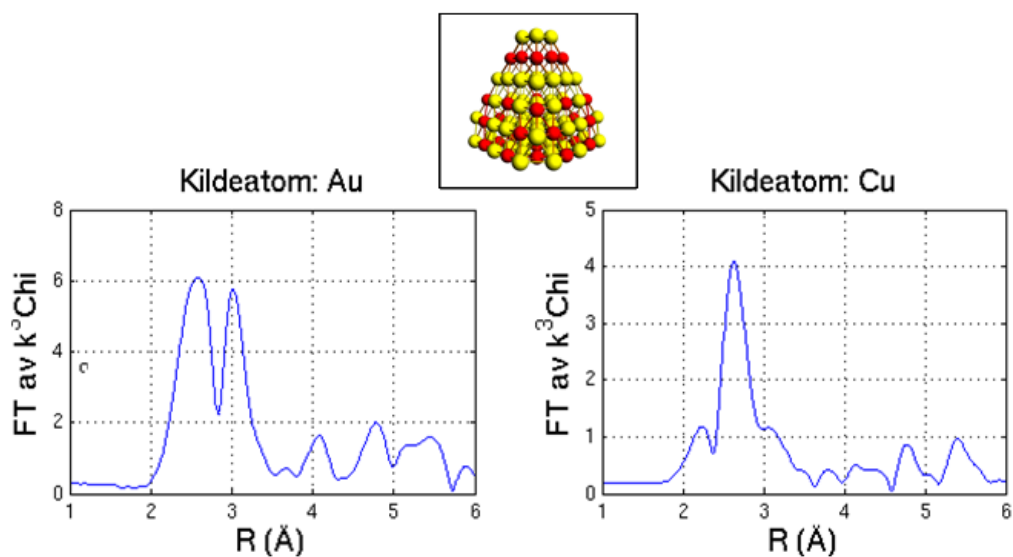
Figur 21: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{36}\text{Cu}_{44}(2)$. Familie: partikkel med systematisk spredning av atomer rundt en kobberkjerner. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Videre følger en spesiell partikkel med monometalliske kanter bestående av 30 Cu-atomer, og ellers gullatomer, i Fig. 22. Strukturen utøver tetraedrisk symmetri og støkiometrisk forholdstall mellom Cu og Au er $5 : 3 = 0.6$.



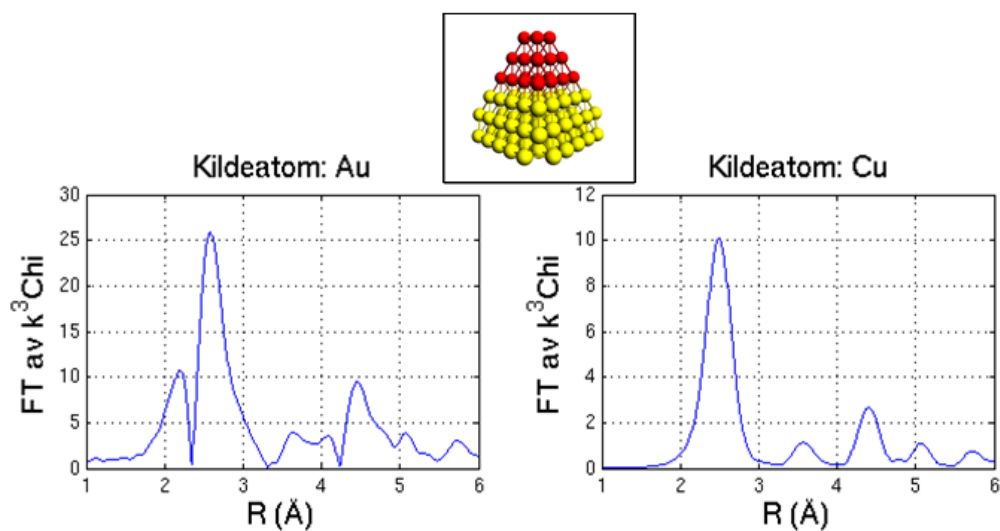
Figur 22: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{30}$. Spesiell familie: gull-partikkel med sidekanter av kobber. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Partikkelen som presenteres i Fig. 23 tilhører en hybridfamilie, med ren gullkjerne og 28 kobberatomer spredt på overflaten. Partikkelen har tetraedrisk symmetri, og $N_{\text{Cu}} : N_{\text{Au}} = 7 : 13 \approx 0.54$.



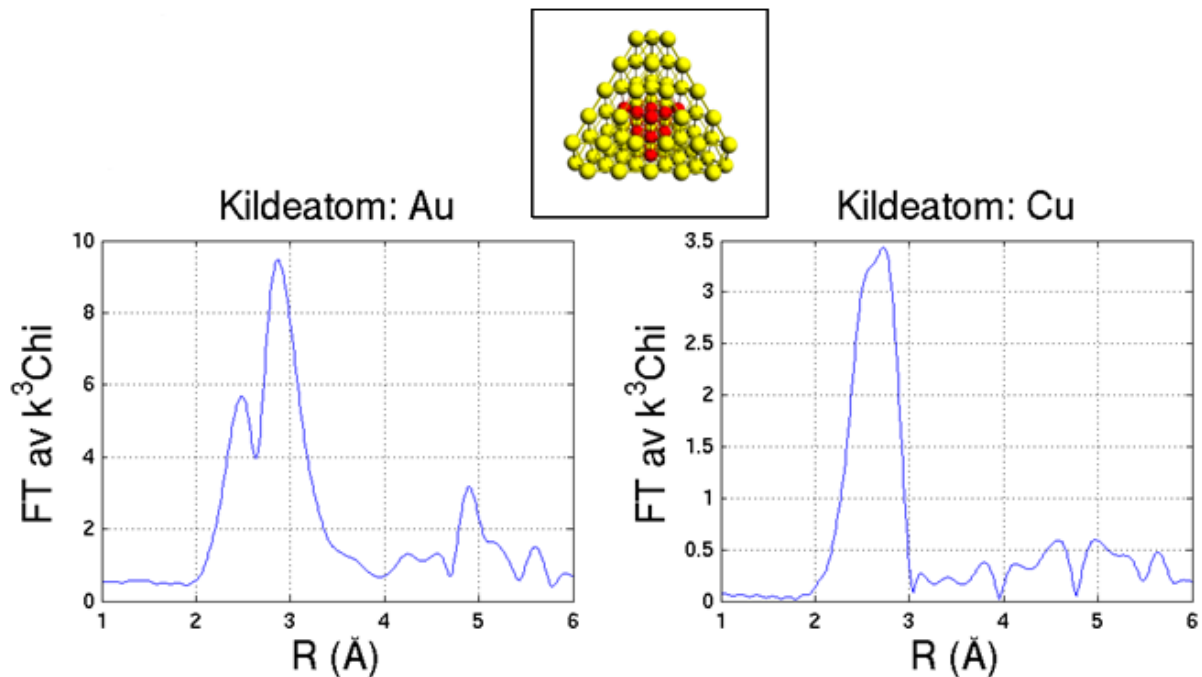
Figur 23: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{52}\text{Cu}_{28}$. Familie: Hybridpartikkel med kjerne av gull og spredte atomer på overflaten. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Partikkelen som presenteres i Fig. 24 tilhører segregerte partikkeltyper. Strukturen består av 3 lag med Au-atomer, totalt 61, og 3 lag med Cu-atomer, totalt 19. Støkiometrisk forholdstall mellom elementene er $19 : 61 \approx 0.31$.



Figur 24: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av $\text{Au}_{61}\text{Cu}_{19}$. Familie: segregert partikkel. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

Den siste partikkelen som presenteres i dette kapittelet er vist i Fig. 25 og er en spesiell kjerne-skall-type hvor kjernen er invertert i forhold til den overordnede partikkelformen. I kjernen befinner det seg 10 Cu-atomer. Partikkelen utøver tetraedrisk symmetri og har støkiometrisk forholdstall $1 : 7 \approx 0.14$.



Figur 25: Fouriertransformert k^3 -vektet χ -kurve av Au₇₀Cu₁₀. Familie: kjerne-skall med kobber i midten. Formen på kobberkjernen er invertert i forhold til formen på den overordnede partikkel. Generell informasjon om FT av $k^3\chi$ er gitt i figurteksten i 8.

5.3 Koordinasjonstall og bindingslengder

I dette kapitlet presenteres de gjennomsnittlige bindingslengdene og koordinasjonstall for både tvilling-par og blandede par av atomer, i alt 4 mulige kombinasjoner for Au og Cu. Det er ingen forskjell på en Au-Cu-binding og en Cu-Au-binding annet enn i navnet. Først presenteres resultater for de 80-atomige partiklene som er framlagt i kapittel 6.1 og 6.2.

5.3.1 Teatradiske AuCu80-strukturer

Tabell 2 er en oversikt over bindingslengder og koordinasjonstall for de hittil omtalte AuCu80-partiklene. Beregningen er gjort i Matlab med et program tar inn koordinater og tilhørende element til den simulerte partikkelen av interesse.

Konfigurasjon	Bindingslengder (Å)			Koordinasjonstall			
	Cu-Cu	Au-Cu/Cu-Au	Au-Au	Cu-Cu	Cu-Au	Au-Au	Au-Cu
Cu ₈₀	2.59	-	-	8.10	0	0	0
Au ₁₀ Cu ₇₀	2.63	2.72	2.87	6.51	1.03	4.80	7.20
Au ₁₂ Cu ₆₈	2.60	2.65	2.91	8.12	0.53	2	3
Au ₂₅ Cu ₅₅	2.60	2.76	2.84	7.53	1.09	4.56	2.40
Au ₃₆ Cu ₄₄ (1)	2.63	2.70	2.89	7.64	1.64	4.67	2
Au ₃₆ Cu ₄₄ (2)	2.71	2.72	2.8284	4.36	4.09	2.67	5
Au ₅₀ Cu ₃₀	2.66	2.75	2.93	2.40	3.60	7.20	2.16
Au ₅₂ Cu ₂₈	2.78	2.72	2.9013	2.57	5.14	5.54	2.77
Au ₆₁ Cu ₁₉	2.60	2.74	2.91	6	1.58	7.77	0.49
Au ₇₀ Cu ₁₀	2.69	2.85	2.88	4.80	6	6.86	0.86
Au ₈₀	-	-	2.91	0	0	8.10	0

Tabell 2: Oversikt over bindingslengder og koordinasjonstall for 11 DFT-modellerte nanopartikler av gull og kobber. Startgeometriene for partiklene er identiske tetraedre med 80 atomer. Partiklene er sortert etter bestanddel gull, i økende grad fra øverst til nederst. Eksperimentelle referanser for monometalliske bindingslengder er $R_{\text{Cu-Cu}} = 2.52\text{-}2.54$ Å og $R_{\text{Au-Au}} = 2.88$ Å [10].

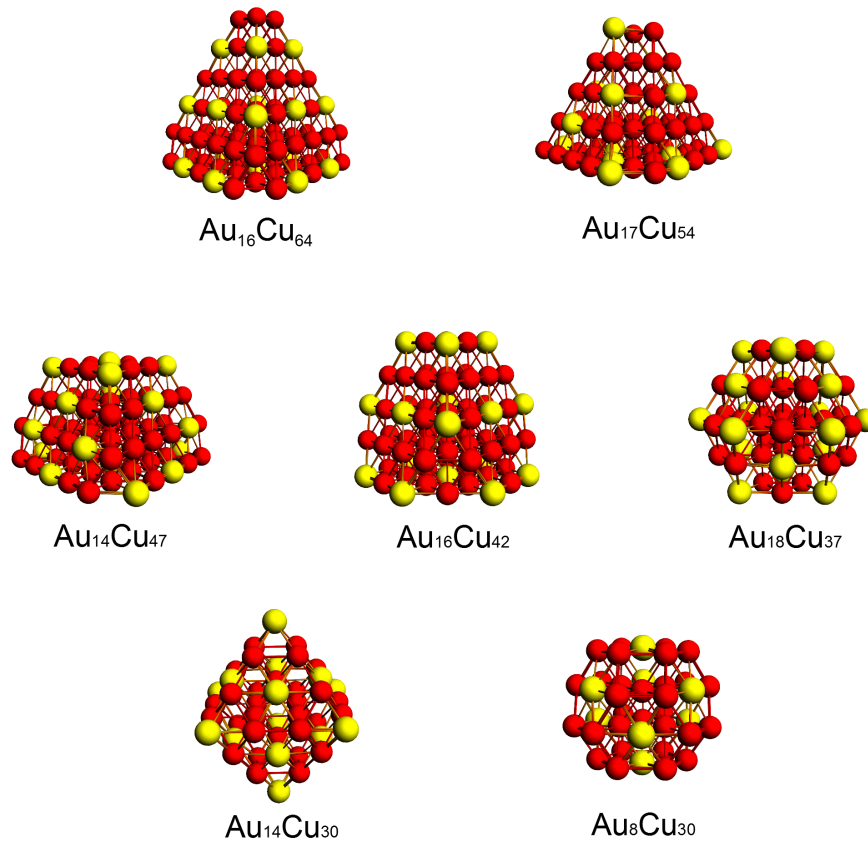
5.3.2 Utvalg av AuCu-partikler med 38 til 80 atomer

Partiklene som presenteres i Tabell 3 og i Fig. 26 er DFT-modellerte strukturer med atomantall mellom og inkludert 38 og 80. Disse 7 strukturene ble valgt for å undersøke hvordan koordinasjonstallene i en bimetallisk partikkel påvirkes av størrelse og geometri. Partiklenes startgeometrier er subpartikler av det 80-atomige tetraederet som ligger til grunn for alle simulerte partikler i kapittel 6.1 og 6.2, med unntak av $\text{Au}_{18}\text{Cu}_{37}$. Sistnevnte er en 55-atomig struktur hvis startgeometri ble skåret ut av en større flatesentrert kubisk (fcc)-partikkel generert i ADF. Tilordning av posisjoner til henholdsvis kobber- og gullatomer i startgeometriene ble gjort under krav om kobberkjerne og maksimal spredning av Au-atomer. Denne føringen ble brukt for best mulig tilpasning av eksperimentelle observasjoner [10]. Tabell 3 inneholder koordinasjonstall og bindingslengder for de 7 simulerte partiklene.

Konfigurasjon	N	Bindingslengde (Å)		Koordinasjonstall			
		Cu-Cu	Cu-Au/Au-Cu	Cu-Cu	Cu-Au	Au-Au	Au-Cu
$\text{Au}_{16}\text{Cu}_{64}$	80	2.6329	2.6603	6.75	1.69	0	6.75
$\text{Au}_{17}\text{Cu}_{54}$	71	2.6358	2.6832	6.11	2.22	0	7.06
$\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$	61	2.6265	2.6666	6.34	1.87	0	6.29
$\text{Au}_{16}\text{Cu}_{42}$	58	2.6450	2.6408	6.92	1.85	0	6
$\text{Au}_{18}\text{Cu}_{37}$	55	2.6386	2.6888	5.84	2.92	0	6
$\text{Au}_{14}\text{Cu}_{30}$	44	2.6523	2.6799	4.80	3.2	0	6.86
$\text{Au}_8\text{Cu}_{30}$	38	2.6195	2.6890	4.80	2.4	0	9

Tabell 3: Oversikt over bindingslengder og koordinasjonstall for 7 DFT-modellerte nanopartikler av gull og kobber. Startgeometriene til atomene er forskjellige utsnitt av et tetraedon med 80 atomer, med unntak av $\text{Au}_{18}\text{Cu}_{37}$. Partiklene er sortert etter atom-antall, N . Startgeometriene er preparert under føringene om Au-Au-koordinasjonstall lik 0, og ren kobberkjerne, for best mulig overensstemmelse med eksperimentelle data [10]. Eksperimentelle referanser for monometalliske bindingslengder er $R_{\text{Cu-Cu}} = 2.52\text{-}2.54$ Å og $R_{\text{Au-Au}} = 2.88$ Å [10].

Fig. 26 viser de samme DFT-modellerte partiklene som i 3, slik de ser ut i ADF.



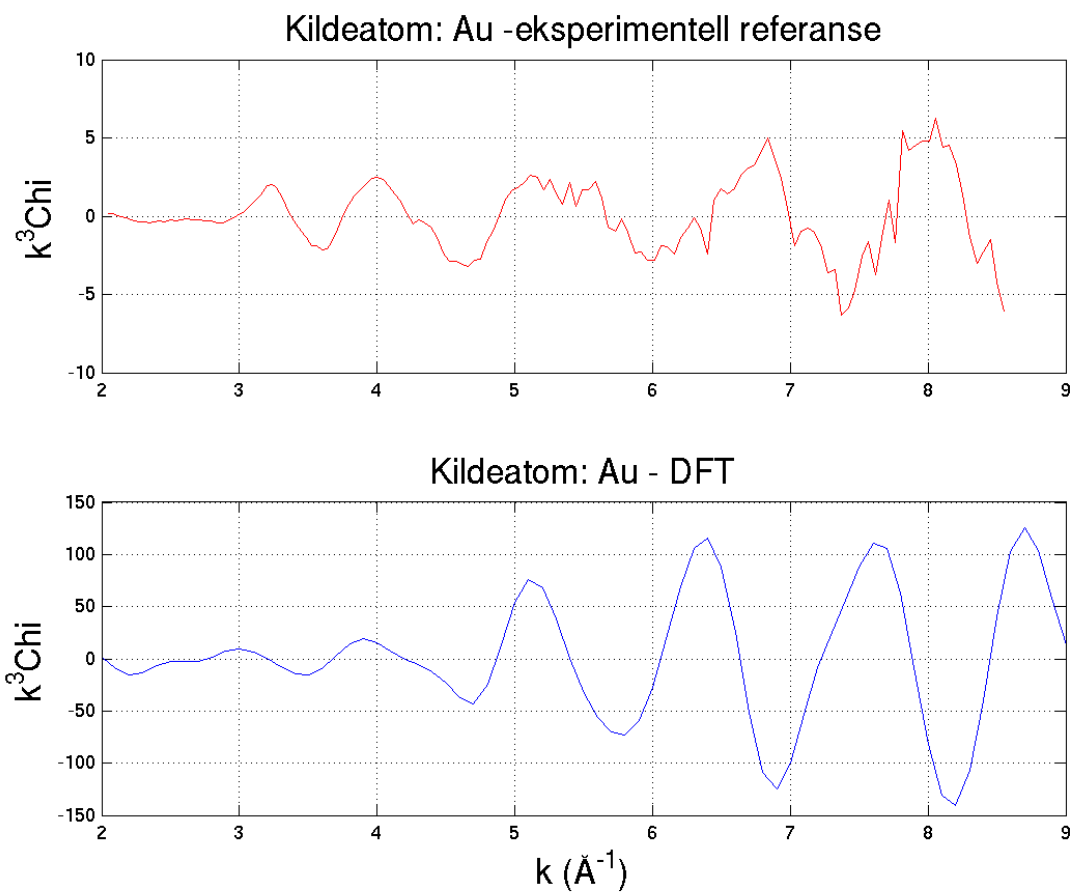
Figur 26: Illustrasjon av de 7 mindre AuCu-partikler som beskrives i tabell 3. Startgeometriene til partiklene ble utformet ved å bruke det 80-atomige tetraederet som er studert i [9] som basis, for å konstruere mindre partikler. For $\text{Au}_{16}\text{Cu}_{64}$ er basisen brukt som startgeometri. $\text{Au}_{17}\text{Cu}_{54}$ er skåret ut fra ved å fjerne 4 sidekanter fra basisen, under føringen å beholde én grunnflate. Videre er $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ er lagd ved å skjære av et 9-atomig hjørne fra basisen. Neste struktur, $\text{Au}_{16}\text{Cu}_{42}$ ble til ved å fjerne de 4 tre-atomige hjørnene til basisen, til sammen 12 atomer. $\text{Au}_{16}\text{Cu}_{42}$ er lagd ved å fjerne de 9-atomige hjørnene til basisen, til sammen 36 atomer. $\text{Au}_8\text{Cu}_{30}$ er en subpartikkel av startgeometrien til $\text{Au}_{17}\text{Cu}_{54}$ og oppstod ved å fjerne grunnflate og hjørner fra denne, til sammen 33 atomer. Strukturen som skiller seg ut konstruksjonsmessig er $\text{Au}_{18}\text{Cu}_{37}$, som er formet ved å skjære ut et kubeoktaheder, med to atomskall rundt et sentralatom, fra en større struktur generert i ADF.

5.4 EXAFS-kurver for teoretisk og eksperimentell nanostruktur

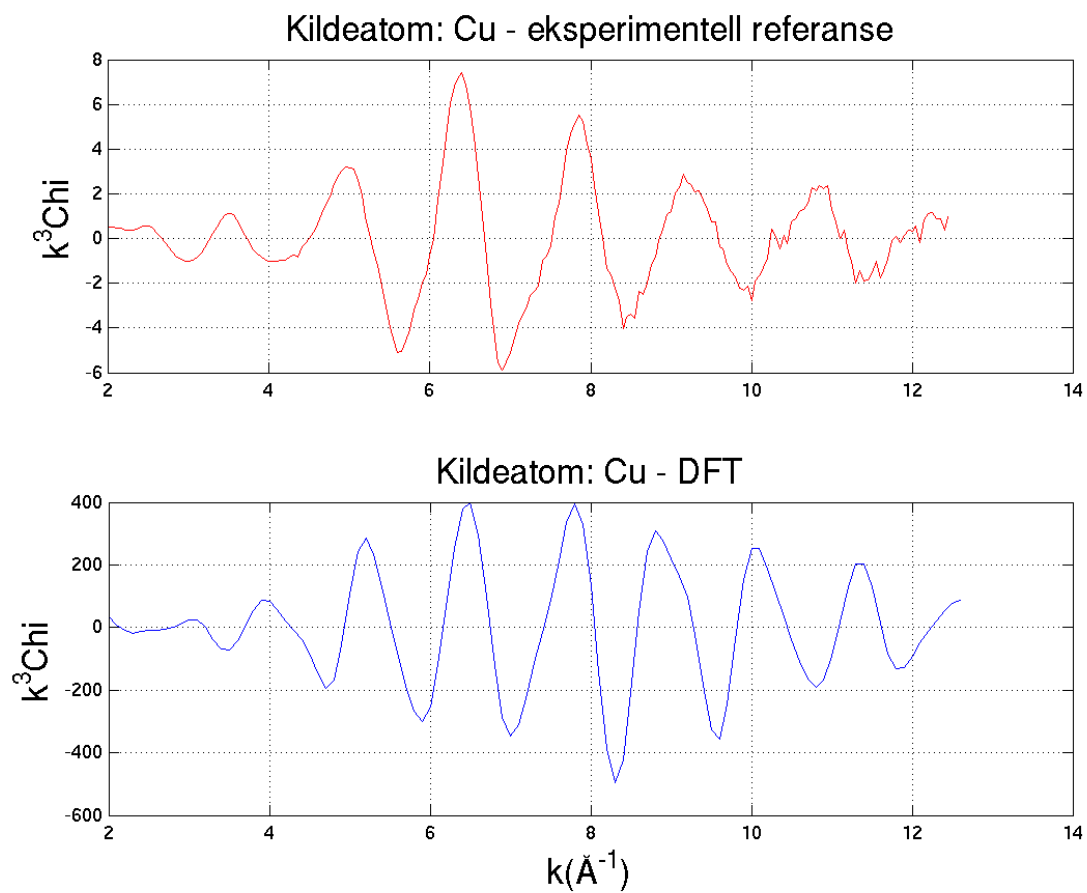
I dette kapitlet presenteres eksperimentelle $k^3\chi$ -plott for begge kildeatom, Cu og Au. Sammen med disse vises $k^3\chi$ -plott av $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -partikkelen som omtales i Kap. 5.3.2. Det støkiometriske forholdstallet mellom kobber og gull er i denne strukturen $14 : 47 \approx 0.30$. Av partiklene omtalt i Kap. 5.3.2 er dette den DFT-modellerte partikkelen som gir best overensstemmelse med de eksperimentelle $k^3\chi$ -plott. I dette kapitlet fokuseres det derfor utelukkende på denne strukturen. En illustrasjon av $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ er innfelt i de figurene som følger.

De eksperimentelle plottene er EXAFS-rådata, og dermed ikke tilpasset teoretiske modeller. Fig. 27 viser eksperimentell $k^3\chi$ for metallisk kobber og fungerer som referanse for bimetalliske EXAFS-plott [10]. I tillegg vises $k^3\chi$ -kurven til $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$. Neste illustrasjon, Fig. 28, viser tilsvarende den eksperimentelle Au-referansen, foruten $k^3\chi$ -plottet til $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$.

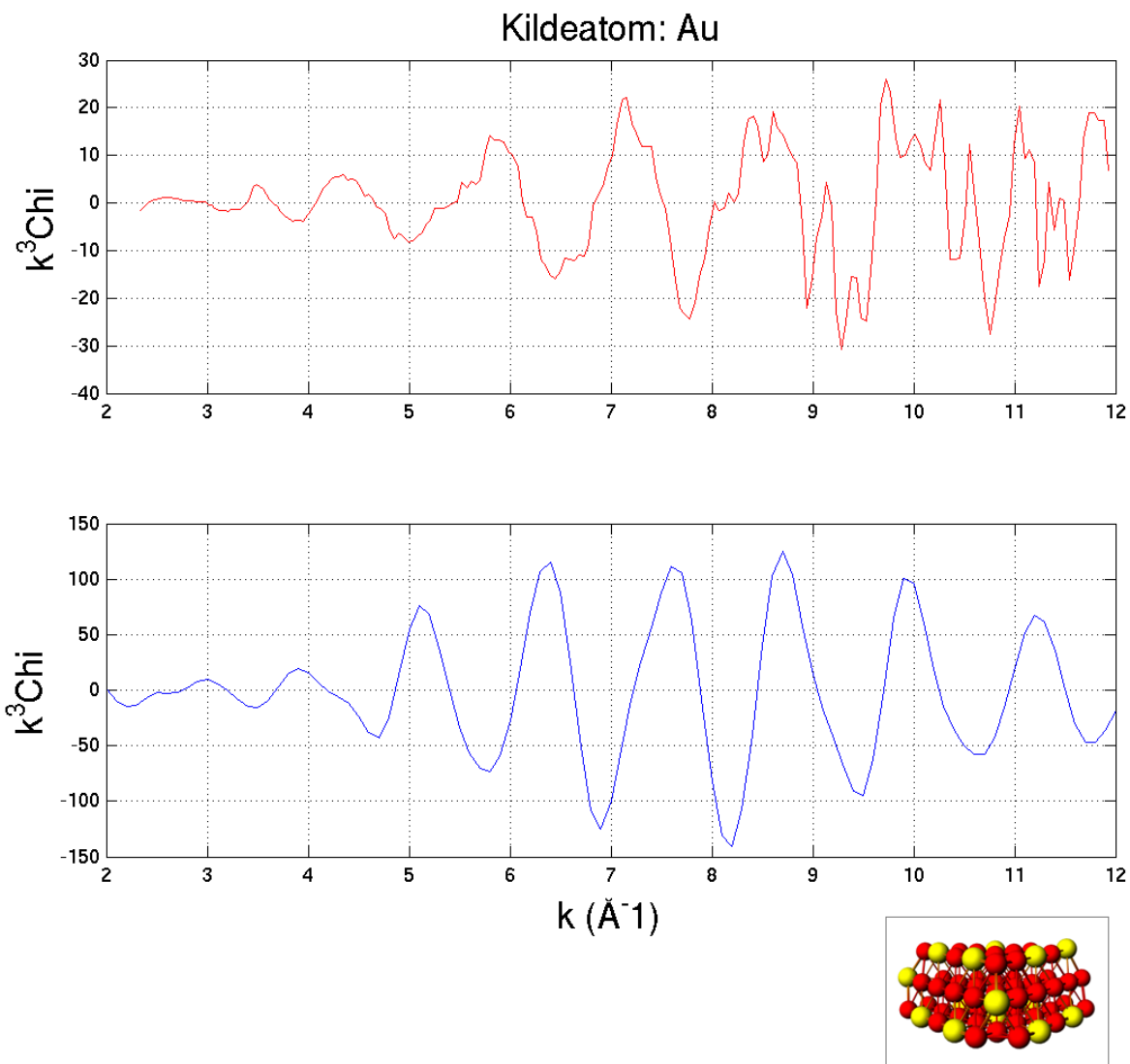
De to neste figurene viser $k^3\chi$ -kurver målt for de eksperimentelle AuCu-nanopartiklene. Fig. 29 viser eksperimentelle EXAFS-bidragene fra omkringliggende naboatomer sett fra Au-atomenes side, øverst, og de teoretisk beregnede EXAFS-signalene med Au- som kildeatom, nederst. Videre viser Fig. 30 tilsvarende data med Cu som kildeatom.



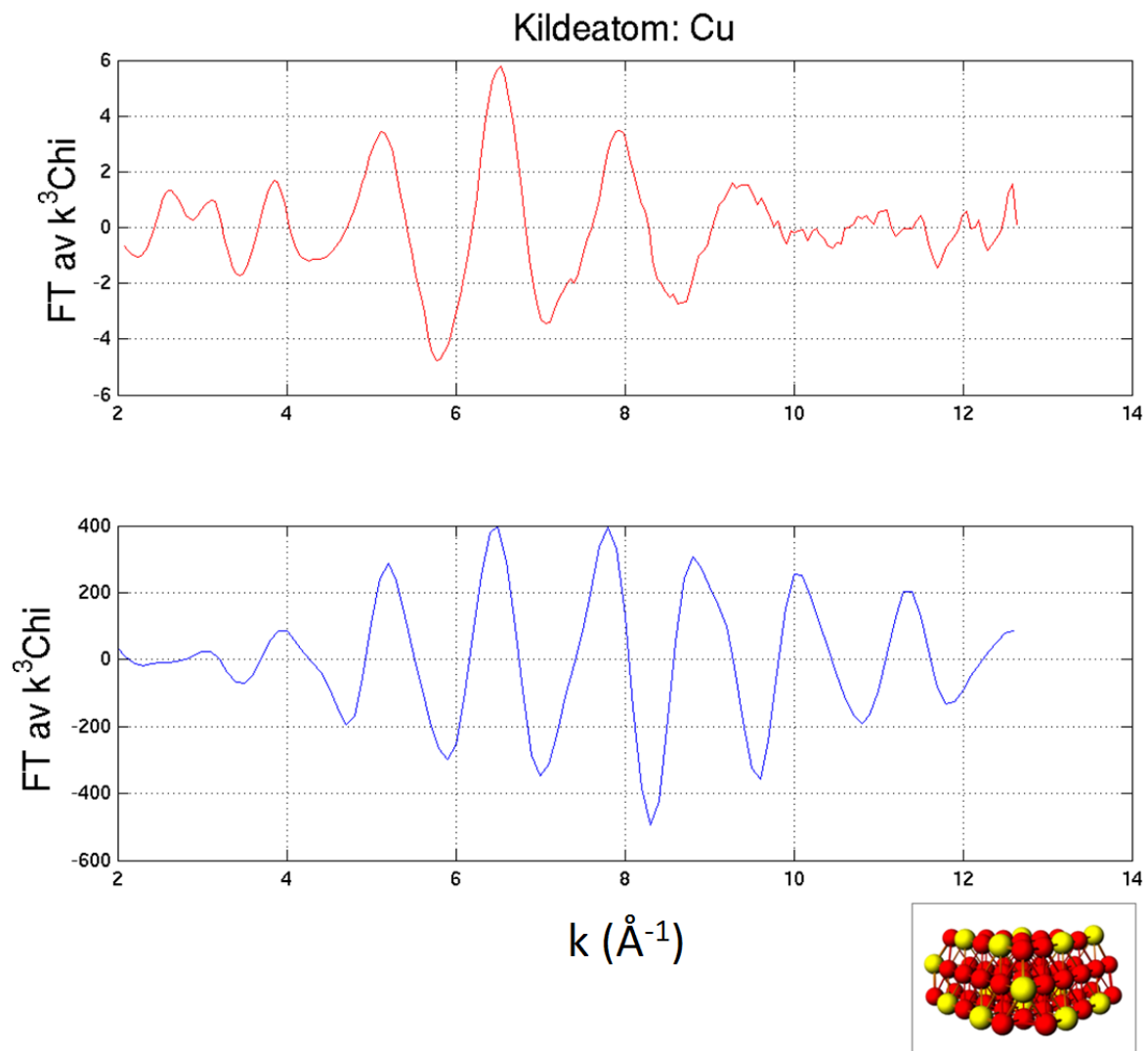
Figur 27: Sammenlikning mellom eksperimentell EXAFS-kurve for metallisk kobber [10], øverst, og EXAFS-kurven til en DFT-modellert $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -partikkel, nederst. Kildeatom er Cu. Den simulerte partikkelen er illustrert nederst til høyre.



Figur 28: Sammenlikning mellom eksperimentell EXAFS-kurve for metallisk gull [10], øverst, og EXAFS-kurven til en DFT-modellert $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -partikkel, nederst. Kildeatom er Cu. Den simulerte partikkelen er illustrert nederst til høyre.



Figur 29: Sammenlikning mellom eksperimentell EXAFS-kurve for kjemisk framstilt nanopartikkel [10], øverst, og EXAFS-kurven til den DFT-modellerte $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -partikkel, nederst. Kildeatom er Au. Den simulerte partikkelen er illustrert nederst til høyre.



Figur 30: Sammenlikning mellom eksperimentell EXAFS-kurve for kjemisk framstilt nanopartikkel [10], øverst, og EXAFS-kurven til den DFT-modellerte $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -partikkel, nederst. Kildeatom er Cu. Den simulerte partikkelen er illustrert nederst til høyre.

6 Diskusjon

Diskusjonskapittelet er inndelt i 5 delkapitler. I de 4 første behandles de korresponderende underkapitler i resultatdelen (Kap. 5) hver for seg. I det siste delkapittelet diskuteres feilkilder i oppgaven.

6.1 Analyse av monometalliske EXAFS-kurver

Fig. 13 av Cu_{80} -partikkelens FT-plott viser et tydelig maksimum i det nærliggende området rundt den gjennomsnittlige bindingslengden på 2.59 Å. Til forskjell framviser FT-plottet for gull i Figur 14 et splittet maksima mellom 2.5 Å og 2.9 Å. Årsaken til dette ble undersøkt ved å generere EXAFS-plott for 3 geometrisk identiske strukturer av Cu, Ag og Au. Den eneste forskjellen i beregningen av χ for disse, er at spredningsparametrene som inngår er unike for det spesifikke element [19]. Figur 15 viser at årsaken til det todeltede hovedsignalet i FT-plottet for Au_{80} ligger i spredningsparametrene og er uavhengig av andre geometriske egenskaper ved partikkelen. Figur 16 viser hvordan EXAFS-kurven for Au-strukturen endrer seg ved å eliminere spredningsparametrene fra EXAFS-likningen. Størst effekt fås ved å sette $\delta = 0$, slik at doppelthumpen i FT-plottet reduserer seg til en enkel topp. Utifra denne diskusjonen gjør Au-strukturparametrene det vanskelig å ekstrahere gjennomsnittlige bindingslengder utifra EXAFS-kurver for dette elementet.

6.2 Kvalitativ analyse av FT-spektrum for AuCu80-partikler

I dette delkapittelet drøftes resultatene som er presentert i Kap. 5.2. Spesielt diskuteres det om det er mulig å identifisere en bimetallisk partikkel kun ved hjelp av partikkelens FT- $k^3\chi$ -plott. Først diskuteres plottene med Au som kildeatom, dernest plottene med Cu som kildeatom. Til slutt følger en kort oppsummering av funn.

6.2.1 Gull som kildeatom

Samtlige FT-plott for AuCu80-partikler med gull som kildeatom framviser en splittelse i hovedmaksima. Ved å bruke klassifiseringene av partiklene observerer vi en sammenheng mellom FT-plott og partikkelfamile. For segregerte partikler (Fig. 18, 19, 20, 24) observeres liknende trekk som for Au80-

strukturen. Også $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{10}$ (Fig: 25), som er en hybrid mellom segregert- og kjerne-skall-partikkel, gjenspeiler disse trekkene. Dette skyldes trolig at gullatomene i disse partiklene befinner seg i omgivelser med mange andre gull-atomer. $\text{Au}_{12}\text{Cu}_{68}$ (Fig. 18), som også er en segregert partikkel faller imidlertid utenfor, da denne har et FT-plott som minner mer om FT-plottet for rent kobber, med et ekstra maksimum rundt $R = 3.1 \text{ \AA}$. Dette må sees i sammenheng med at partikkelen stort sett består av kobber, og at gullatomene er plassert på en slik måte at de befinner seg i nærheten av mange kobberatomer.

Partiklene i spredningsfamilien er derimot rimelig ulike, da $\text{Au}_{36}\text{Cu}_{44}(2)$ (Fig. 21) har kobberkjerne og $\text{Au}_{52}\text{Cu}_{28}$ (Fig. 23) har kjerne av gull. $\text{Au}_{36}\text{Cu}_{44}(2)$ viser trekk som minner mest om kobberomgivelser, mens $\text{Au}_{52}\text{Cu}_{28}$ viser tegn på bimetalliske omgivelser. Det siste tilfellet er interessant fordi de to toppene i FT-spektrumet gir en grov gjenspeiling av de målte bindingslengder for Au-Au og Au-Cu på henholdsvis 2.72 \AA og 2.90 \AA . Plott av denne typen kan trolig brukes som indikator på bimetallisk struktur. Det vil i senere studier være interessant å se om liknende partikler, med Au-kjerne og spredte Cu-atomer på overflaten, vil reprodusere de samme trekkene i i 8-plottet av EXAFSen.

Kjerne-skall-typen viser ingen spesielle trekk annet enn at det for det meste er kobberatomene som bidrar til FT-spektrumet. $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{30}$ -hybriden (Fig. 22), også denne med kjerne av gull, viser trekk på bimetalliske omgivelser, i likhet med $\text{Au}_{52}\text{Cu}_{28}$.

6.2.2 Kobber som kildeatom

FT-plottene med Cu som kildatom skiller seg vesentlig fra plottene med Au som kildeatom, med unntak fra $\text{Au}_{52}\text{Cu}_{28}$, i at hovedmaksimaet ikke er splittet. For segregerte partikkeltyper gir dette mening, da Cu her stort sett befinner seg i omgivelser med overvekt av andre Cu-atomer. For disse figurene antar FT-plottene omtrent samme form som for ren kobberpartikkel. Ut fra denne observasjonen vil det være vanskelig å påvise bimetalliske AuCu-partikler sett fra Cu som kildeatom, dersom partiklene tilhører segregert familie.

$\text{Au}_{52}\text{Cu}_{28}$ (Fig. 23) er den eneste partikkelen som viser tydelig tegn på bimetallisk struktur sett fra kobberets side. Denne har en ekstra topp til venstre for hovedmaksimaet. Årsaken ligger trolig i Au sine spredningsparametre da denne toppen er plassert ved 2.2 \AA , noe som er langt unna målte

bindingslengder for partikkelen.

Et spørsmål som gjenstår er hvorfor ikke hybridstrukturene $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{30}$ og $\text{Au}_{70}\text{Cu}_{10}$ viser en splittelse i hovedmaksima, enda kobberatomene er utsatt for omgivelser med mange gull-atomer. FT-plottene er riktignok noe deformerte i forhold til ren kobberstruktur, men dette er ikke nok til å konkludere med at man har bimetallisk partikkel. Årsaken til dette problemet kan ligge i at Cu-atomene gir større bidrag til FT-plottet som en konsekvens av at kobber-kobber avstanden er kortere enn kobber-gull-avstanden. Dypere studier trengs for å finne eventuelle andre forklaringer.

6.2.3 Oppsummerende bemerkninger

Fig. 23 er den figuren som tydeligst viser tegn på bimetallisk partikkel. Figurene med Au som kildeatom er på sin side gjenstand for feiltolkning, da det er vanskeligere å være sikker på om splittelse av hovedmaksimum skyldes innblanding av kobberatomer, eller Au's spredningsparametre.

6.3 Diskusjon av bindingslengder og koordinasjonstall for strukturer med ren kobberkjerne

I dette avsnittet sammenliknes resultater som er nedfelt i Tabell 2 og 3 med de eksperimentelle funnene i Tabell 1. Funnene i Kap. 6.3.1 ligger til grunn for analysen i Kap. 6.3.2

6.3.1 Tetraedriske AuCu80-strukturer

Av Tabell 2 leser man at det ikke er noen direkte sammenheng mellom det støkiometriske forholdstallet $N_{\text{Cu}} : N_{\text{Au}}$ og partikkelens koordinasjonstall eller bindingslengder. Større innvirkning på disse har plasseringen av de respektive atomer innenfor partikkelens geometri, med andre ord partikkelens familietilhørighet.

En ting som er verdt å merke seg i 2 er at lave Cu-Au-koordinasjonstall, som er ønskelig i denne studien, leder til tilsvarende høye CuCu-tall for partikler av denne størrelse og form. Lave Au-Au-koordinasjonstall, som her er ønsket, leder tilsvarende til høye Au-Cu-koordinasjonstall. De etterspurte tallene er nedfelt i Tabell 1.

Partikkelen som gir klart størst overenstemmelse med eksperimentelle funn (Tabell 1) er $\text{Au}_{12}\text{Cu}_{68}$, dersom man ser bort fra Cu-Cu-koordinasjonstallet

som er altfor høyt. Koordinasjonstallene til denne er: Cu-Cu = 8.12, Cu-Au = 0.53, Au-Au = 2 og Au-Cu = 3. Bindingslengdene er: Cu-Cu = 2.60 Å, Au-Cu/Cu-Au = 2.65 Å og Au-Au = 2.91 Å. Herav ser man at en partikkel med lite gull i forhold til kobber ¹⁰, og hvor gullatomene er plassert på strukturens overflate, gir et rimelig startpunkt i søket etter aktuelle AuCu-kandidater med koordinasjonstall som i 1. Dette funnet har vært med på å legge føringer på designet av de mindre DFT-simulerte partiklene, som drøftes i neste avsnitt.

6.3.2 Partikler med atomantall mellom og inkludert 38 og 80 atomer

Partiklene i 3 ble konstruert under føringen om koordinasjonstall Au-Au = 0, og om ren kobberkjerne. Målet med å lage mindre og mindre partikler var å senke Cu-Cu-koordinasjonstallet, som typisk er stort for partikler med ren kobberkjerne. Av samme årsak ble partiklene konstruert med varierende geometrisk utseende. Partikkelen som gav best overensstemmelse med Tabell 1 var Au₁₄Cu₄₇. Koordinasjonstall for denne strukturen er følgende: Cu-Cu = 6.34, Cu-Au = 1.87, Au-Au = 0 og Au-Cu = 6.29. Det viser seg at Au-Cu-koordinasjonstallet er høyere enn det man skulle ønske, som en konsekvens av å senke Au-Au-koordinasjonstallet til et minimum. Cu-Cu-koordinasjonstallet er imidlertid redusert, i forhold til Au₁₂Cu₆₈ partikkelen, uten å presse Cu-Au-koordinasjonstallet alt for høyt opp. Bindingslengdene til Au₁₄Cu₄₇-strukturen er 2.63 Å for Cu-Cu og 2.67 Å for Cu-Au/Au-Cu, noe som er nærmere de eksperimentelle verdiene enn i Au₁₂Cu₆₈ sine bindingslengder. Summen av disse observasjonene gjør at Au₁₄Cu₄₇-partikkelen er denne studiens mest troverdige kandidat for de eksperimentelle nanopartikler.

Karakteristiske trekk ved denne partikkelen er at den har en flatpakket triangulær form, og at gullatomene er spredt maksimalt på overflaten rundt den flate kobberkjernen. Forholdstall mellom kobber og gullatomer er 3.36. Partikler med liknende karakteristika vil derfor danne et godt utgangspunkt for framtidige studier som tar sikte på å DFT-modellere AuCu-nanopartikler med geometriske egenskaper som i Tabell 1. I Kap. 6.4 sammenliknes Au₁₄Cu₄₇ ytterligere med de kjemisk framstilte partiklene, ved å analysere deres respektive $k^3\chi$ -kurver.

¹⁰Forholdet mellom N_{Cu} og N_{Au} er $17 : 3 \approx 5.67$ for Au₁₂Cu₆₈

6.4 Sammenlikning av $k^3\chi$ -plott for kjemisk framstilte AuCu-partikler og for den DFT-modellerte Au₁₄Cu₄₇-partikkelen

I dette kapittelet drøftes hvordan man kan identifisere bidrag fra gull i en bimetallisk partikkel ved å sammenlikne eksperimentelle og teoretiske EXAFS-kurver.

6.4.1 Au som kildeatom

I Fig. 27 ser man at forskjellene mellom $k^3\chi$ -plottene for monometallisk referanse og for den bimetallisk Au₁₄Cu₄₇-partikkel i er relativt store. Det er derfor vanskelig å si noe om hvordan Cu-bidrag gir seg til kjenne i Au₁₄Cu₄₇ sett fra kobber sin side. De to $k^3\chi$ -plottene i Fig. 29 viser imidlertid grove likhetstrekk i funksjonenes form. Spesielt for høye k -verdier faller χ -utslagene godt sammen. Dette tyder på at det finnes kobberpartikler i den eksperimentelle prøven og at disse er bimetalliske.

Det støyfulle signalet i de eksperimentelle plottene skyldes først og fremst høye temperaturer i den eksperimentelle prøven, og at man har bidrag fra en skare av nanopartikler med ulik størrelse og form [10].

6.4.2 Cu som kildeatom

Av Fig. 28, som viser $k^3\chi$ -kurven for den eksperimentelle Cu-referansen sammen med $k^3\chi$ -kurven til den DFT-modellerte Au₁₄Cu₄₇-partikkelen, kan man trekke noen interessante slutninger vedrørende verifisering av AuCu-nanopartikkel i prøven. De to plottene likner i stor grad for k -verdier frem til til 8 Å. Dette tyder på at det er kobber-naboatomene som bidrar mest til $k^3\chi$ -kurven for nevnte k -intervall.

Plottet for den bimetalliske partikkelen, i Fig. 30 skiller seg først og fremst fra kobberreferansen ved at den har et ekstra utslag i intervallet $9 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$. Denne er sentrert rundt 10 Å. Dette funnet kan brukes til å påvise bimetalliske AuCu-partikler eksperimentelt, da χ -bidrag fra gullatomer forventes å dukke opp i området $k \approx 10 \text{ \AA}^{-1}$ med kobber som kildeatom.

6.5 Feilanalyse

Den største begrensningen i sammenlikningen mellom eksperimentelle og teoretiske EXAFS-plott er at det teoretiske plottet er beregnet for en nanopartikkel, mens det teoretiske EXAFS-plottet inneholder bidrag fra en hærskare av ulike nanopartikler. Videre er de eksperimentelle partiklene utsatt for en temperatur på 350 °C ved EXAFS-måling, mens DFT-beregningene regner ut grunntilstandsenergi og korresponderende partikkelgeometri ved 0 K.

Valg av basissett og Frozen core i DFT-beregningen har mindre innflytelse på nøyaktigheten i sammenlikningen av teoretiske og eksperimentelle data, da usikkerhet i koordinasjonstall og bindingslengder som introduseres i denne sammenheng er langt mindre enn usikkerheten i de tilsvarende eksperimentelle målinger [10].

7 Fremtidig arbeid

Basissettet som er brukt i alle simuleringer i denne oppgaven er Double Zeta (DZ) mens Frozen core ble valgt å være Large. Ved å bruke et større basissett, som Triple Zeta med 2 polarisasjonsfunksjoner (TZ2P) eller Quadruple Zeta med 4 polarisasjonsfunksjoner (QZ4P), og en mindre Frozen core, vil AuCu-partiklene kunne DFT-modelleres med større nøyaktighet. Selv om maskinkraften ikke setter begrensninger for disse valgene, må man likevel gjøre en vurdering om den ekstra nøyaktigheten i beregningene er verdt forlengelsen av simuleringstid. Å øke presisjonen i DFT-beregningene er først og fremst interessant i teoretiske studier da usikkerheten som introduseres ved sammenlikning av eksperimentelle data, overskrider usikkerhet som skyldes valg av basissett og Frozen core.

Skulle man gått videre i letingen etter nanostruktur til de eksperimentelle AuCu-partiklene i denne studien, ville det vært naturlig å ta utgangspunkt i Au₁₄Cu₄₇. Ved å øke overflatearealet og dermed partikkelstørrelsen samtidig som tykkelsen bevares, vil man kunne plassere flere gullatomer på overflaten og fortsatt være innenfor den gjeldende føringen om lavt Au-Au-koordinasjonstall. Dette vil trolig føre til lavere Cu-Cu-koordinasjonstall. Man må imidlertid passe på at partikkelstørrelsen ikke blir for stor for porene i bærer-materialet til de eksperimentelle partiklene. Et annet utgangspunkt for nanopartiklenes startgeometri i videre studier drøftes i Appendix 1, men er ikke inkludert her da DFT-simuleringene for de angjeldende partiklene mis-

lyktes.

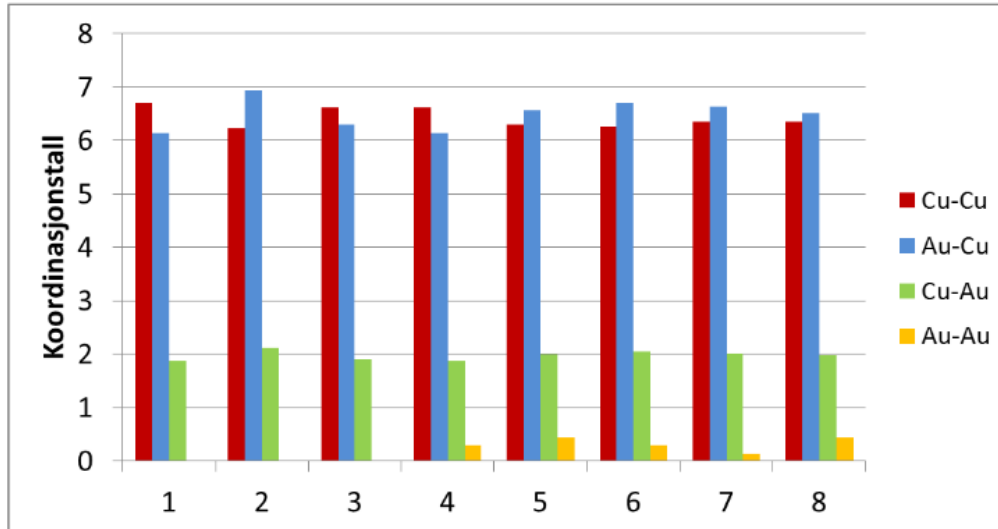
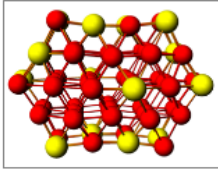
8 Konklusjon

En triangulær $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{47}$ -partikkel med 3 lag av atomer ble funnet å gi best overensstemmelse med eksperimentelle data. I denne partikkelen er gullatomene spredt maksimalt rundt en flat kjerne av kobber. Bimetalliske eksperimentelle partikler ble påvist ved samsvar mellom teoretiske og eksperimentelle $k^3\chi$ -plott. EXAFS-analyse av teoretiske og eksperimentelle $k^3\chi$ -plott og dens fouriertransformerte viser at bimetalliske AuCu-partikler lettest lar seg observere med kobber som kildeatom. Spesielt forventes bidrag fra gull rundt $k = 10$ for bimetalliske AuCu-partikler sett fra kobberets side. Det splittede maksima som introduseres av Au-spredningsparametrene gjør at bimetalliske partikler er vanskelige å verifisere med Au-som kildeatom.

Appendiks

Ikke-simulerte kandidater til eksperimentelle partikler

Her presenteres koordinasjonstall generert for 8 ikke-simulerte AuCu-partikler med lik geometrisk utforming, størrelse og støkiometrisk sammensetning. Forskjellen mellom dem er posisjoneringen av gullatomer rundt kjernen av kobber. Basisen for de 8 partiklene er en subpartikkel av en ferdigsimulert Cu_{80} -bipyramide som ble studert i [9]. Geometrien er lånt med tillatelse av Jon Andreas Støvneng. Partikkelen ble forsøkt simulert, men det lyktes ikke å geometrioptimere dem i ADF. Resultater for disse partiklene er likevel inkludert her fordi de gir gode samsvar med eksperimentelle data i Tabell 1. Fig. 31 viser koordinasjonstallene for de 8 partiklene, samt en illustrasjon av én av disse strukturene slik den ser ut i ADF.



Figur 31: Koordinasjonstall til 8 pute-liknende $\text{Au}_{14}\text{Cu}_{44}$ -partikler, bestående av 14 Au-atomer og 44 Cu-atomer. Partiklene har identisk geometri, men variasjon i Au-posisjonene. Geometriene er ikke DFT-simulerte. Plassering av henholdsvis gull- og kobber-atomer innad i strukturen er valgt for best mulig overensstemmelse med eksperimentelle koordinasjonstall og under kravet om kobberkjerne [10]. Eksperimentelle koordinasjonstall er: $\text{Cu-Cu} = 4.3 \pm 0.4$, $\text{Cu-Au} < 1$, $\text{Cu-Au} = 3.1 \pm 0.3$ og $\text{Au-Au} < 0.5$. En av disse partiklene er illustrert øverst til venstre.

Selv om man ikke har lykket i å simulere partiklene kan de likevel brukes som inspirasjon til å designe liknende partikler som lar seg simulere. Koordinasjonstall endres ikke under DFT-modellering med mindre strukturen deformeres fullstendig i prosessen. Derfor er det til en viss grad legitimt å betrakte partikler liknende dem i Fig. 31 som fornuftige startgeometrier i framtidige studier.

Referanser

- [1] J. H. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters," *Accounts of Chemical Research*, vol. 20, no. 4, pp. 134–139, 1987.
- [2] G. Meitzner, G. Via, F. Lytle, and J. Sinfelt, "Structure of bimetallic clusters. extended x-ray absorption fine structure (exafs) studies of ag-cu and au-cu clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 9, pp. 4793–4799, 1985. cited By (since 1996)26.
- [3] R. Ferrando, J. Jellinek, and R. Johnston, "Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles," *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 3, pp. 845–910, 2008. cited By (since 1996)754.
- [4] E. Cattaruzza, G. Battaglin, F. Gonella, R. Polloni, B. Scremin, G. Mattei, P. Mazzoldi, and C. Sada, "Au-cu nanoparticles in silica glass as composite material for photonic applications," *Applied Surface Science*, vol. 254, no. 4, pp. 1017–1021, 2007. cited By (since 1996)14.
- [5] J. C. Bauer, T. J. Toops, Y. Oyola, J. E. P. II, S. Dai, and S. H. Overbury, "Catalytic activity and thermal stability of au-cuo/sio2 catalysts for the low temperature oxidation of {CO} in the presence of propylene and {NO}," *Catalysis Today*, vol. 231, no. 0, pp. 15 – 21, 2014. Challenges for Catalytic Exhaust Aftertreatment.
- [6] C. Maurizio, G. Mattei, P. Mazzoldi, S. Padovani, E. Cattaruzza, F. Gonella, F. D'Acapito, and F. Zontone, "Deviation from the virtual crystal approximation in disordered au-cu alloy nanocrystals: Exafs and gixrd investigation," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 200, pp. 178–184, 2003. cited By (since 1996)14.
- [7] G. Via, J. Drake, K.F., G. Meitzner, F. Lytle, and J. Sinfelt, "Analysis of exafs data on bimetallic clusters," *Catalysis Letters*, vol. 5, no. 1, pp. 25–33, 1990.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 111 River Street, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 8. ed., 2005.
- [9] T. Kristiansen, J. Støvneng, M.-A. Einarsrud, D. Nicholson, and K. Mathisen, "There and back again: The unique nature of copper in

- ambient pressure dried-silica aerogels,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 38, pp. 20368–20379, 2012. cited By (since 1996)0.
- [10] T. Kristiansen and K. Mathisen, *Au-Cu-nanoalloys in hierarchical porous carriers (unpublished)*. Department of Chemistry: Norwegian University of Science and Technology, 2014.
- [11] M. C. H. W. Koch, *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. Printed in the Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 2. ed., 2001.
- [12] W. Y. R.G. Parr, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Printed in the United States of America: Oxford Science Publications, 1989.
- [13] E. G. R.M. Dreizler, *Density Functional Theory: An Approach to the Many-Body Problem*. Printed in Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [14] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory*. John Wiley and Sons, Inc, 2009.
- [15] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and applications*. Edingburg Gate, Harlow, Essex CM20 2JE, England: Pearson Education Limited, 2. ed., 2001.
- [16] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, and R. H. Nobes, “Electronic structure, properties, and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 77, no. 5, pp. 895–910, 2000.
- [17] M. Newille, *Fundamentals of XAFS*. University of Chicago, July 23 2004.
- [18] D. C. Koningsberger and R. Prins, *DX-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, vol. 92 of *Chemical Analysis*. Printed in the United States of America: John Wiley & Sons, 1988.

- [19] A. McKale, B. Veal, A. Paulikas, S.-K. Chan, and G. Knapp, “Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended x-ray absorption fine structure spectroscopy,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, no. 12, pp. 3763–3768, 1988. cited By (since 1996)382.
- [20] *ADF®: The Amsterdam Density Functional Software; Scientific Computing and modelling*. 2013. <http://www.scm.com>.
- [21] J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Physical Review B*, vol. 46, no. 11, pp. 6671–6687, 1992. cited By (since 1996)10561.
- [22] *MATLAB®. Version 8.1.0.604 (R2013a)*. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc, Feb. 2013.