

# Università degli Studi di Pisa

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



Scuola di Dottorato “Galileo Galilei”

Scienze Chimiche

XIX Ciclo

Tesi di Dottorato

## Nanocluster metallici: Uno Studio Computazionale di Struttura e Crescita

Dottorando:

Dott. Giovanni Barcaro

Relatore:

Dott. Alessandro Fortunelli

Relatore interno:

Prof. Carla Guidotti

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>iv</b>
<b>1 Strumenti computazionali</b>	<b>1</b>
1.1 Metodi per il calcolo di energie e forze	1
1.1.1 Approcci da principi primi: il metodo del funzionale della densità (DFT)	1
1.1.2 Approcci da principi primi: i metodi post-Hartree-Fock	8
1.1.3 Approcci semi-empirici: potenziali di interazione metallo-metallo e parametrizzazione dell'interazione Au-Au	10
1.1.4 Approcci semi-empirici: potenziali di interazione metallo-superficie e parametrizzazione dell'interazione Pd/MgO e Au/MgO	16
1.1.5 Approcci semi-empirici: potenziali di interazione metallo-legante organico e parametrizzazione dell'interazione Pt/C=C	23
1.1.6 Approcci semi-empirici: il metodo Tight-Binding	26
1.2 Studio delle proprietà strutturali statiche	28
1.2.1 L'algoritmo Basin Hopping	30
1.2.2 L'algoritmo Basin Hopping modificato: i Parallel Excitable Walkers	31
1.2.3 Algoritmi Genetici	32
1.2.4 Algoritmi di Simulated Annealing	32
1.2.5 Approcci ibridi potenziale semi-empirico/DFT con riconoscimento strutturale	33
1.3 Studio delle proprietà strutturali dinamiche	34
1.3.1 Il metodo Intrinsic Reaction Coordinate - IRC	34
1.3.2 Il metodo Nudged Elastic Band - NEB	35
1.3.3 Dinamica Molecolare Classica	36
1.3.4 Metodi Accelerati di Dinamica Molecolare	38
1.3.5 Il metodo Monte Carlo cinetico	38
1.4 Proprietà elettroniche dinamiche	39
1.4.1 Il metodo TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory)	39
<b>2 Cluster metallici in fase gassosa</b>	<b>40</b>
2.1 Introduzione	40
2.2 Motivi strutturali geometrici	42
2.3 Gusci elettronici, effetti di chiusura di guscio elettronico ed il modello jellium sferico	48
2.4 Cluster bimetallici argento/rame	50
2.4.1 Motivi strutturali ottimizzati con il potenziale RGL	51
2.4.2 Ottimizzazione DFT dei cluster puri Ag <sub>40</sub> e Cu <sub>40</sub>	53
2.4.3 Ottimizzazione DFT dei cluster bimetallici	54
2.5 Cluster bimetallici di oro/rame	56

2.6	Cluster bimetallici di palladio/platino . . . . .	59
2.6.1	Motivi strutturali ottimizzati con il potenziale RGL . . . . .	60
2.6.2	Risultati dei calcoli DFT . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Cluster metallici supportati su superfici di ossido</b>	<b>67</b>
3.1	Introduzione . . . . .	67
3.2	Modellizzazione teorica della superficie (100) di MgO . . . . .	69
3.2.1	Modelli a <i>cluster</i> . . . . .	69
3.2.2	Modelli periodici . . . . .	71
3.3	Proprietà strutturali statiche dei cluster metallici assorbiti sulla superficie (100) regolare . . . . .	73
3.3.1	Piccoli cluster di metalli <i>coinage</i> $M_N$ ( $N=1-4$ ) . . . . .	73
3.3.2	Cluster di palladio nell'intervallo $Pd_{12}$ - $Pd_{34}$ . . . . .	77
3.4	Proprietà strutturali statiche dei cluster metallici assorbiti sul difetto $F_s$ . . . . .	84
3.4.1	Considerazioni generali . . . . .	84
3.4.2	Cluster $Ag_N$ ( $N=1-10$ ) assorbiti sul difetto . . . . .	87
3.4.3	Cluster $Au_N$ ( $N=1-4$ ) assorbiti sul difetto . . . . .	99
3.4.4	Cluster $Pd_1Ag_N$ ( $N=1-8$ ) assorbiti sul difetto . . . . .	100
3.5	Proprietà strutturali statiche di cluster metallici assorbiti sulla doppia vacanza . . . . .	110
3.5.1	Aggregati dei metalli <i>coinage</i> assorbiti sul difetto . . . . .	111
3.6	Proprietà strutturali dinamiche dei cluster metallici assorbiti sulla superficie regolare (100) di MgO . . . . .	114
3.6.1	Diffusione di piccoli cluster di palladio . . . . .	114
3.6.2	Diffusione di piccoli cluster di oro ed argento . . . . .	116
<b>4</b>	<b>Cluster metallici in soluzione</b>	<b>123</b>
4.1	Introduzione . . . . .	123
4.2	Diffusione di complessi metallorganici di platino . . . . .	125
4.3	Studio di complessi metallorganici $Pt_n(\text{ligando})_m$ . . . . .	128
4.3.1	Analisi dell'interazione $Pt/C=C$ e descrizione dei sistemi $Pt_1(\text{ligando})_m$ . . . . .	128
4.3.2	Descrizione dei sistemi $Pt_2(\text{ligando})_m$ . . . . .	132

# Introduzione

Il presente lavoro di ricerca è incentrato su uno studio teorico-computazionale di “nanocluster” metallici. Per “nanocluster” metallici si intendono aggregati di atomi metallici di dimensioni nanometriche, cioè comprese fra 1 e 100 nm. Questi sistemi hanno attirato un’attenzione crescente negli ultimi anni sia in campo scientifico che tecnologico, a causa di proprietà che sembrano essere esclusive di sistemi metallici confinati a livello nanometrico. Sulla base di tali proprietà uniche, è stato poi mostrato [1, 2, 3, 4, 6, 7] che materiali basati su nanocluster metallici hanno numerose affascinanti applicazioni, quali, ad esempio, i cosiddetti “quantum dots”, dispositivi di “data storage”, ferromagneti su scala nanometrica, dispositivi opto-elettronici, sensori chimici, catalizzatori eterogenei, ecc.

Le ragioni di tali proprietà e quindi delle poliedriche applicazioni dei nanocluster metallici sono da ricercarsi nelle caratteristiche intrinseche del legame metallico [8]. La presenza in questi sistemi di una banda di conduzione, cioè di livelli elettronici ad alta densità di stati sia nella banda occupata che in quella vuota, separata quest’ultima da un intervallo energetico che tende a zero al crescere della dimensione dei cluster [9], conferisce loro proprietà peculiari a livello di risposta ottica [10] e di trasporto elettronico [11]. Nel caso dei metalli di transizione, a ciò si aggiunge la presenza di elettroni di valenza che occupano gusci  $d$  non pieni, con la conseguente (a) facilità di formazione e rottura di legami chimici, e quindi applicazioni nel campo della catalisi o - in combinazione con le proprietà di trasporto sopra accennate - nel campo dei sensori chimici [6], e (b) possibilità di allineare tramite un campo esterno il momento magnetico degli elettroni negli stati  $d$  localizzati, da cui le applicazioni nel campo dei dispositivi magneto-elettronici [12]. Mobilità elettronica e quindi sensibilità e risposta estremamente rapida a sollecitazioni da campi esterni, combinate - nel caso dei metalli di transizione - con una chimica ricca e variegata e con fenomeni magnetici: sono queste le caratteristiche che rendono i nanocluster metallici sistemi unici da un punto di vista sia applicativo che conoscitivo, e che hanno fornito l’impulso originario al presente lavoro di tesi.

In questo lavoro l’attenzione è stata particolarmente focalizzata sullo studio delle proprietà strutturali di tali sistemi. Le motivazioni di tale scelta si fondano sull’importanza di disporre di informazioni strutturali precise al fine di arrivare ad una comprensione profonda e ad un auspicabile controllo delle proprietà non-strutturali sopra elencate, come mostrato in numerosi esempi [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19] e in linea con la filosofia dei progetti europei SSA-TMN e GSOMEN (cfr. la sezione ringraziamenti), il cui supporto economico e scientifico ha reso possibile questo lavoro di ricerca. E’ solo attraverso la conoscenza di quali siano le strutture di minima energia e con quali meccanismi esse si interconvertono che diviene possibile conoscere, controllare ed orientare i processi di sintesi e crescita dei cluster metallici e quindi, in ultima analisi, modulare le loro proprietà anche nei settori tecnologici ed applicativi. Per citare un solo esempio, si può richiamare l’enfasi posta di recente sulla morfologia dei cluster metallici supportati nel determinare la loro attività catalitica [16]. In altre parole, le ragioni della nostra scelta si fondano sull’importanza fondamentale da noi attribuita alle relazioni struttura-proprietà. Questo naturalmente in aggiunta all’interesse conoscitivo ed al fascino che i fenomeni di formazione e trasformazione strutturale presentano di per sé. Tale lavoro - al tempo stesso necessariamente preliminare ad ogni comprensione profonda di tali sistemi, e con un interesse suo proprio - ha occupato gran parte del lavoro svolto nei

tre anni del dottorato di ricerca. Risultati preliminari sono stati anche ottenuti sulle proprietà ottiche di cluster binari core-shell di argento/rame in fase gassosa (vedi sezione 2.4) e sulle proprietà catalitiche di cluster di platino solvatati (vedi capitolo 4), ma per ragioni di spazio e chiarezza espositiva verranno riportati in lavori futuri.

Un'ulteriore motivazione ed impulso a focalizzare sullo studio strutturale di tali sistemi è venuto dagli avanzamenti recenti nel campo della caratterizzazione sperimentale, in particolare dei cluster metallici supportati. Per la prima volta, ad esempio, è stato possibile misurare quantità basilari come l'interazione di singoli atomi metallici con la superficie di ossido [20], o la morfologia dei cluster con precisione sufficiente a dare informazioni univoche [21], o le caratteristiche delle superfici di ossido sia difettive [22, 23] che nanostrutturate [24, 25]. Da una parte, questo consentirà in un futuro prossimo di ottenere dati sperimentali certi coi quali confrontare immediatamente le predizioni teorico-computazionali, e quindi di validare modelli e metodi teorici. Dall'altra, questi stessi avanzamenti sperimentali spesso richiedono un sostegno a livello di modellizzazione e caratterizzazione teorica, sia per interpretare correttamente gli esperimenti stessi, sia per completare l'informazione su aspetti che sperimentalmente risultano poco chiari o inaccessibili.

Nell'ambito dei nanocluster metallici, infine, un campo ci è sembrato particolarmente promettente, sia dal punto di vista delle proprietà, che da quello dell'interesse metodologico, che da quello della fattibilità tecnico-computazionale, e cioè i cluster metallici di nuclearità fino a circa 100 atomi. Questo intervallo di nuclearità rappresenta il primo anello di congiunzione, sia a livello classificatorio che nella realtà di un processo di crescita, fra i sistemi molecolari da una parte e i sistemi macroscopici dall'altra. Ci si aspetta quindi che gli effetti cosiddetti "finite-size" (dovuti cioè alla dimensione finita del sistema), in particolare quelli di origine quantistica, siano particolarmente rilevanti a queste taglie, e che diano origine a comportamenti e proprietà diverse sia dai sistemi molecolari che dai cluster solo un po' più grandi (composti da qualche centinaio di atomi). Per questi stessi motivi, gli approcci tradizionali, come ad esempio la possibilità di descrivere l'energetica del legame metallo-metallo tramite potenziali semi-empirici, a volte risultano non del tutto adeguati, e nuovi metodi e modelli devono essere sviluppati o raffinati. Gli sviluppi tecnico-computazionali sia del software che dall'hardware realizzati negli ultimi anni permettono infine di cominciare ad affrontare questi sistemi con approcci da principi primi, e quindi di studiare per la prima volta in maniera realistica gli effetti di origine quantistica e le proprietà peculiari ad essi associate, possibilità che finora sono state esplorate in misura estremamente limitata. Questa scelta strategica ha dato dei frutti a nostro avviso interessanti. Come verrà descritto più in dettaglio nei capitoli successivi, è stato trovato che i piccoli cluster metallici presentano proprietà (strutturali, di interazione con i difetti superficiali, di diffusione, ecc.) che sono ad essi peculiari ed esclusive, e che li differenziano in maniera sostanziale dai cluster solo di poco più grandi: è quello che in letteratura è stato chiamato il "non-scalable régime". Questo risulta ragionevole se si pensa che è previsto ed è stato trovato sperimentalmente che gli effetti quantistici, come ad es. la chiusura di guscio elettronico, non sono molto rilevanti a partire da cluster di 50-150 atomi.

Fra i risultati più interessanti di questo lavoro di ricerca possiamo dunque citare:

- (a) l'individuazione di motivi strutturali poli-icosaedrici per cluster binari  $(\text{AgCu})_N$  con  $N$  compreso fra 30 e 40, e di un motivo misto decaedrico/close-packed per cluster binari  $(\text{PdPt})_N$   $N = 34$  (vedi sezioni 2.4 e 2.6);
- (b) la possibilità di transizioni strutturali indotte dall'interazione dei cluster con una superficie di ossido, sia regolare che difettata, e lo studio realistico di tali transizioni per cluster di taglia fino a 40 atomi nel caso di cluster di palladio (vedi sezione 3.3.2), di argento (vedi sezione 3.4.2) e di cluster binari  $\text{PdAg}_N$ , con la scoperta di un cluster magico  $\text{PdAg}_6$  (vedi sezione 3.4.4);

- (c) la notevole mobilità di piccoli cluster metallici su superfici di ossido e le conseguenze che questa ha sulla crescita di cluster supportati (vedi sezione 3.6.1 e 3.6.2).

Si noti come questi risultati siano stati ottenuti attraverso avanzamenti metodologici consistenti nello sviluppo, nell'implementazione originale e nel raffinamento di approcci di ricerca strutturale, quali in particolare la tecnica "Density Functional Global Optimization" (DF-GO) [26] e la tecnica "combined empirical potential/density functional (EP-DF) search via structural motifs" (vedi sezione 1.2.5).

Per quanto riguarda la presentazione dei risultati, è stato scelto di dividere il lavoro in base all'intorno dei cluster, cioè ai sistemi con i quali i cluster interagiscono: vuoto, superficie di ossido o surfattanti. La tesi è dunque divisa in quattro capitoli.

Il primo capitolo è di carattere metodologico (tecnico-specialistico), e descrive i modelli teorico - computazionali, presi in parte dalla letteratura ed in parte sviluppati in forma originale nel presente lavoro di tesi, che sono stati utilizzati nei capitoli successivi. Per completezza, vengono brevemente descritti anche gli approcci della letteratura che non sono stati utilizzati, come anche i meriti e demeriti rispettivi e le ragioni che ci hanno portato a sceglierne alcuni piuttosto che altri.

Nel secondo capitolo sono studiati i cluster metallici in fase gassosa. L'interesse di questi sistemi è duplice: da una parte essi permettono di studiare il legame metallico per sè, cioè senza interferenze derivanti dall'interazione con specie leganti o il supporto; dall'altra, la tecnologia di preparazione di tali sistemi si è così sviluppata negli ultimi 15 anni che cluster metallici in fase gassosa sono stati anche proposti per applicazioni specifiche.

Nel terzo capitolo, sono trattati cluster metallici supportati su superfici di ossidi metallici. Tale capitolo costituisce il grosso del lavoro di tesi, data l'importanza di questi sistemi nel campo della catalisi chimica, degli apparecchi opto- e magneto-elettronici, dei sensori chimici, della elettrochimica [4].

Nel quarto capitolo, infine, viene affrontato il tema dei cluster metallici solvatati, cioè contornati da una sfera di legandi (molecole organiche complessanti) e dispersi in una fase omogenea (solvente). L'interesse di questi sistemi deriva dalla loro prossimità alla chimica organica in soluzione, e quindi dalle loro notevoli applicazioni in particolare nel campo della catalisi [6].

Naturalmente, il campo dei nanocluster metallici è così esteso che le tre classi di sistemi studiati in questo lavoro di tesi non esauriscono le possibilità di ricerca in questo ambito. In particolare, possiamo citare lo studio di aggregati metallici interagenti con la cosiddetta "soft-matter" (quale, ad esempio, sistemi polimerici) o la materia biologica, che ha già portato a notevoli applicazioni nel campo biomedico. Assieme allo studio delle proprietà non-strutturali dei nanocluster metallici, l'applicazione delle tecniche, dei metodi e dell'insieme di conoscenze risultante dal presente lavoro di tesi a questi altri sistemi rappresenta un promettente sviluppo futuro di questo lavoro di ricerca.

# Capitolo 1

## Strumenti computazionali

### 1.1 Metodi per il calcolo di energie e forze

#### 1.1.1 Approcci da principi primi: il metodo del funzionale della densità (DFT)

La descrizione microscopica delle proprietà fisiche e chimiche della materia costituisce un problema di difficile soluzione. In generale, abbiamo a che fare con sistemi costituiti da atomi fra loro interagenti, i quali possono essere ulteriormente soggetti all'azione di una perturbazione esterna. Supponendo che tale perturbazione esterna sia nulla, l'operatore hamiltoniano che descrive l'interazione coulombiana degli elettroni e dei nuclei che costituiscono gli atomi è dato dalla seguente espressione:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \\ & + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - e^2 \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (1.1)$$

dove  $\vec{R} = \{\vec{R}_I\}$ ,  $I = 1, \dots, P$  costituisce l'insieme delle coordinate dei nuclei (ognuno di massa  $M_I$  e carica  $Z_I$ ) mentre  $\vec{r} = \{\vec{r}_i\}$ ,  $i = 1, \dots, N$  costituisce l'insieme delle coordinate degli elettroni (di carica unitaria e massa  $m$ ). Dal momento che gli elettroni sono fermioni, la funzione d'onda elettronica totale del sistema deve risultare antisimmetrica rispetto allo scambio di due elettroni qualsiasi; i nuclei, invece, possono essere fermioni, bosoni o particelle distinguibili, a seconda della natura del sistema considerato. Tutti gli ingredienti sono così perfettamente noti e, in linea di principio, tutte le proprietà (non dipendenti dal tempo) possono essere derivate dalla risoluzione dell'equazione di Schrödinger agli stati stazionari data dalla seguente espressione:

$$H\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i\Psi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1.2)$$

In pratica, solo in alcuni casi specifici è possibile ottenere soluzioni analitiche esatte di questa equazione, mentre soluzioni di natura numerica sono derivabili solo per sistemi costituiti da un numero relativamente piccolo di particelle. Le ragioni che contribuiscono a rendere questo problema di difficile soluzione sono numerose: in primo luogo, abbiamo a che fare con un sistema a multicorpi in cui ogni componente (ogni nucleo ed elettrone) obbedisce ad una diversa statistica; in secondo luogo, la funzione d'onda completa non può essere facilmente fattorizzata a causa della correlazione coulombiana. In altre parole, l'equazione di

Schrödinger completa non può essere facilmente disaccoppiata in un set di equazioni indipendenti, per cui, in generale, abbiamo a che fare con  $(3P + 3N)$  gradi di libertà fra loro accoppiati. L'approccio canonico per la semplificazione del problema consiste allora nel ricorrere ad alcune ragionevoli approssimazioni: (i) la separazione adiabatica fra i gradi di libertà elettronici ed i gradi di libertà nucleari (*approssimazione adiabatica di Born-Oppenheimer*); (ii) la trattazione classica del moto dei nuclei.

L'approssimazione adiabatica si basa sulla considerazione che il moto dei nuclei è solitamente molto più lento di quello degli elettroni: in questa prospettiva, possiamo quindi supporre che gli elettroni seguano *istantaneamente* il moto dei nuclei, trovandosi in ogni momento nello stesso stato stazionario dell'hamiltoniano elettronico [27]. In questa ipotesi, la funzione d'onda completa del sistema può essere fattorizzata nel modo seguente:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \Theta_m(\vec{R}, t)\Phi_m(\vec{R}, \vec{r}) \quad (1.3)$$

dove la funzione d'onda elettronica  $\Phi_m(\vec{R}, \vec{r})$  risulta normalizzata per ogni valore di  $\vec{R}$  e corrisponde all' $m$ -esimo stato stazionario dell'hamiltoniano elettronico con autovalore  $\epsilon_m(\vec{R})$ . Nell'equazione di Schrödinger elettronica (stazionaria), le coordinate nucleari figurano come parametri. La funzione d'onda nucleare,  $\Theta_m(\vec{R}, t)$  obbedisce quindi all'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo data dalla seguente espressione:

$$i\hbar \frac{\partial \Theta_m(\vec{R}, t)}{\partial t} = [T_n + U_{nn} + \epsilon_m(\vec{R})]\Theta_m(\vec{R}, t) \quad (1.4)$$

la cui forma agli stati stazionari è la seguente:

$$[T_n + U_{nn} + \epsilon_m(\vec{R})]\Theta_m(\vec{R}, t) = E_m \Theta_m(\vec{R}, t) \quad (1.5)$$

Risolvere una delle due ultime equazioni resta un compito molto arduo, ma, in un numero molto grande di casi fisici di interesse, non necessario, per due ragioni: (i) la lunghezza d'onda termica di una particella di massa  $M$  risulta  $\lambda_T = \hbar(\sqrt{Mk_B T})$ , così che regioni dello spazio separate da distanze più grandi di  $\lambda_T$  non presentano fenomeni di coerenza di fase quantistica. Il caso più sfavorevole è dato dal nucleo dell'idrogeno (il protone) e, persino in questo caso, a temperatura ambiente  $\lambda_T \approx 0.4 \text{ \AA}$ , mentre le distanze interatomiche sono dell'ordine di  $1 \text{ \AA}$ . (ii) La topografia di una superficie di energia potenziale (PES) in un tipico intorno di legame chimico è generalmente in grado di localizzare la funzione d'onda nucleare: per esempio, nel caso di un gruppo idrossilico (O-H), la funzione d'onda del protone ha un'ampiezza di circa  $0.25 \text{ \AA}$ , mentre la distanza fra l'atomo di ossigeno e l'atomo di idrogeno è tipicamente intorno ad  $1 \text{ \AA}$ . Quando queste due condizioni sono soddisfatte, le funzioni d'onda nucleari possono essere rimpiazzate con funzioni  $\delta$  di Dirac, i cui centri sono, per definizione, le coordinate classiche  $\vec{R}^{cl}$  dei nuclei. La connessione fra la meccanica quantistica e la meccanica classica è quindi stabilita dal teorema di Ehrenfest sul valore medio degli operatori di posizione e momento [28]. Ad esempio, l'analogo quantomeccanico della seconda legge di Newton è dato dalla seguente espressione:

$$M_I \frac{d^2 \langle \vec{R}_I \rangle}{dt^2} = - \langle \nabla_{\vec{R}_I} \epsilon_n(\vec{R}) \rangle \quad (1.6)$$

dove i brackets indicano valori di aspettazione quantistici. L'*approssimazione classica del moto nucleare* consiste allora nell'identificare  $\langle \vec{R}_I \rangle$  con  $\vec{R}^{cl}$ .

Nell'ipotesi che le due approssimazioni che abbiamo fatto (regime adiabatico e trattazione classica dei nuclei) siano soddisfatte, ciò che resta da fare è risolvere l'equazione di Schrödinger elettronica per una data e fissa configurazione delle coordinate nucleari.

L'energia di un sistema elettronico a multicorpi può essere espressa nella forma seguente:

$$E = T + V + U_{ee} \quad (1.7)$$

dove

$$V = \sum_{i=1}^P \int \rho(\vec{r}^i) v(\vec{r}^i - \vec{R}_I) d\vec{r} \quad (1.8)$$

corrisponde al termine di stabilizzazione degli elettroni nel campo esterno dei nuclei e

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m} \int [\nabla_{\vec{r}}^2 \rho(\vec{r}, \vec{r}')]_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} \quad (1.9)$$

corrisponde all'energia cinetica degli elettroni. Inoltre,

$$\begin{aligned} U_{ee} &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC} = \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} [g(\vec{r}, \vec{r}') - 1] d\vec{r}d\vec{r}' \end{aligned} \quad (1.10)$$

Il primo termine di questa espressione corrisponde all'interazione elettrostatica classica percepita della nube di carica di densità  $\rho(\vec{r})$ . Il secondo termine, invece, include gli effetti di correlazione, sia di origine classica che di origine quantistica. In maniera intuitiva, possiamo dire che la funzione  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  prende in considerazione il fatto che la presenza di un elettrone in  $\vec{r}$  scoraggia un secondo elettrone ad occupare la posizione in  $\vec{r}'$  molto vicina ad  $\vec{r}$  a causa della repulsione coulombiana. In altre parole, questo termine ci dice che la probabilità di trovare due elettroni ad una certa distanza finita è ridotta rispetto alla probabilità di trovare le stesse particelle a distanza infinita. La componente di scambio, inoltre, diminuisce ulteriormente questa probabilità nel caso di due elettroni con lo stesso orientamento dello spin, a causa del principio di esclusione di Pauli.

Nella formulazione presentata nelle equazioni da (1.7) a (1.10), l'energia elettronica del sistema è stata espressa in termini della densità dello stato fondamentale e non in termini della sua funzione d'onda: ciò costituisce il cuore della formulazione della Teoria del Funzionale di Densità; ciò è formalmente giustificato dal seguente teorema [29]:

*Teorema di Hohenberg-Kohn (1964): il potenziale esterno risulta univocamente determinato dalla densità elettronica, a meno di una costante additiva*

e dal suo corollario:

*Poiché  $\rho(\vec{r})$  determina univocamente  $v(\vec{r})$ , allora  $\rho(\vec{r})$  determina univocamente anche la funzione d'onda dello stato fondamentale  $\Psi$*

Il teorema di Hohenberg-Kohn ed il suo corollario sanciscono una relazione *biunivoca* fra il potenziale esterno (determinato dalla configurazione nucleare) sentito dagli elettroni e la densità elettronica dello stato fondamentale del sistema.

A questo punto, possiamo allora riscrivere l'equazione (1.7) nella forma seguente:

$$E[\rho] = T[\rho] + U_{ee}[\rho] + V[\rho] = V[\rho] + F[\rho] \quad (1.11)$$

dove abbiamo enfatizzato la dipendenza funzionale di tutte le quantità fisiche coinvolte nel calcolo dell'energia dalla densità dello stato fondamentale. La quantità  $F[\rho]$  non dipende dalla forma del potenziale esterno e può essere vista come un funzionale universale dell'energia.

La densità dello stato fondamentale può essere espressa nella forma seguente:

$$\rho(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \psi_i(\vec{r}) \psi_i^*(\vec{r}') \quad (1.12)$$

dove  $\{\psi_i(\vec{r})\}$  rappresentano gli spin-orbitali naturali del sistema e  $\{n_i\}$  sono i rispettivi numeri di occupazione. In termini di queste quantità è possibile esprimere tutte le componenti presenti nell'equazione (1.7). L'energia cinetica, ad esempio, può essere espressa nel modo seguente:

$$T = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \langle \psi_i(\vec{r}) | -\frac{\nabla^2}{2} | \psi_i^*(\vec{r}') \rangle \quad (1.13)$$

Nella formulazione originaria del metodo DFT risalente al 1965 ad opera di Kohn e Sham [30], viene introdotto un sistema fittizio di riferimento ad elettroni non-interagenti, il quale è caratterizzato dalla stessa densità di stato fondamentale che caratterizza il sistema reale considerato. Sulla base di quanto affermato dal teorema di Hohenberg e Kohn, il fatto che i due sistemi siano caratterizzati dalla stessa densità dello stato fondamentale implica che essi siano caratterizzati anche dallo stesso potenziale esterno. In un sistema ad elettroni non-interagenti, i numeri di occupazione degli spin-orbitali sono tutti 1 fino al livello di Fermi e 0 dopo di esso; le quantità riportate in equazione (1.11) sono perciò facilmente calcolabili, tutte tranne l'energia cinetica, la quale implica un'operazione di differenziazione degli spin-orbitali naturali, la cui forma è ancora incognita. L'ipotesi che viene fatta a questo punto è allora quella di rimpiazzare l'energia cinetica esatta con quella del sistema di riferimento a particelle non-interagenti; all'errore introdotto da questa approssimazione si ripara ridefinendo l'energia di scambio-correlazione in modo da introdurre in essa gli effetti della correlazione cinetica. Questi ultimi effetti sono dovuti al fatto che la reale funzione d'onda non può essere fattorizzata nel prodotto delle funzioni d'onda di singola particella degli elettroni che compongono il sistema (altrimenti il metodo Hartree-Fock risulterebbe esatto).

Attraverso l'applicazione del principio variazionale, è quindi possibile derivare un sistema non-lineare di equazioni accoppiate per la determinazione degli spin-orbitali del sistema di riferimento a particelle non-interagenti; tali equazioni sono le note equazioni di Kohn e Sham (KS) e la loro formulazione è la seguente:

$$\left\{-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\vec{r})\right\}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (1.14)$$

dove

$$v_{eff}(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (1.15)$$

Il prezzo da pagare per avere una buona descrizione dell'energia cinetica è che, invece che risolvere un'unica equazione per la determinazione della densità dello stato fondamentale in funzione del potenziale esterno (come viene invece fatto nel modello Thomas-Fermi [31], precedente alla formulazione del teorema di Hohenberg-Kohn), è necessario risolvere un sistema di equazioni accoppiate. La maggiore differenza fra il modello DFT nell'implementazione di Kohn e Sham ed il metodo di Hartree è che il potenziale effettivo (espresso in entrambi gli approcci in termini di operatori monoelettronici) nel primo caso include effetti di scambio e correlazione; d'altro canto, il costo computazionale è gran modo lo stesso del metodo di Hartree ed è inferiore al costo del metodo Hartree-Fock, il quale ignora gli effetti di correlazione ma introduce lo scambio in maniera esatta [32].

Fino a questo punto la trattazione è totalmente esatta ed il problema è stato circoscritto alla determinazione del funzionale di scambio-correlazione. Gli effetti di scambio-correlazione sono stati introdotti nell'equazione (1.10) attraverso la funzione  $g(\vec{r}, \vec{r}')$ ; un altro modo di trattare questi effetti consiste nella definizione di una nuova funzione densità:

$$E_{XC}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\tilde{\rho}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (1.16)$$

dove, semplicemente,  $\tilde{\rho}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r}') [g(\vec{r}, \vec{r}') - 1]$ . La funzione  $\tilde{\rho}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  viene denominata *exchange-correlation hole* (buca di scambio-correlazione). In questo modo,  $E_{XC}[\rho]$  può essere scritta come l'interazione fra la distribuzione di carica elettronica del sistema ed una distribuzione di carica (la buca di scambio-correlazione) che è stata modificata a causa degli effetti di scambio e correlazione.

Le due funzioni  $g(\vec{r}, \vec{r}')$  e  $\tilde{\rho}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$  devono soddisfare le seguenti relazioni:

1.  $g(\vec{r}, \vec{r}') = g(\vec{r}', \vec{r})$  (simmetria)
2.  $\int g(\vec{r}, \vec{r}')\rho(\vec{r}')d\vec{r}' = N - 1$  (normalizzazione)

$$3. \int \tilde{\rho}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' = -1$$

La terza condizione significa che la buca contiene esattamente un elettrone, il quale è stato *spostato* dagli effetti di scambio e correlazione. Questa regola di somma è molto importante e risulta un criterio che deve essere verificato ogni volta che viene fatta una nuova approssimazione sulla  $\tilde{\rho}_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$ . Se operiamo una separazione del contributo di scambio da quello di correlazione, è facile verificare che l'elettrone *spostato* deriva interamente dalla parte di scambio; di conseguenza, l'integrale sullo spazio della buca di correlazione risulta nullo, il che significa che l'energia di correlazione può essere vista come l'interazione della carica elettronica del sistema con una distribuzione di carica neutra.

L'approssimazione LDA (*local density approximation*) [33] è stata per molto tempo la più usata per la determinazione dell'energia di scambio-correlazione. Questa approssimazione è stata proposta nella formulazione originaria di Kohn e Sham, ma l'idea base era già presente nel precedente modello di Thomas-Fermi e nel modello  $X\alpha$  di Slater, dal quale l'approssimazione LDA ha preso la parte di scambio. L'ipotesi che viene fatta consiste nel considerare un sistema generico a distribuzione di carica disomogenea come *localmente omogeneo*, e quindi nell'utilizzare la forma della buca di scambio-correlazione corrispondente al gas elettronico omogeneo, per il quale sono state sviluppate approssimazioni analitiche molto buone oppure numericamente esatte (da calcoli Monte Carlo quantistici) [34]. L'approssimazione LDA si traduce nella seguente formulazione:

$$\int \tilde{\rho}_{XC}^{LDA}(\vec{r}, \vec{r}') = \rho(\vec{r}) (\tilde{g}^h[|\vec{r} - \vec{r}'|, \rho(\vec{r})] - 1) \quad (1.17)$$

dove  $\tilde{g}^h[|\vec{r} - \vec{r}'|, \rho(\vec{r})]$  è la funzione di correlazione per il gas omogeneo di elettroni (che dipende solo dalla distanza fra  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ ) calcolata al valore di densità  $\rho^h$ , che localmente uguaglia  $\rho(\vec{r})$ . Le due approssimazioni che stanno dietro a questa definizione della buca di scambio-correlazione sono le seguenti: (i) la buca è centrata in  $\vec{r}$  ed interagisce con la densità elettronica in  $\vec{r}'$ , mentre la forma esatta della buca dovrebbe essere centrata in  $\vec{r}'$  ed interagire con la densità in  $\vec{r}$ ; (ii) la funzione  $g$  è approssimata con quella del gas omogeneo di densità  $\rho(\vec{r})$ , corretta dal fattore  $\rho(\vec{r})/\rho(\vec{r}')$  per compensare il fatto che la buca è centrata in  $\vec{r}$  invece che in  $\vec{r}'$ .

Alcune caratteristiche generali che derivano dall'utilizzo del funzionale LDA sono le seguenti:

1. La reattività chimica è qualitativamente ben descritta
2. Vengono descritti in modo più accurato i sistemi maggiormente omogenei
3. La forza dei legami chimici in sistemi molecolari e solidi cristallini è sovrastimata
4. Nel caso di sistemi 'buoni' (legami covalenti forti, ionici e solidi metallici), le distanze, gli angoli di legame e le frequenze foniche sono ben riprodotte (a meno di qualche unità percento), mentre le proprietà dielettriche sono sovrastimate di circa il 10%
5. Nel caso di sistemi 'cattivi' (cioè caratterizzati da legami deboli fra i suoi componenti), le distanze di legame sono sottostimate (problema dell'*overbinding*)
6. Nel caso di sistemi di taglia finita, il potenziale di scambio-correlazione non decade come  $-e^2/r$  nella regione di vuoto: ciò determina un errore nel calcolo dei limiti di dissociazione e delle energie di ionizzazione. Questo comportamento deriva come conseguenza del fatto che il potenziale LDA non riesce a cancellare completamente il termine di auto-interazione incluso nel termine di Hartree dell'energia. Questo problema è uno dei maggiori inconvenienti dell'uso di questo funzionale

Senza ombra di dubbio, l'approccio più popolare adottato per correggere le limitazioni derivanti dall'utilizzo del funzionale LDA consiste nell'introdurre in maniera semi-locale le disomogeneità della densità,

espandendo  $E_{XC}[\rho]$  come una serie di Taylor rispetto alla densità. Questo approccio è noto come *generalized gradient approximation* (GGA) [35]. In pratica, l'energia di scambio-correlazione è caratterizzata da un'espansione del tipo seguente:

$$E_{XC}[\rho] = \int A_{XC}[\rho]\rho(\vec{r})^{4/3}d\vec{r} + \int C_{XC}[\rho]|\nabla\rho(\vec{r})|^2/\rho(\vec{r})^{4/3}d\vec{r} + \dots \quad (1.18)$$

che risulta asintoticamente valida per densità che variano lentamente nello spazio. Il funzionale LDA considera solo il primo termine di questa espansione. È ben noto che un utilizzo diretto di questa espressione porta all'introduzione di singolarità che si cancellano solo quando nella serie viene incluso un numero infinito di termini. Più in particolare, l'introduzione della correzione al primo ordine peggiora il risultato LDA, mentre l'introduzione della correzione al secondo ordine introduce delle singolarità. L'idea base del metodo GGA è allora di esprimere l'energia di scambio-correlazione nella forma seguente:

$$E_{XC}[\rho] = \int \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int F_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (1.19)$$

dove la funzione  $F_{XC}$  deve soddisfare un certo numero di condizioni formali, del tipo regole di somma e decadimenti a lungo raggio. Questo non può essere realizzato considerando direttamente l'espansione data dall'equazione (1.18), ma si rende necessaria una forma analitica che mimi una somma di ordine infinito. Ovviamente, un determinato funzionale non può soddisfare a tutte le condizioni imposte, ma solo ad alcune, e questo fatto è ciò che distingue i funzionali l'uno dall'altro.

Alcune caratteristiche generali che derivano dall'utilizzo dei funzionali GGA sono le seguenti:

1. Essi migliorano le stime delle energie atomiche e di legame chimico
2. Essi migliorano i valori delle distanze e degli angoli di legame
3. In generale, essi migliorano sostanzialmente la descrizione di sistemi ad interazione debole nel caso di legami a idrogeno; i funzionali BLYP [36] e PBE [37] forniscono il migliore accordo con i dati sperimentali
4. Nel caso di metalli di transizione dei gruppi 4d e 5d, non è ancora ben chiaro se il funzionale LDA o i funzionali GGA forniscono risultati migliori; sembra che ciò vari da elemento ad elemento
5. Le costanti reticolari dei metalli nobili (Ag, Au e Pt) allo stato bulk sono sovrastimate dai funzionali GGA; il funzionale LDA, invece, fornisce valori prossimi a quelli osservati sperimentalmente, perciò ogni correzione rispetto all'uso di questo funzionale non può che peggiorare i risultati
6. C'è un certo miglioramento nella stima delle differenze HOMO-LUMO (gap al livello di Fermi) e conseguentemente nella descrizione delle proprietà dielettriche; rispetto all'uso del funzionale LDA, il miglioramento non è sostanziale perché un'accurata descrizione di questo effetto dipende dalla capacità di schermo del potenziale di scambio quando un elettrone viene rimosso dal sistema, cosa che non viene realizzata appieno dai funzionali GGA

Sembra che comunque esista un limite superiore all'accuratezza che può essere raggiunta dai funzionali GGA. La limitazione maggiore è dovuta al funzionale di scambio, la cui natura non-locale non è mai a pieno presa in considerazione nella formulazione di questi funzionali. Come nel caso del funzionale LDA, anche i funzionali GGA sono incapaci di compensare completamente il termine di auto-interazione derivante dal contributo di Hartree all'energia. Questo fatto ha motivato lo sviluppo di approssimazioni che combinano i funzionali GGA con la parte esatta di scambio derivante dalla formulazione Hartree-Fock. Un esempio di questi nuovi funzionali *ibridi* è il ben noto funzionale B3LYP, che fa parte del gruppo di funzionali a tre parametri sviluppati da Becke nel 1993 [38]. Questo funzionale riproduce le geometrie e

l'energetica di composti molecolari con un'accuratezza pari a quella di metodi post-HF a costo computazionale sensibilmente maggiore. Anche se questa possibilità sembra molto promettente, non è ancora stata sviluppato un vero e proprio formalismo per la derivazione di questa classe di funzionali ibridi, che quindi al momento dipendono da un certo numero di parametri determinati empiricamente. I funzionali ibridi comunque non sono adatti alla descrizione dei sistemi metallici, perché lo scambio HF è noto dare bande di conduzione enormemente espanse e predire una densità di stati divergente a livello di Fermi [39].

In pratica, il metodo DFT consiste nella risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham, cioè di un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali non lineari di singola particella. Tecnicamente, di norma, queste equazioni vengono risolte per proiezione su un set di base [40]. A questo riguardo, le scelte più comuni sono due:

1. set di base di funzioni delocalizzate di *onde piane* di forma analitica  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , che corrispondono ad uno sviluppo in serie di Fourier della funzione d'onda monoelettronica.
2. funzioni localizzate di tipo *gaussiano* moltiplicate da una funzione polinomiale che descrive la dipendenza dalle coordinate angolari; questo approccio corrisponde ad una descrizione in termini di orbitali atomici occupati e virtuali (funzioni di polarizzazione) della funzione d'onda monoelettronica.

Nel caso di utilizzo di *onde piane*, vista la natura delocalizzata del set di base, il sistema è racchiuso in una cella elementare che viene replicata periodicamente nelle tre direzioni dello spazio. Lo sviluppo della funzione d'onda di singola particella è quindi il seguente:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C(\vec{k} - \vec{G}) e^{i(\vec{G} - \vec{k})\vec{r}} \quad (1.20)$$

dove  $\vec{k}$  corrisponde ad un vettore generico dello spazio dei momenti mentre  $\vec{G}$  corrisponde ad un vettore del reticolo reciproco determinato dalla forma e dalle dimensioni della cella nello spazio delle coordinate. I coefficienti  $C(\vec{k} - \vec{G})$  che appaiono nell'equazione (1.20) non sono altro che le *componenti di Fourier* della funzione d'onda monoelettronica. L'accuratezza dell'espansione dipende quindi dal numero di vettori  $\vec{G}$  che contribuiscono alla somma in (1.20), ossia dal troncamento della trasformata di Fourier ad alti valori della frequenza. Vengono inclusi nella somma tutti i vettori dello spazio reciproco che soddisfano la seguente relazione:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (1.21)$$

dove quindi  $E_{cut}$  è definito come cut-off sull'energia cinetica e determina l'estensione del set di base. Alcuni dei vantaggi offerti dall'utilizzo delle onde piane sono i seguenti: (i) le funzioni del set di base sono ortonormali per costruzione; (ii) il set di base è *unbiased*, nel senso che le funzioni non dipendono dal tipo di elementi chimici che costituiscono il sistema; (iii) la convergenza rispetto alla dimensione del set di base è facilmente verificabile aumentando il valore dell'energia di cut-off; (iv) le interazioni coulombiane, cioè le interazioni a due corpi che costituiscono il vero collo di bottiglia dei calcoli da principi primi, vengono calcolate molto rapidamente con l'ausilio della FFT (Fast Fourier Transform).

Il problema della scelta della dimensione del set di base aumenta al crescere della localizzazione degli stati atomici e molecolari. Ne consegue che, di norma, vengono utilizzati *pseudopotenziali* che permettono di descrivere implicitamente l'azione degli elettroni di core di un atomo attraverso un campo medio che agisce sugli elettroni di valenza (che, al contrario, sono descritti esplicitamente). Gli pseudopotenziali possono essere *Norm Conserving* nel caso in cui essi siano costruiti imponendo che l'integrazione della carica elettronica del core sul volume atomico corrisponda alla carica effettiva degli elettroni rimpiazzati, oppure possono essere *UltraSoft*, al fine di evitare un'integrazione sul volume atomico massimo e

permettere l'uso di valori di cut-off sull'energia cinetica decisamente più bassi che non nel caso degli pseudopotenziali Norm Conserving.

Il fatto che il sistema sia costruito come replica di una cella elementare consente automaticamente di descrivere sistemi intrinsecamente periodici (solidi, superfici, ecc.), cosa che di solito non è prevista in programmi che utilizzano funzioni localizzate. Da notare che, per realizzare un calcolo su un sistema periodico, in particolare quando si abbia a che fare con una superficie di Fermi *strutturata*, come nel caso di sistemi metallici, sia necessario eseguire un'integrazione nello spazio  $\vec{k}$  all'interno della prima zona di Brillouin. Ciò viene solitamente realizzato numericamente attraverso un calcolo su un set finito di punti  $\vec{k}$  su cui vengono calcolate le funzioni d'onda monoelettroniche: la notazione  $(nk_x, nk_y, nk_z)$ , che compare nei dettagli computazionali di un calcolo ad onde piane, indica come è costruita la griglia di punti  $\vec{k}$  in cui viene automaticamente divisa la zona di Brillouin del sistema considerato.

Nel caso di utilizzo di un set di base di funzioni *gaussiane* localizzate sui centri atomici [40, 41], il principale vantaggio rispetto all'uso di onde piane è che un'accuratezza ragionevole può essere raggiunta con un numero molto più ristretto di funzioni di base. Questo però a prezzo di un calcolo più laborioso delle interazioni coulombiane e quindi di una crescita più rapida dello sforzo computazionale al crescere delle dimensioni del set di base. Questo problema può essere in parte limitato, ma mai completamente ovviato, dall'uso di set di base ausiliari per l'espansione della densità e dei multipoli della distribuzione di carica [42, 43]. Inoltre, l'uso di set di base limitati spesso provoca che l'accuratezza della descrizione del sistema vari al variare dei parametri *geometrici* del sistema: avvicinando due frammenti del sistema (ad esempio una superficie di supporto ed un cluster metallico) le funzioni di base di un frammento possono contribuire a migliorare drasticamente la descrizione dell'altro frammento e viceversa. Questo problema (noto come BSSE - Basis Set Superposition Error) viene di norma risolto mediante la procedura standard di *counterpoise* [44], che implica due calcoli separati dei due frammenti utilizzando non solo le funzioni di base proprie degli elementi del frammento, ma anche le funzioni di base degli elementi *ghost* dell'altro frammento.

Per concludere, un'importante osservazione deve essere fatta a proposito della non linearità delle equazioni di Kohn-Sham, la cui risoluzione avviene comunemente tramite un processo iterativo. La convergenza di tale processo iterativo può essere molto delicata, soprattutto nel caso di sistemi metallici (che si solito presentano un valore nullo o molto piccolo del gap energetico al livello di Fermi) ed in presenza di fenomeni quali il *charge sloshing* [45]. Per limitare queste difficoltà, di norma si ricorre a tecniche di combinazione della funzione d'onda risultante ad ogni iterazione con quella risultante da uno o più passi precedenti (tecniche di mixing-mode, DIIS, damping, ecc.), a tecniche di smearing dei livelli elettronici [46], e a tecniche di level shifting (cioè di separazione fra i livelli occupati ed i livelli virtuali).

### 1.1.2 Approcci da principi primi: i metodi post-Hartree-Fock

In questo lavoro di tesi, abbiamo utilizzato quale metodo da principi primi il solo metodo del funzionale di densità; per completezza, comunque, facciamo brevemente riferimento anche ai metodi concorrenti, sottolineando le ragioni che ci hanno spinto ad escludere questi ultimi a favore del DFT.

Oltre il metodo basato sulla Teoria del Funzionale di Densità, esistono altri metodi, anch'essi detti da *principi primi*, in cui si cerca di risolvere a qualche livello di approssimazione l'equazione di Schrödinger per il sistema nuclei più elettroni [41]. Di norma, si procede sfruttando anche in questo caso l'approssimazione adiabatica (mediante il disaccoppiamento del moto nucleare da quello degli elettroni) e focalizzando l'attenzione sulla risoluzione del problema elettronico.

Fra questi metodi alternativi al DFT, i più utilizzati sono i cosiddetti metodi *ab initio*, in cui, cioè, non si introducono altri parametri numerici che non siano costanti fisiche fondamentali. I più semplici sono i metodi a particelle indipendenti, quali quelli di Hartree e di Hartree-Fock. Nel metodo di Hartree, la funzione d'onda del sistema risulta semplicemente dal prodotto delle funzioni d'onda di singola particella di ogni elettrone che costituisce il sistema:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2)\dots\psi_N(\vec{x}_N) \quad (1.22)$$

Nel metodo di Hartree-Fock viene anche presa in considerazione l'antisimmetria fermionica della funzione d'onda, la quale è quindi espressa come un singolo determinante di Slater (prodotto di Hartree antisimmetrizzato):

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = |\psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2)\dots\psi_N(\vec{x}_N) > \quad (1.23)$$

La determinazione della funzione d'onda si esegue quindi minimizzando l'energia elettronica, intesa come valore di aspettazione dell'hamiltoniano elettronico su tale funzione d'onda:

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1.24)$$

Nell'approssimazione di sistema ad elettroni indipendenti, ciò che notoriamente viene trascurato è l'energia di correlazione, cioè il contributo energetico dovuto al fatto che il moto dei singoli elettroni dipende dal valore puntuale della funzione d'onda di ogni altro singolo elettrone. Nei metodi a particelle indipendenti l'effetto degli elettroni circostanti è invece descritto da un *campo medio* all'interno del quale si muove ogni singolo elettrone.

Per descrivere la correlazione elettronica, la funzione d'onda non può essere scritta come singolo prodotto o singolo determinante di Slater di funzioni di singola particella, ma deve essere sviluppata come serie di prodotti o determinanti. Generalmente si distinguono due casi. Il primo (*non degenera*) in cui la funzione d'onda elettronica esatta è descritta all'80-90 % da un singolo determinante e la serie di altri determinanti serve solo a descrivere la correlazione elettronica puntuale (o di corto raggio). Il secondo (*degenera*) in cui due o più determinanti hanno un peso dominante e fra loro comparabile nello sviluppo della funzione d'onda esatta: tali determinanti sono necessari al fine di descrivere effetti di correlazione a lungo raggio. Caso tipico di questo secondo caso è la presenza di legami deboli (o di regimi dissociativi) che si incontrano spesso in sistemi metallici, specialmente per metalli di transizione in cui entrano in gioco legami fra elettroni di tipo *d*. Si parla di sistemi *non degeneri* o *degeneri* perché nel primo caso lo spettro dell'hamiltoniano monoelettronico presenta una differenza di energia (*gap*) abbastanza consistente (maggiore di 0.5 eV) fra il livello occupato più alto in energia (HOMO) ed il livello virtuale più basso in energia (LUMO), mentre nel secondo caso il gap HOMO-LUMO risulta piccolo (dell'ordine di 0.1 eV o meno) oppure nullo.

Nell'ipotesi che la funzione d'onda Hartree-Fock sia una buona approssimazione di ordine zero alla funzione d'onda esatta del sistema, i metodi che cercano di migliorare questa prima approssimazione introducendo effetti di correlazione si definiscono *post-HF*. Tali metodi si distinguono in due classi:

- metodi variazionali
- metodi perturbativi

I metodi *variazionali* (Configuration Interaction - CI, MultiConfiguration Self Consistent Field - MC-SCF, ecc.) sviluppano la funzione d'onda come serie finita di determinanti di Slater scelti in base a criteri energetici o gerarchici (singole eccitazioni, doppie eccitazioni, ...) e diagonalizzano la matrice hamiltoniana corrispondente ottimizzando i coefficienti di tale espansione. Nel metodo CI i determinanti di Slater sono costruiti utilizzando le funzioni d'onda monoelettroniche ricavate risolvendo le equazioni HF; nel metodo MCSCF le funzioni d'onda di singola particella (oppure un loro sottoinsieme) sono riottimizzate

e sono quindi conglobate nei parametri variazionali da ottimizzare.

I metodi *perturbativi* (Møller-Plesset of  $n^{\text{th}}$  order - MPn, Coupled Cluster - CC, ecc.) si basano sullo sviluppo perturbativo dell'energia in funzione della differenza fra l'hamiltoniano esatto e l'hamiltoniano HF (operatore monoelettronico, somma degli operatori di Fock di ogni elettrone): tale differenza è supposta essere il parametro *piccolo* rispetto al quale viene eseguito lo sviluppo.

Entrambi i metodi post-HF non si prestano a condurre calcoli su sistemi metallici contenenti un numero di atomi superiore a 8-10. Questo è dovuto a due problemi:

1. il legame metallico è caratterizzato da notevolissimi effetti di delocalizzazione e quindi di correlazione elettronica; i metalli nello stato bulk costituiscono un sistema tipico di sistemi degeneri in cui il gap è nullo ma questi effetti sono già visibili in cluster piccoli (costituiti da 10-50 atomi). In queste condizioni, il metodo HF, che ignora la correlazione elettronica, produce una descrizione di ordine zero in cui l'ampiezza delle bande è largamente sovrastimata e la densità degli stati a livello di Fermi diverge. La grande differenza fra la funzione d'onda esatta e questa prima approssimazione fa sì che sia molto difficile introdurre correzioni che riescano a ristabilire una buona descrizione del sistema.
2. quando si trattano cluster di metalli di transizione, in particolare, la descrizione del legame metallico è complicata dalla presenza di legami deboli fra elettroni di tipo  $d$ , determinata dallo scarso overlap delle funzioni d'onda: come già anticipato, tale interazione necessita di una descrizione polideterminante (caso degenero) di ordine zero della banda di valenza anche a prescindere dal contributo dato dalla banda di conduzione (determinanti eccitati).

Nell'affrontare questi sistemi, i metodi variazionali presentano quindi il problema di necessitare di eccitazioni di ordine elevato (rispetto al determinante di ordine zero), mentre i metodi perturbativi presentano il ben noto problema degli *intruder states* nel caso di sistemi degeneri. Per superare questi problemi, sarebbero necessari calcoli post-HF di altissimo costo computazionale, di fatto impraticabili già per cluster metallici costituiti da 5-10 atomi. Viceversa, il metodo DFT, pur fornendo una descrizione empirica ed approssimata della correlazione elettronica, la introduce già nella funzione d'onda di ordine zero; inoltre, dal punto di vista computazionale, il metodo presenta il vantaggio di essere a particelle indipendenti e quindi applicabile, sfruttando le risorse attualmente disponibili, anche a sistemi composti da qualche centinaio di atomi.

### 1.1.3 Approcci semi-empirici: potenziali di interazione metallo-metallo e parametrizzazione dell'interazione Au-Au

I potenziali di interazione atomo-atomo costituiscono un'alternativa all'applicazione dei metodi da principi primi. Poiché questi metodi non trattano la risoluzione del problema elettronico, non possiamo aspettarci che essi riproducano effetti di natura quantistica; nonostante questo, se la derivazione del potenziale viene eseguita mediante procedure di parametrizzazione su risultati di calcoli da principi primi o su risultati sperimentali che mirano a mettere in luce gli aspetti chiave dell'interazione, la *fisica* del sistema può venire riprodotta ad un buon livello di accuratezza. Inoltre, l'enorme risparmio computazionale che questo tipo di approccio offre, si traduce nella possibilità di indagare su sistemi composti da un maggiore numero di atomi e quindi di eseguire simulazioni su sistemi di taglia realistica, al fine di mettere in luce l'accordo o meno delle previsioni teoriche con i risultati dell'evidenza sperimentale. Tale confronto può essere utile, da una parte, al teorico, per effettuare raffinamenti del potenziale empirico, e dall'altra, allo sperimentale, per ricevere suggerimenti sull'origine fisica del comportamento manifestato dal sistema sotto esame.

Di norma, negli approcci di tipo empirico si suppone che l'energia totale del sistema risulti dalla somma

dei contributi derivanti dai suoi atomi componenti secondo l'espressione:

$$E_{tot} = \sum_i^{atoms} E_i \quad (1.25)$$

A sua volta, l'energia dell' $i$ -esimo sito di interazione è normalmente decomposta in un contributo attrattivo stabilizzante ed un contributo repulsivo destabilizzante, entrambi dipendenti da una qualche funzione generalizzata  $GCV_i$  delle coordinate del sistema:

$$E_{tot} = \Phi_{Rep}(GCV_i^{Rep}) - \Phi_{Att}(GCV_i^{Att}) = \Phi_{Rep}\left[\sum_{j \neq i}^{atoms} f^{Rep}(r_{ij}^{\vec{}})\right] - \Phi_{Att}\left[\sum_{j \neq i}^{atoms} f^{Att}(r_{ij}^{\vec{}})\right] \quad (1.26)$$

La forma delle quattro funzioni  $\Phi_{Rep}$ ,  $f^{Rep}$ ,  $\Phi_{Att}$  e  $f^{Att}$  individua univocamente il potenziale. Come anticipato poc'anzi, la determinazione dei parametri da cui dipende la forma analitica di ciascuna delle quattro funzioni può essere eseguita mediante procedure di fitting sui risultati di calcoli ad hoc da principi primi oppure sui risultati di misure sperimentali.

Il caso più semplice è offerto dal potenziale di interazione metallo-metallo RGL [47], in cui la forma analitica delle quattro funzioni sopra elencate risulta la seguente:

$$\begin{aligned} \Phi_{Rep}(x) &= Ax & f^{Rep}(r_{ij}^{\vec{}}) &= e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_o}-1)} \\ \Phi_{Att}(x) &= \xi\sqrt{x} & f^{Att}(r_{ij}^{\vec{}}) &= e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_o}-1)} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Da queste espressioni si ricava che:

$$E_{tot} = A \sum_{j \neq i}^{atoms} e^{-p(\frac{r_{ij}}{r_o}-1)} - \xi \sqrt{\sum_{j \neq i}^{atoms} e^{-2q(\frac{r_{ij}}{r_o}-1)}} \quad (1.28)$$

I parametri  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$  e  $r_o$  sono fittati sui valori sperimentali dell'energia coesiva del metallo bulk, della costante reticolare e di costanti elastiche indipendenti. Le caratteristiche peculiari che si possono ricavare dalla forma analitica in cui è espresso questo potenziale sono le seguenti:

1.  $E_i$  dipende in maniera isotropa dal numero di vicini e dalla loro distanza dall'atomo  $i$
2. il contributo repulsivo ha un andamento esponenziale decrescente all'aumentare della distanza atomo-atomo ed ha la forma di un potenziale di coppia additivo
3. il contributo attrattivo ha lo stesso andamento esponenziale decrescente all'aumentare della distanza, ma non è additivo rispetto al numero di vicini (a causa della presenza della radice quadrata): questo aspetto analitico dell'interazione attrattiva esprime il carattere *many-body* dell'interazione metallo-metallo.
4. i parametri  $p$  e  $q$  determinano l'estensione spaziale del potenziale repulsivo ed attrattivo, rispettivamente. Solitamente  $p$  risulta molto più grande di  $q$ , perché esso descrive il potenziale repulsivo a corto raggio che si traduce in un'interazione di volume escluso (analiticamente, se  $p < 2q$ , il sistema risulta instabile rispetto alla decomposizione in unità dimeriche). Quanto più grande è il valore di  $q$ , tanto più il potenziale attrattivo risulta a corto raggio ed il carattere *many-body* acquista importanza.

Nonostante che i parametri del potenziale RGL siano fittati su grandezze riguardanti i metalli nello stato bulk, tale potenziale riproduce spesso con sufficiente accuratezza anche le proprietà energetiche e strutturali di sistemi finiti, quali i piccoli cluster. L'accuratezza e l'affidabilità dei risultati del potenziale sono

però altamente dipendenti dalla natura chimica dei metalli costituenti. Ad esempio, nel caso di metalli come il rame e l'argento, la configurazione elettronica  $nd^{10}(n+1)s^1$  fa sì che le proprietà metalliche siano fondamentalmente dovute al comportamento dell'elettrone  $s$  spaiato, il quale è caratterizzato da una distribuzione sferica di densità e determina quindi un legame metallico con caratteristiche di isotropia spaziale. Al contrario, nei metalli appartenenti alla terza serie di transizione, come l'oro ed il platino, a causa di peculiari effetti relativistici, gli orbitali  $d$  risultano destabilizzati in energia (rispetto ai metalli degli stessi gruppi ma appartenenti alle prime due serie di transizione) e prendono parte anch'essi al legame metallico. Gli orbitali  $d$ , però, hanno una distribuzione spaziale anisotropa e determinano forti effetti di direzionalità nel legame metallico nei quali sono coinvolti [48, 49]. Gli effetti di direzionalità non sono inclusi nella formulazione analitica del potenziale RGL, il quale si limita a valutare la distanza degli atomi vicini e non la distribuzione spaziale intorno all'atomo di riferimento. Il potenziale RGL è quindi in grado di descrivere con buona accuratezza cluster metallici di argento e rame, mentre incontra delle serie difficoltà nella descrizione di sistemi di oro e platino.

Questa ed altre motivazioni ci hanno stimolato ad intraprendere un lavoro di affinamento del potenziale RGL, al fine di ridurre la discrepanza fra i risultati dei calcoli empirici RGL da una parte e l'evidenza sperimentale o i risultati di calcoli da principi primi dall'altra. Questa operazione di riparametrizzazione del potenziale atomo-atomo ci ha permesso di sviluppare un protocollo generale che si articola nei seguenti punti:

- dividere i risultati dei calcoli da principi primi, oppure i risultati sperimentali, in un *training set* ed in un *validation set*: gli elementi del *training set* sono utilizzati per eseguire la parametrizzazione, mentre gli elementi del *validation set* servono a verificare se l'operazione di parametrizzazione ha avuto l'effetto di includere gli effetti fisici desiderati nel potenziale
- le funzioni  $\Phi$  e  $f(r_{ij})$  dipendono da un certo numero di parametri *lineari* e *non-lineari* che devono essere fittati sui risultati numerici degli elementi del *training set*. Tale operazione di fitting viene eseguita nel modo seguente:
  - i parametri *lineari* vengono ottimizzati mediante una regressione basata sul metodo dei minimi-quadrati
  - i parametri *non lineari* sono ottimizzati mediante un algoritmo BHGO (Basin Hopping Global Optimization) [50], la cui implementazione è illustrata nella sezione 1.2.1

La scelta della forma analitica delle funzioni  $\Phi$  è stata fatta nel nostro caso sulla base dell'intuizione fisica, ma è stato recentemente mostrato come anch'essa possa essere migliorata ed automatizzata mediante tecniche di *Interpolazione Gaussiana Multi-Dimensionale*.

Il protocollo appena delineato verrà applicato in questa sezione e nelle successive allo sviluppo di potenziali metallo-metallo, metallo-superficie e metallo-legante organico.

Il primo caso che viene trattato è quello della parametrizzazione del potenziale atomo-atomo nel caso dell'oro al fine di includere gli effetti di direzionalità nella formazione del legame metallico. Prima di entrare nella derivazione dettagliata del potenziale, è opportuno fare alcune considerazioni introduttive, le quali, oltre a rimarcare la necessità di eseguire un affinamento del potenziale, sono anche in grado di mettere in luce i parametri fisici che entrano in gioco in questo tipo di sistemi metallici.

In Figura (1.1) viene mostrato il confronto fra le curve di energia coesiva in funzione di un *breathing* globale del sistema oro fcc bulk determinata mediante un calcolo DFT/PW/PW91 e mediante un calcolo con potenziale empirico RGL; nel caso del calcolo DFT, il valore dell'energia coesiva al punto di minimo

e della costante reticolare di equilibrio sono stati opportunamente riscaldati per riprodurre i valori sperimentali. Come si può osservare dalla figura, una volta eseguito il riscaldamento, le due curve riproducono in maniera molto accurata l'andamento dell'energia coesiva in funzione della costante reticolare.

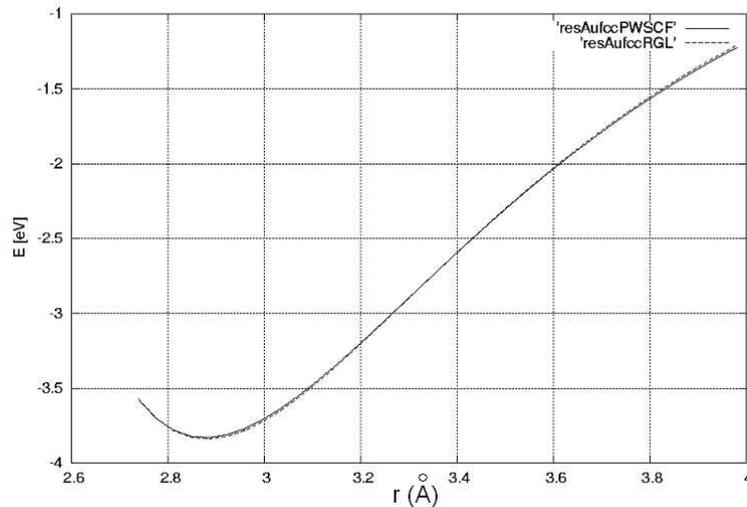


Figura 1.1: confronto fra l'andamento dell'energia coesiva di un reticolo di oro fcc al variare della distanza fra atomi primi vicini previsto dal potenziale RGL (linea tratteggiata) e dal metodo DFT/PW/PW91 (linea continua). I valori DFT sono stati opportunamente riscaldati in modo da riprodurre i valori della distanza di equilibrio e dell'energia coesiva sperimentali

In Figura (1.2) sono riportate invece le curve di energia coesiva nel caso di un *breathing* globale per due sistemi modello: una monolayer (111) fcc ed una bilayer (111) fcc; in entrambi i casi, i risultati DFT sono stati riscaldati secondo gli stessi fattori trovati nell'andamento dell'energia coesiva. Nel caso della bilayer, il valore della distanza riportato in ascissa si riferisce sia alla distanza fra atomi primi vicini nel piano sia fra atomi primi vicini appartenenti a layer diverse. Dai due andamenti si può osservare che:

1. il potenziale RGL fornisce una descrizione non troppo inaccurata della bilayer, mentre sottostima l'energia coesiva della monolayer
2. l'energia coesiva di equilibrio della monolayer, a livello DFT, è in valore assoluto addirittura superiore a quella della bilayer, tenendo comunque presente che, nel punto di minimo della curva, i due piani della bilayer non si trovano alla loro distanza ottimale.

Soprattutto il secondo punto è impossibile da riprodurre mediante un potenziale empirico non direzionale, che tiene conto del numero e della distanza, ma non della disposizione spaziale degli atomi vicini: nella monolayer, infatti, la coordinazione risulta  $\approx 6$ , e quindi il potenziale stima che la sua energia coesiva sia minore di quella della bilayer, nella quale la coordinazione è  $\approx 9$ . Di conseguenza, se si vuole descrivere correttamente entrambi i sistemi, sarà necessario introdurre nel potenziale di interazione atomo-atomo dei termini che tengano conto della destabilizzazione del sistema bilayer: tale destabilizzazione deriva dall'*asimmetria* della bilayer, in cui un atomo ha 6 primi vicini nella sua layer e 3 nell'altra, ma posizionati solo da una parte rispetto al piano in cui si trova. Se consideriamo la distribuzione spaziale degli atomi, vediamo che nella bilayer la distribuzione possiede un momento di dipolo diverso da zero, al quale è perciò associato un termine energetico destabilizzante; nella monolayer, al contrario, tutti i momenti dispari della distribuzione sono nulli grazie alla sua maggiore simmetria. Ci si può chiedere se sia veramente utile

descrivere con accuratezza un sistema quale la monolayer fcc (111). La risposta è affermativa, poiché questa configurazione è molto comune in cluster e superfici ricostruite di oro: due esempi sono riportati nelle Figure (1.3) e (1.4). Nella Figura (1.3) viene riportata una ricostruzione energeticamente favorevole del cluster  $\text{Pt}_{55}$  icosaedrico con la creazione di un motivo strutturale tipo *rosone* [51]; tale ricostruzione è analoga a quella del cluster  $\text{Au}_{55}$ . Come si può vedere dalla figura, a livello di potenziale empirico RGL - struttura (a) - nel motivo tipo rosone l'atomo centrale rimane più in profondità, mentre a livello DFT - struttura (b) - lo stesso atomo risale alla superficie e forma con gli sei altri atomi della corona quella che può essere considerata una faccetta fcc (111). In questo tipo di configurazione, la coordinazione di tutti gli atomi coinvolti decresce considerevolmente, ma al tempo stesso decresce anche l'*asimmetria* orientazionale (in particolare il momento dipolare) sia degli atomi sulla corona che dell'atomo al centro del rosone. Tale motivo strutturale, con creazione di facce o superfici (111), è un motivo ricorrente in molti altri piccoli cluster di oro. Analoghe considerazioni valgono anche per molte superfici di oro. Ad esempio, nella ricostruzione di *missing row* della superficie (110), vedi Figura (1.4), si può notare come a livello sperimentale [52] gli atomi sulla faccetta (111), numerati come  $p_2$  in Figura (1.4), si spostino leggermente verso l'alto e verso l'esterno, mentre gli atomi del bulk rilassino fortemente verso l'interno della superficie. Il risultato di tale rilassamento è che l'atomo  $p_2$  si trova ad una distanza di  $\approx 2.7 \text{ \AA}$  dai primi vicini sulla faccetta (111) del versante, mentre si trova ad una distanza di  $\approx 3.0 \text{ \AA}$  dagli atomi interni, i quali danno contributo dipolare destabilizzante di asimmetria.

Dagli esempi che abbiamo portato, si può concludere che il contributo dominante alla direzionalità del legame metallico è dato proprio dal termine dipolare.

La forma analitica generale del termine dipolare è data dalla seguente espressione:

$$d_i = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \left( \sum_{j \neq i}^{atoms} f(r_{ij}) \frac{r_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}} \right)^2 \quad (1.29)$$

dove ricordiamo che  $f(r_{ij})$  è una funzione generalizzata delle coordinate. Il termine di correzione angolare di ordine successivo è il quadrupolo, il quale ha la seguente espressione analitica generale:

$$q_i = \sum_{\alpha}^{x,y,z} \sum_{\beta}^{x,y,z} \left( \sum_{j \neq i}^{atoms} f(r_{ij}) \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}^2} \right)^2 - \frac{1}{3} \left( \sum_{j \neq i}^{atoms} f(r_{ij}) \right)^2 \quad (1.30)$$

La procedura di riparametrizzazione del potenziale si è quindi svolta dividendo i sistemi del *training set* in sistemi (1) per il fitting dei parametri *sferici* (non-dipolari) del potenziale ed in sistemi (2) per il fitting dei parametri *dipolari*.

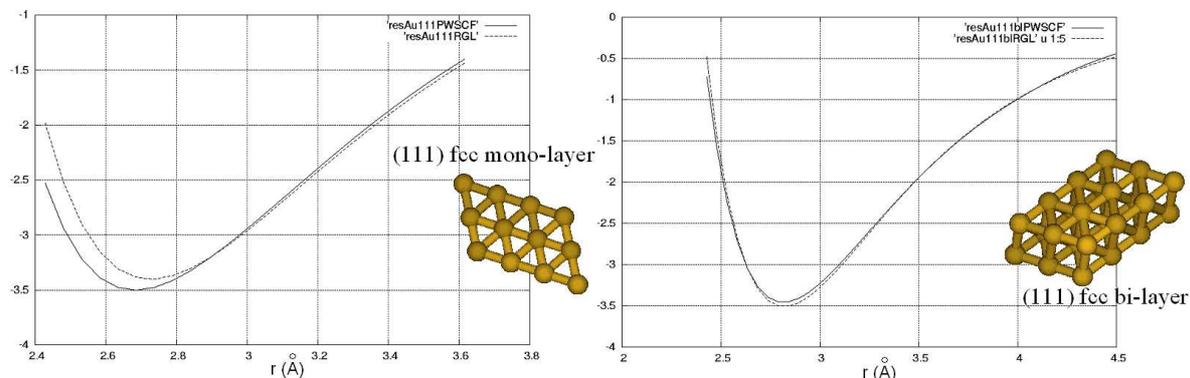


Figura 1.2: andamenti RGL e DFT delle energie coesive in funzione della distanza fra atomi primi vicini nel caso di una monolayer di oro (sinistra) e di una bilayer di oro fcc (destra). Ai risultati DFT sono applicati gli stessi fattori di riscaldamento utilizzati nel caso del metallo bulk mostrato in Figura (1.1)

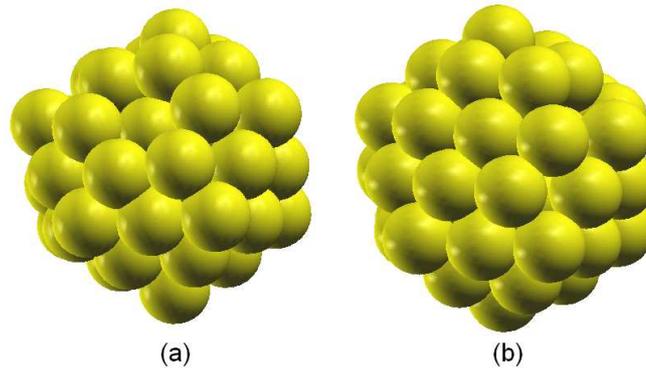


Figura 1.3: struttura ottimizzata del cluster  $Pt_{55}$  a livello di potenziale RGL, (a), e a livello DFT, (b). Il motivo analogo si riscontra anche nel cluster  $Au_{55}$

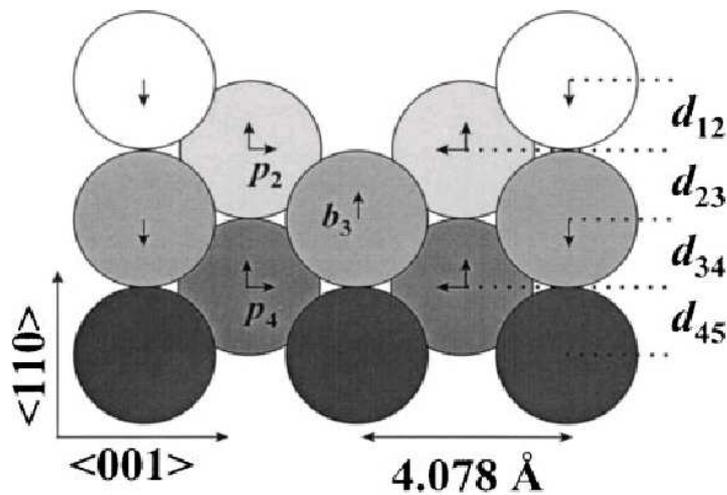


Figura 1.4: ricostruzione missing row della superficie (110) dell'oro

1. il contributo sferico all'energia del sito  $i$ -esimo di questi sistemi è stata espresso nella seguente forma:

$$E_i^{sph} = P_1[cn_i^{(1,1)}]cn_i^{(1)} - P_2[cn_i^{(2,2)}]\sqrt{cn_i^{(2)}} \quad (1.31)$$

dove  $cn_i^{(k)}$  e  $cn_i^{(k,k)}$  sono funzioni della coordinazione e  $P_1$  e  $P_2$  sono polinomi di terzo ordine. Questa espressione di  $E_i$  rappresenta una generalizzazione del modello RGL nel quale i coefficienti della parte repulsiva (il primo termine dell'equazione (1.31) e della parte attrattiva (il secondo termine dell'equazione) dipendono da funzioni opportune delle coordinate, in modo simile a quanto si verifica in modelli quali il *glue model*. I coefficienti lineari dei polinomi  $P_1$  e  $P_2$  sono fittati sui risultati di calcoli DFT mediante l'algoritmo dei minimi quadrati, mentre i coefficienti dai quali  $E_i$  dipende non-linearmente sono ottenuti mediante l'applicazione di un algoritmo di Basin Hopping Global Optimization.

2. il contributo dipolare all'energia del sito  $i$ -esimo è stato espresso nella seguente forma:

$$E_i^{dip} = \{P_3[cn_i^{(3)}] + P_4[cn_i^{(3)}]q_i\}d_i \quad (1.32)$$

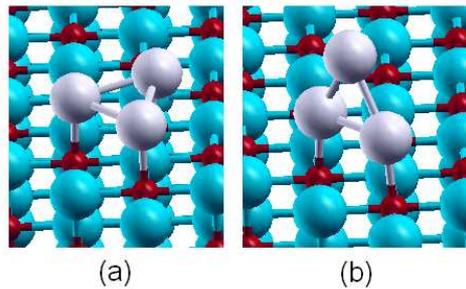


Figura 1.5: (a) configurazione adesa del cluster  $\text{Pd}_3$  - minimo globale secondo il potenziale Mottet (b) configurazione perpendicolare alla superficie con il piano della molecola lungo la direzione  $[110]$  - minimo globale secondo il modello DFT/PW91. In figura, gli atomi rossi sono atomi di ossigeno, gli azzurri di magnesio ed i grigi di palladio

In questa espressione,  $P_3$  e  $P_4$  sono un polinomio del terzo ordine,  $cn_3^{(3)}$  è una funzione delle coordinate,  $q_i$  è il contributo quadrupolare definito in termini di una funzione esponenziale semplice ed  $d_i$  è il contributo dipolare definito in termini di un polinomio di ordine sei. E' da notare come il prodotto  $q_i d_i$  non sia mai stato utilizzato prima, mentre i presenti risultati dimostrano come questo termine sia essenziale per una descrizione accurata del contributo dipolare all'energia.

Come nel caso della parte sferica, i parametri lineari sono stati fittati mediante un algoritmo di minimi quadrati, mentre i parametri non lineari sono stati fittati con l'algoritmo di Basin Hopping Global Optimization.

Come unici esempi di sistemi di *validazione* riportiamo che: (i) la ricostruzione *missing row* della superficie (110) del bulk fcc risulta energeticamente favorita e in grado di riprodurre i rilassamenti locali osservati sperimentalmente e discussi sopra; (ii) nel caso del cluster  $\text{Au}_{20}$ , questo potenziale, al contrario del semplice RGL, prevede che il minimo globale corrisponda ad una struttura a gabbia, che però non coincide con il tetraedro, come invece osservato sperimentalmente [53]. Rispetto ad altre strutture a gabbia, a livello DFT [26] il tetraedro è stabilizzato da un forte effetto di chiusura di guscio elettronico che non è riproducibile dal potenziale.

#### 1.1.4 Approcci semi-empirici: potenziali di interazione metallo-superficie e parametrizzazione dell'interazione Pd/MgO e Au/MgO

Un potenziale empirico per l'interazione Pd/MgO è stato già derivato da C. Mottet et al. [54] ed utilizzato nel calcolo della struttura di equilibrio di cluster fcc cresciuti pseudomorficamente sulla superficie (100) di MgO e di dimensione minima di un nm (taglie fino a più di 100 atomi). Questo potenziale è stato da noi testato tramite calcoli DFT su piccoli cluster (dal monomero fino al tetramero) anch'essi assorbiti sulla superficie regolare: per queste taglie, i risultati hanno evidenziato delle differenze significative fra le predizioni di tale potenziale e quelle del metodo DFT. Ad esempio, è risultato come il trimero di palladio, nella sua configurazione più stabile a livello di potenziale aderisca alla superficie - Figura (1.5a) - mentre la configurazione perpendicolare alla superficie - Figura (1.5b) - costituisca un punto di sella. Al contrario, a livello DFT, il minimo assoluto del trimero assorbito corrisponde alla configurazione perpendicolare [55, 56, 57, 58] e la configurazione adesa rappresenta invece un minimo locale più alto in energia. Questo effetto non può essere razionalizzato in termini di un potenziale di interazione metallo/superficie in cui l'energia di adesione di un atomo di palladio dipende solo dalla posizione rispetto alla superficie e dal numero di suoi primi vicini metallici. La stabilizzazione della configurazione perpendicolare alla

superficie, in particolare, dipende evidentemente da un incremento dell'energia di adesione dei due atomi a contatto nel momento in cui il terzo atomo si trova al di sopra di essi; una possibile ipotesi è che tale configurazione permetta una migliore polarizzabilità della densità elettronica del metallo [59, 60, 61, 62], compensando la perdita dovuta alla mancata interazione diretta. Tale effetto, che può essere classificato anch'esso come direzionale, fa sì che si determini un contributo stabilizzante ogni qualvolta in un sistema metallico assorbito degli atomi metallici si trovino *al di sopra* di altri atomi metallici direttamente interagenti con la superficie. Per questa sua natura, esso è stato da noi denominato effetto *metal-on-top*: il suo contributo risulta fondamentale nella determinazione delle strutture di minima energia dei piccoli cluster di palladio, ma ancora di più, come vedremo, nel caso dei piccoli cluster dei metalli coinage (rame, argento ed oro) [59, 60, 61, 62].

Per comprendere meglio alcuni concetti chiave che stanno alla base della riparametrizzazione del potenziale Pd/MgO da noi operata, è conveniente iniziare da una breve descrizione qualitativa dell'interazione metallo/superficie nel caso di assorbimento di aggregati metallici di palladio.

L'interazione metallo-superficie viene di norma decomposta in tre componenti:

1. la repulsione fra le nuvole elettroniche (in particolare degli elettroni di core) degli ioni della superficie e del metallo
2. il contributo di polarizzazione: il metallo risponde al campo elettrostatico generato dalla superficie deformando e polarizzando la sua distribuzione di carica elettronica; quello che si determina è un momento di dipolo che si allinea al campo della superficie
3. la componente di interazione chimica

Nel caso di assorbimento di un atomo isolato di palladio su un atomo di ossigeno (che lega l'atomo metallico in maniera più forte di ogni altro sito della superficie), il meccanismo chiave per la formazione del legame chimico consiste nell'ibridazione  $s - d$  degli orbitali del metallo, che sono in grado di mescolarsi con l'orbitale  $2p_z$  dell'atomo di ossigeno sottostante [63, 64], vedi Figura (1.6).

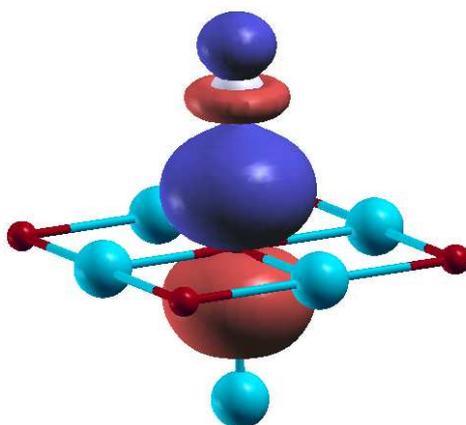


Figura 1.6: mescolamento degli orbitali  $4d_{z^2}$  e  $5s$  del palladio e  $2p_z$  dell'ossigeno sottostante

Queste considerazioni risultano valide nel caso di interazione di un singolo atomo di palladio con un sito di ossigeno della superficie. Ma qual'è l'evoluzione della natura dell'interazione al crescere della coordinazione metallica, ossia quando il palladio si trova a dover interagire sia con la superficie che con altri

atomi metallici intorno ad esso? Per capire questo, è stata condotta un'analisi della variazione dell'energia di adesione al crescere della coordinazione metallica in assenza di effetti *metal-on-top*: questo è stato realizzato, in pratica, scegliendo sistemi in cui tutti gli atomi di metallo si trovassero a contatto diretto con la superficie di MgO. L'andamento dell'energia di adesione e della distanza di equilibrio per questi sistemi è mostrato in Figura (1.7).

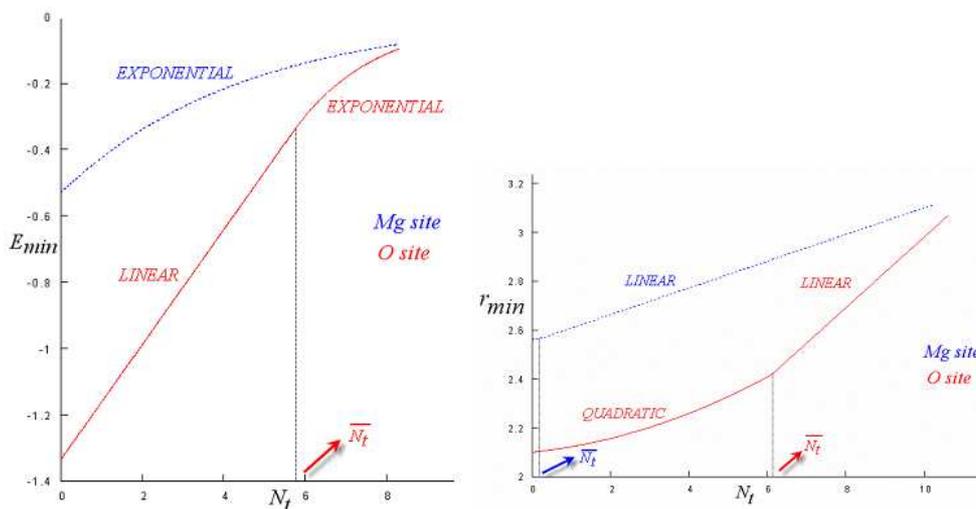


Figura 1.7: andamento dell'energia di adesione (sinistra) e della distanza di equilibrio (destra) al crescere della coordinazione nel caso di palladio assorbito su siti ossigeno della superficie regolare (100) di MgO

Entrambi gli andamenti possono essere descritti in termini di due regimi qualitativamente diversi. Si può osservare che nel primo regime l'energia di adesione diminuisce linearmente al crescere della coordinazione e la distanza di equilibrio dalla superficie aumenta quadraticamente: in tale regime prevale l'interazione di *legame chimico* fra il metallo e la superficie. Nel secondo regime, invece, l'energia di adesione diminuisce esponenzialmente al crescere della coordinazione e la distanza di equilibrio dalla superficie aumenta linearmente: in tale regime metallo e superficie interagiscono prevalentemente attraverso un meccanismo di *polarizzazione*. Il primo regime è caratteristico del sito dell'ossigeno a bassa coordinazione; il secondo regime è caratteristico del sito del magnesio (che non possiede elettroni di valenza per dare interazione chimica con il metallo) e del sito dell'ossigeno ad alta coordinazione. Per gli altri siti, ed in particolare per il sito *hollow*, si hanno comportamenti intermedi. Questi andamenti possono essere razionalizzati pensando che, all'aumentare della coordinazione, diminuisce la capacità del metallo di legarsi alla superficie, mentre aumenta la capacità di legarsi ad altri atomi di palladio per formare legami metallici ben più forti dell'interazione con la superficie.

Passiamo ora ad una trattazione specifica della forma analitica del potenziale Pd/MgO da noi sviluppato. In parallelo, verrà anche esposto il procedimento seguito da Mottet per la derivazione del suo potenziale; questo viene fatto per due ragioni: (i) al fine di mettere in luce differenze e somiglianze dei due modelli; (ii) perchè la forma del potenziale scelta per descrivere l'interazione Au/MgO ricalca la forma del potenziale Mottet Pd/MgO tranne che per una scelta diversa dei sistemi di parametrizzazione. Sottolineiamo che, in entrambi i casi, il fitting dei parametri da cui dipende il potenziale è stato eseguito sulla base dei risultati di calcoli DFT/GGA eseguiti applicando un modello periodico.

In entrambi i modelli, l'energia di adesione è espressa come somma derivante dal contributo di ogni singolo

atomo del cluster assorbito sulla superficie:

$$E^{adhesion} = \sum_i^{atoms} E_i(x, y, z; \{\vec{r}_j\}, j \neq i) \quad (1.33)$$

Da questa espressione, risulta chiaro che l'energia di adesione del singolo atomo,  $E_i$ , dipende dalla posizione di tale atomo rispetto alla superficie, ma anche dalla sua coordinazione metallica (attraverso la distanza dagli altri atomi del cluster). Nel seguito la dipendenza dalla coordinazione dell'atomo  $i$ -esimo verrà espressa attraverso il generico numero di coordinazione  $N_i$ .

La dipendenza di  $E_i$  dalla coordinata  $z$ , cioè dall'altezza dell'atomo metallico rispetto alla superficie, è espressa diversamente nel modello Mottet e nel nostro modello:

- nel modello Mottet  $E_i(z)$  è espressa da una funzione di Morse che dipende dai tre parametri  $a_i(x, y, N_i)$ :

$$E_i(x, y, z; N_i) = a_1[e^{-2a_2(z-a_3)} - 2e^{-a_2(z-a_3)}] \quad (1.34)$$

- la nostra scelta si è invece orientata verso una funzione tipo RGL, cioè somma di due esponenziali con esponenti indipendenti:

$$E_i(x, y, z; N_i) = Ae^{-p(\frac{z}{z_o(x,y)}-1)} - \xi e^{-q(\frac{z}{z_o(x,y)}-1)} \quad (1.35)$$

dove i parametri  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$  e  $z_o$  dipendono da  $(x, y, N_i)$ . Di questi cinque parametri, solo quattro risultano indipendenti (in quanto si deve imporre che  $E_i$  abbia il suo minimo in corrispondenza di  $z_o$ ) e, fissando inoltre il parametro del potenziale repulsivo  $p$  ad un valore costante e pari a 7.5 (come è risultato essere verificato in ottima approssimazione), il numero dei parametri indipendenti si riduce a tre, come nel caso del potenziale Mottet.

In entrambi i casi, quindi, la procedura di fitting necessita della determinazione di tre grandezze che caratterizzano in maniera univoca la curva  $E(z)$ . Le tre quantità scelte in entrambi i casi sono state le stesse:

1. il valore della distanza di equilibrio dalla superficie,  $z_o(x, y, N_i)$
2. il valore dell'energia di adesione alla distanza di equilibrio,  $E_{min}(x, y, N_i)$
3. il valore della curvatura  $\omega_{min}$ , ottenuto sviluppando armonicamente il potenziale attorno al punto di minimo

Per quanto riguarda la dipendenza di  $z_o$ ,  $E_{min}$  e  $\omega_{min}$  dalla coordinazione, i due modelli si comportano in modo diverso:

- il potenziale Mottet ipotizza un decadimento esponenziale dei parametri  $a_i(x, y, N_i)$  al crescere della coordinazione, secondo la seguente espressione:

$$a_i(x, y, N_i) = b_{i1}(x, y) + b_{i2}(x, y)e^{-N_i/b_{i3}(x,y)} \quad (1.36)$$

- nel nostro caso, viene presa in considerazione l'esistenza dei due regimi descritti sopra (regime di *legame chimico* e regime di *polarizzazione*), il che si traduce, ad esempio, nel seguente andamento per  $E_{min}$

$$E_{min}(x, y, N_i) = \begin{cases} A_1(x, y) + A_2(x, y)N_i & N_i \leq \overline{N}_i(x, y) \quad \text{legame chimico} \\ A_3(x, y)e^{-A_4(x,y)(N_i-\overline{N}_i(x,y))} & N_i \geq \overline{N}_i(x, y) \quad \text{polarizzazione} \end{cases} \quad (1.37)$$

Come già descritto, l'andamento di  $z_o$  è crescente quadratico nel regime di legame chimico e crescente lineare nel regime di polarizzazione. Per quanto riguarda l'andamento di  $\omega_{min}$ , abbiamo trovato che esso risulta linearmente crescente nel regime di legame chimico e approssimativamente costante nel regime di polarizzazione.

Una volta determinata la dipendenza dalla coordinazione, è di cruciale importanza la scelta dei sistemi sui quali eseguire il fitting dei parametri. Nel caso del potenziale Mottet per il sistema Pd/MgO, i tre sistemi scelti sono stati:

1. il singolo atomo di palladio (coordinazione = 0)
2. una monolayer pseudomorfa di palladio (coordinazione  $\approx 4$ )
3. una bilayer fcc pseudomorfa di palladio (coordinazione  $\approx 8$ )

Secondo questa scelta, l'effetto *metal-on-top* è considerato implicitamente attraverso la scelta del terzo sistema (la bilayer) in cui sono presenti degli atomi on-top non direttamente legati alla superficie.

Nel nostro approccio, si è operata la scelta di descrivere separatamente l'effetto *metal-on-top*, per cui la scelta dei tre sistemi usati per ricavare solo la componente *non metal-on-top* è caduta sui tre sistemi pseudomorfi seguenti (riportati in Figura (1.8)):

1. il singolo atomo di palladio (coordinazione = 0)
2. una fila di atomi di palladio (coordinazione  $\approx 2$ )
3. una monolayer pseudomorfa di palladio (coordinazione  $\approx 4$ )

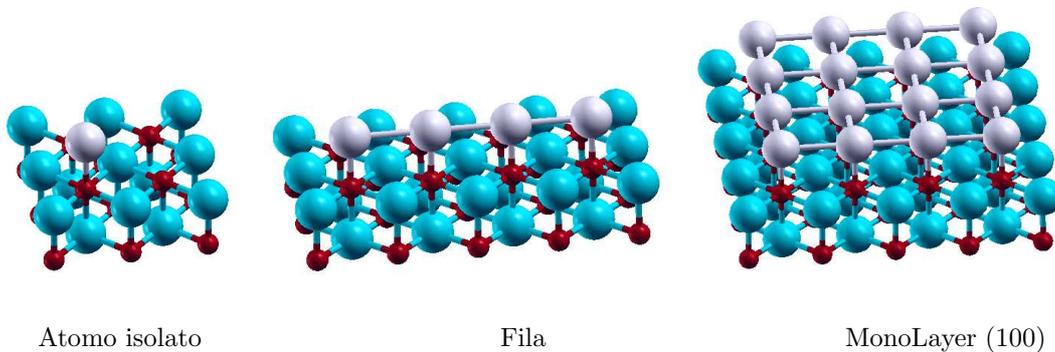


Figura 1.8: sistemi scelti per la parametrizzazione dell'interazione diretta Pd/MgO

Nel caso del potenziale di interazione Au/MgO, sviluppato in collaborazione con Mottet, la scelta è caduta su una descrizione implicita dell'effetto *metal-on-top* mediante la scelta dei seguenti sistemi:

1. il singolo atomo di oro (coordinazione  $\approx 0$ )
2. una piramide a base quadrata di oro con i quattro atomi basali adesi in configurazione pseudomorfa (coordinazione  $\approx 3$ ), mostrato in Figura (1.9)
3. una bilayer fcc pseudomorfa di oro (coordinazione  $\approx 8$ )

Nel caso dell'oro, infatti, l'effetto *metal-on-top* è così forte che l'energia di adesione di una bilayer fcc risulta più grande di quella di una monolayer. Adottando i tre sistemi scelti da Mottet nel caso del palladio (atomo, monolayer e bilayer) l'andamento dell'energia di adesione in funzione della coordinazione non

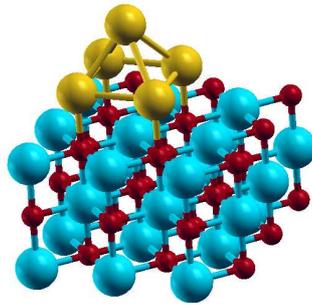


Figura 1.9: piramide a base quadrata di oro cresciuta pseudomorficamente sulla superficie

può corrispondere, neppure qualitativamente, a quello di una semplice funzione esponenziale decrescente; al fine di mantenere la forma analitica semplice del modello Mottet, e, al tempo stesso, mimare l'effetto *metal-on-top* senza introdurlo esplicitamente, la scelta dei tre sistemi è caduta su quelli appena elencati, i quali sono caratterizzati da un'energia di adesione decrescente all'aumentare della coordinazione e due di essi (la piramide e la bilayer) conglobano effetti di polarizzazione.

Un altro punto importante che riguarda la dipendenza dalla coordinazione metallica consiste nella scelta della forma analitica della funzione che descrive il numero di coordinazione. Nel potenziale Mottet, la coordinazione metallica viene calcolata semplicemente contando gli atomi vicini all'atomo di riferimento presenti in una sfera di coordinazione di raggio fissato; al variare della distanza, la funzione della coordinazione ha perciò un andamento discontinuo a gradino (funzione di Heavyside). Per evitare i problemi numerici derivanti da questa discontinuità, nel nostro caso abbiamo deciso di esprimere la coordinazione metallica come funzione continua e derivabile mediante una somma di funzioni esponenziali:

$$N_i = \sum_{j \neq i}^{atoms} e^{-\alpha(r_{ij}/r_o - 1)} \quad (1.38)$$

dove il parametro  $\alpha$  è stato opportunamente fittato su calcoli DFT eseguiti sul *breathing* di una fila di atomi e di una monolayer di atomi.

L'ultimo punto da considerare è la dipendenza dei parametri dalle coordinate *in-plane*  $(x, y)$ . La dipendenza di  $z_o$ ,  $E_{min}$  e  $\omega_{min}$  da  $(x, y)$  deve ricalcare il profilo periodico della superficie di MgO, con le sue valli (in corrispondenza dei siti di ossigeno) e le sue cime (in corrispondenza dei siti di magnesio). I due modelli differiscono nel numero di funzioni armoniche di Fourier da utilizzare per descrivere la topografia della superficie:

- nel potenziale Mottet, sono incluse solo le prime tre armoniche dello sviluppo ed il sampling della topografia della superficie è operato eseguendo il calcolo solo sui siti ossigeno, magnesio ed hollow. La dipendenza dei parametri  $b_{ij}$  che figurano nell'equazione (1.36) dalle coordinate  $(x, y)$  è quindi la seguente:

$$b_{ij}(x, y) = c_{ij1} + c_{ij2}[\cos(x) + \cos(y)] + c_{ij3}[\cos(x + y) + \cos(x - y)] \quad (1.39)$$

- la nostra scelta è stata invece quella di estendere il numero di armoniche (fino a 8) al fine di riprodurre anche le piccole asperità della superficie. Al fine di eseguire il fit, è stato perciò necessario eseguire un sampling su un numero abbastanza alto di punti (fino a 15-20 punti) all'interno della cella elementare della superficie (100) di MgO.

Per quanto riguarda il potenziale Mottet, la trattazione è conclusa. Per quanto riguarda il nostro potenziale, resta da descrivere la trattazione esplicita dell'effetto *metal-on-top*. Per tenere conto dell'incremento dell'adesione (e del corrispondente ridursi delle distanze di equilibrio) causate dall'interazione di

polarizzazione, è stato definito un numero di coordinazione *metal-on-top*, nel seguente modo:

$$N_{mot} = \sum_{j \neq i}^{atoms} e^{-\alpha(r_{ij}/r_o-1)} \begin{cases} \sin(\theta_{ij}) & \theta_{ij} > 0 \\ 0 & \theta_{ij} < 0 \end{cases} \quad (1.40)$$

In questa espressione,  $\theta_{ij}$  indica l'angolo formato dall'asse del legame palladio-palladio con il piano

	DFT(eV)	Pot (eV)		DFT (eV)	Pot (eV)
			Monomer hopping	0.39	0.39
Pd <sub>2</sub> : E(H <sub>1</sub> )–E(V)	0.83	0.73	Dimer rotation	0.39	0.40
Pd <sub>2</sub> : E(H <sub>1</sub> )–E(H <sub>2</sub> )	0.28	0.17			
Pd <sub>3</sub> : E(V <sub>1</sub> )–E(H)	0.26	0.21	Trimer walking	0.30	0.17
Pd <sub>3</sub> : E(V <sub>1</sub> )–E(V <sub>2</sub> )	0.16	0.11			
			Tetramer rolling	0.38	0.35

Tabella 1.1: confronto fra i risultati DFT ed il potenziale Pd/MgO da noi riparametrizzato sull'ordine strutturale e le barriere di diffusione dei piccoli cluster di palladio assorbiti sulla superficie regolare (100) di MgO

della superficie di MgO: quando questo angolo è pari a 90 gradi l'effetto *metal-on-top* è massimo; al contrario, quando questo angolo è zero, i due atomi di palladio si trovano alla stessa altezza e non c'è contributo *metal-on-top*. Anche quando l'angolo diviene negativo, ossia il secondo atomo non è on-top, non c'è contributo *metal-on-top*. I parametri  $A_i(x, y)$  e  $\bar{N}_i(x, y)$  che figurano nell'equazione (1.37) risultano variare linearmente (o al massimo quadraticamente) rispetto al  $N_{mot}$ , determinando un aumento dell'interazione metallo/superficie.

I sistemi scelti per la parametrizzazione dell'effetto *metal-on-top* sono stati due e sono mostrati in Figura (1.10): la doppia row e la bilayer fcc (rispettivamente estensione della singola row e della monolayer utilizzati per il fitting dell'interazione diretta).

Il potenziale così derivato è stato quindi validato con alcuni calcoli preliminari di strutture e coefficienti di diffusione di piccoli cluster Pd<sub>N</sub> (N=1-4) assorbiti sulla superficie (100) di MgO. A tal fine, il potenziale di interazione metallo-metallo è stato rifittato sui risultati di calcoli DFT introducendo, oltre ai termini RGL, dei termini angolari, differenti nel caso dei tre sistemi di diversa taglia (dimero, trimerico e tetramero): questa operazione si è resa necessaria in quanto il potenziale RGL sovrastima in maniera fisicamente inaccettabile il legame metallico in questi piccoli cluster. Il confronto fra l'ordine di stabilità strutturale

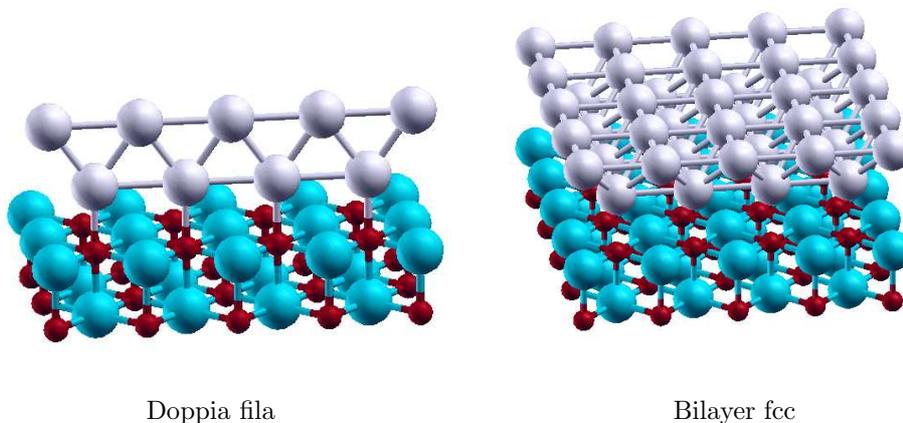


Figura 1.10: sistemi scelti per la parametrizzazione dell'interazione *metal-on-top* Pd/MgO

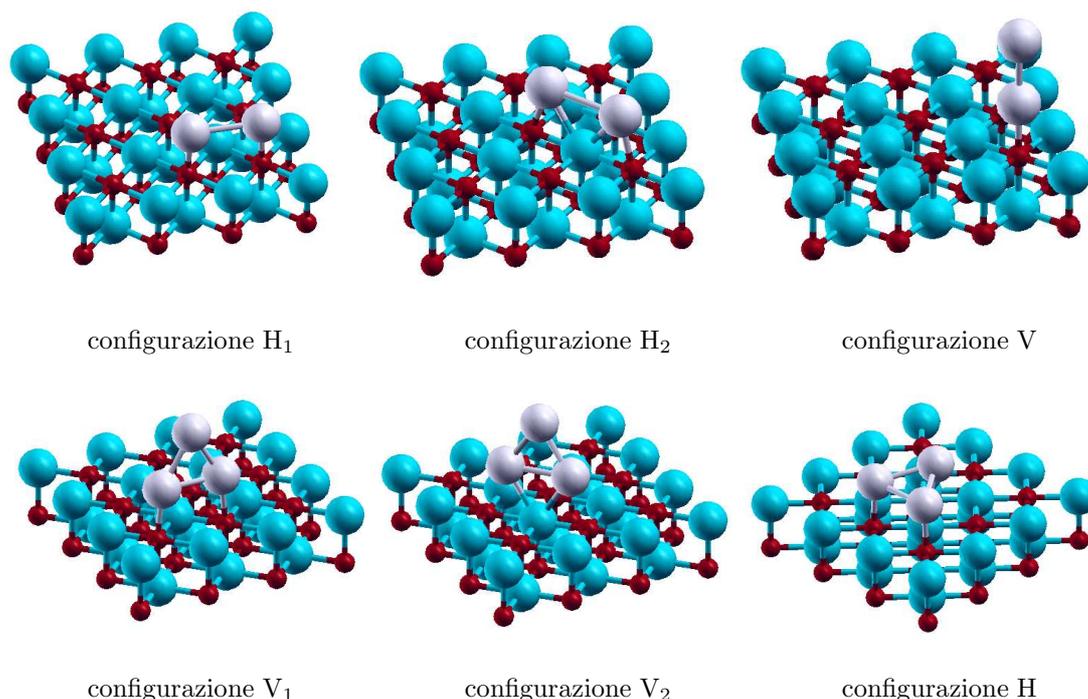


Figura 1.11: le configurazioni di dimero e trimero di palladio citate in Tabella 1.1

e le barriere di diffusione per i sistemi considerati sono riportati in Tabella 1.1. Le barriere energetiche di diffusione sono state calcolate applicando il metodo dell’Intrinsic Reaction Coordinate (vedi sezione 1.3.1). Per una descrizione dettagliata dei movimenti diffusivi citati in Tabella 1.1 si faccia riferimento alla sezione 3.6.1.

L’accordo fra i risultati del metodo DFT e quelli ottenuti con il nuovo potenziale è accettabile, anche se sembra suggerire la necessità di una parametrizzazione più accurata del contributo metal-on-top.

### 1.1.5 Approcci semi-empirici: potenziali di interazione metallo-legante organico e parametrizzazione dell’interazione Pt/C=C

La nucleazione e crescita di cluster di metalli di transizione può avvenire anche in fase omogenea (soluzione): durante la crescita, al fine di evitare la coalescenza delle singole unità metalliche (favorita energeticamente per il carattere “greedy” del legame metallico), i cluster devono essere stabilizzati mediante assorbimento sulle superfici di specie *surfattanti*: queste specie sono solitamente molecole organiche che sono solubili nei solventi organici e che possiedono gruppi in grado di interagire più fortemente che il solvente con gli atomi metallici del cluster; la branca della chimica che si occupa nel dettaglio dello studio di queste specie è la *chimica metallorganica*.

Per studiare questo tipo di sistemi utilizzando un approccio di tipo semi-empirico, è necessario anzitutto sviluppare un potenziale che descriva ognuna delle specie coinvolte e la loro interazione reciproca:

- l’interazione metallo-metallo può essere descritta mediante il potenziale RGL, nella sua forma originaria o con l’introduzione di termini orientazionali, a seconda del metallo coinvolto, come discusso nella sezione 1.1.3
- per quanto riguarda la descrizione delle molecole organiche (molecole di *solvente* e di *surfattante*) si è scelto di operare nell’ambito della meccanica molecolare utilizzando il *force field* MM3, che fra breve andremo a descrivere più in dettaglio

- l'interfaccia molecola organica-metallo è stata anch'essa descritta nell'ambito della meccanica molecolare mediante la ridefinizione di alcuni dei parametri MM3 caratterizzanti gli atomi coinvolti nell'interazione

Il *force field* MM3 [65] è stato sviluppato alla fine degli anni '80 per la descrizione di molecole organiche di idrocarburi: secondo l'approccio della meccanica classica, gli atomi che costituiscono la molecola sono rimpiazzati da masse, unite fra loro da molle. I termini che contribuiscono all'energia totale non hanno significato in valore assoluto ma solo in base alle variazioni che si accompagnano ai moti vibro-rotazionali della molecola. Tralasciando i termini energetici dovuti al contributo traslazionale del centro di massa (energia cinetica della molecola), i contributi all'energia totale sono i seguenti (solo per alcuni di essi viene data una breve descrizione; per maggiori dettagli si faccia riferimento a [66]):

- *bond stretching*: l'oscillazione di due atomi attorno alla distanza di equilibrio determinata dalla lunghezza del legame chimico è descritta dalla seguente equazione:

$$E_{str}(l) = 71.94k_s(l - l_o)^2[1 - 2.55(l - l_o) + (7/12)2.55(l - l_o)^2] \quad (1.41)$$

in cui al primo termine di natura armonica sono aggiunti due termini di anarmonicità. La curva dipende dai due parametri  $l_o$ , la distanza di equilibrio fra i due atomi, e  $k_s$ , la costante di forza del legame.

- *angle bending*: analogo allo stretching del legame chimico è il movimento di bending attorno al valore di equilibrio dell'angolo formato fra tre atomi in una catena. L'equazione è la seguente:

$$E_{bend}(\theta) = 0.021914k_\theta(\theta - \theta_o)^2[1 - 0.014(\theta - \theta_o) + 5.6 \cdot 10^{-5}(\theta - \theta_o)^2 - 7.0 \cdot 10^{-7}(\theta - \theta_o)^3 + 9.0 \cdot 10^{-10}(\theta - \theta_o)^4] \quad (1.42)$$

dove in questo caso sono presenti un maggiore numero di termini di anarmonicità. Anche in questo caso, l'equazione dipende dal valore di equilibrio dell'angolo  $\theta_o$  e dalla costante di forza del movimento di bending  $k_\theta$

- *torsion*: in funzione dell'angolo diedro, la funzione torsionale deve risultare periodica: nel *force field* MM3 vengono utilizzate le prime tre armoniche dello sviluppo di Fourier di tale funzione, secondo l'espressione seguente:

$$E_{tors}(\omega) = (V_1/2)[1 + \cos(\omega)] + (V_2/2)[1 - \cos(2\omega)] + (V_3/2)[1 + \cos(3\omega)] \quad (1.43)$$

- *stretch-bend interaction*
- *torsion-bend interaction*
- *bend-bend interaction*
- *torsion-stretch interaction*
- *van der Waals' interaction*: l'interazione di van der Waals tiene conto delle deboli forze di dispersione che si creano sia fra gli atomi di una stessa molecola (contributo intra-molecolare) sia di molecole differenti (contributo inter-molecolare). La forma dell'interazione è la seguente:

$$E_{vdw}(r) = \epsilon[-2.25(r_v/r)^6 + 1.84 \cdot 10^5 e^{-12.00(r/r_v)}] \quad (1.44)$$

I parametri da cui questa equazione dipende sono la somma dei raggi di van der Waals delle due specie coinvolte nell'interazione,  $r_v$ , e la *profondità*  $\epsilon$  della buca di potenziale corrispondente, solitamente calcolata come media geometrica dei valori di  $\epsilon$  delle due specie coinvolte

- *dipole-dipole interaction*: questo termine tiene conto dell'interazione elettrostatica dipolo-dipolo fra i vettori momenti di dipolo associati ai legami nella molecola. L'interazione avviene sia fra i dipoli di una stessa molecola (contributo intra-molecolare) sia fra i dipoli presenti su due molecole differenti (contributo inter-molecolare). I momenti di dipolo si determinano a seguito della parziale carica degli atomi causata dalla differenza di elettronegatività: la scelta di considerare l'interazione elettrostatica fra le cariche puntiformi centrate sugli atomi oppure quella di considerare l'interazione fra i momenti di dipolo sono del tutto equivalenti e portano agli stessi risultati.

Lo stimolo allo studio di sistemi metallici in soluzione è derivato dalla sintesi di complessi metallo-vinilici di platino in soluzione di benzene operata dal gruppo del Prof. Salvadori e del Dott. Vitulli (ICCOM, CNR); in particolare, una specie surfattante da loro utilizzata è il legante chelato 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisilossano - DVTMDS, che si lega alla specie metallica mediante l'interazione fra il platino ed il doppio legame C=C. Un rappresentante di questa famiglia di complessi metallorganici è riportato in Figura (1.12a) [67]; come si vede dalla figura, nel complesso ciascuno dei due atomi di platino è coordinato a tre gruppi vinilici che si dispongono in prima approssimazione su uno stesso piano a formare angoli di circa 120 gradi l'uno con l'altro.

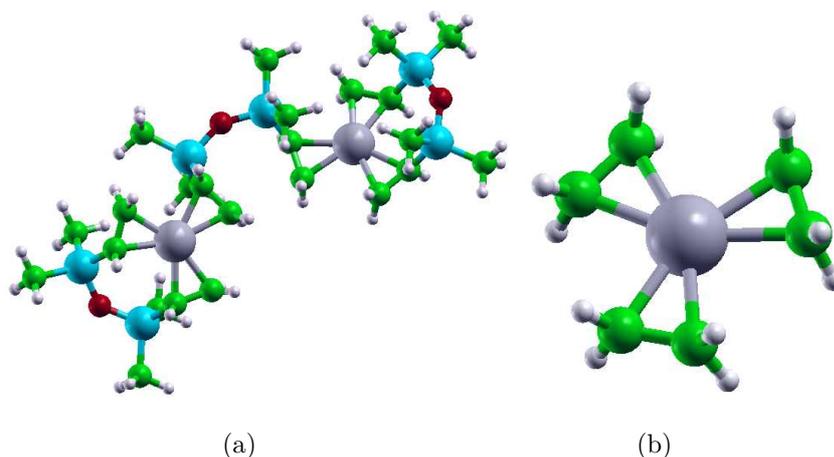


Figura 1.12: (a) il complesso  $\text{Pt}_2(\text{DVTMDS})_3$ ; (b) il complesso  $\text{Pt}(\text{vinyl})_3$

Al fine di parametrizzare l'interazione Pt/C=C, la nostra attenzione si è focalizzata sul complesso modello mostrato in Figura (1.12b), nel quale abbiamo mantenuto solo il core metallico con i tre gruppi vinilici disposti simmetricamente attorno ad esso (secondo una simmetria globale  $D_{3h}$ ). Su questo complesso è stata eseguita un'ottimizzazione di geometria secondo il metodo DFT, a cui è seguito un calcolo delle frequenze vibrazionali. Abbiamo eseguito il calcolo utilizzando il modulo DFT del software NWChem [68] scegliendo di adottare il funzionale B3LYP per la descrizione dell'energia di scambio-correlazione. Il set di base scelto comprendeva funzioni gaussiane di qualità triplo- $\zeta$  più funzioni di polarizzazione ( $f$  sull'atomo di platino,  $d$  sull'atomo di carbonio e  $p$  sull'atomo di idrogeno). Il calcolo è stato eseguito spin-unrestricted, ma lo stato di minima energia del complesso è risultato corrispondere ad un guscio chiuso con spin nullo (la discussione del perchè ciò si verifica è rimandata alla sezione 4.1.1). Il calcolo delle frequenze di vibrazione ci ha permesso di ricavare, mediante una parametrizzazione che utilizza il metodo dei minimi quadrati, i parametri MM3 relativi alla descrizione del complesso.

La validazione dei parametri così derivati è stata eseguita sul confronto fra strutture contenenti il complesso  $\text{Pt}(\text{vinyl})_3$  ottimizzate mediante il metodo DFT e mediante i parametri di meccanica molecolare derivati. Il confronto ha confermato un eccellente accordo sulla predizione strutturale delle due specie mo-

lecolari mostrate in Figura (1.13): in Figura (1.13a) è riportata la struttura del complesso  $\text{Pt}(\text{DVTMDS})_2$ , forma monomerica del complesso  $\text{Pt}_2(\text{DVTMDS})_3$  mostrato in Figura (1.12a); in Figura (1.13b) è invece riportata la struttura del complesso  $\text{Pt}(\text{norbornene})_3$ . Un'ulteriore verifica della validità del potenziale è derivata dall'ottimo accordo fra la predizione fatta dal potenziale ed i parametri di cella sperimentali determinati per la fase solida cristallina del complesso  $\text{Pt}_2(\text{DVTMDS})_3$ , che è riportata in Figura (1.13c) [67].

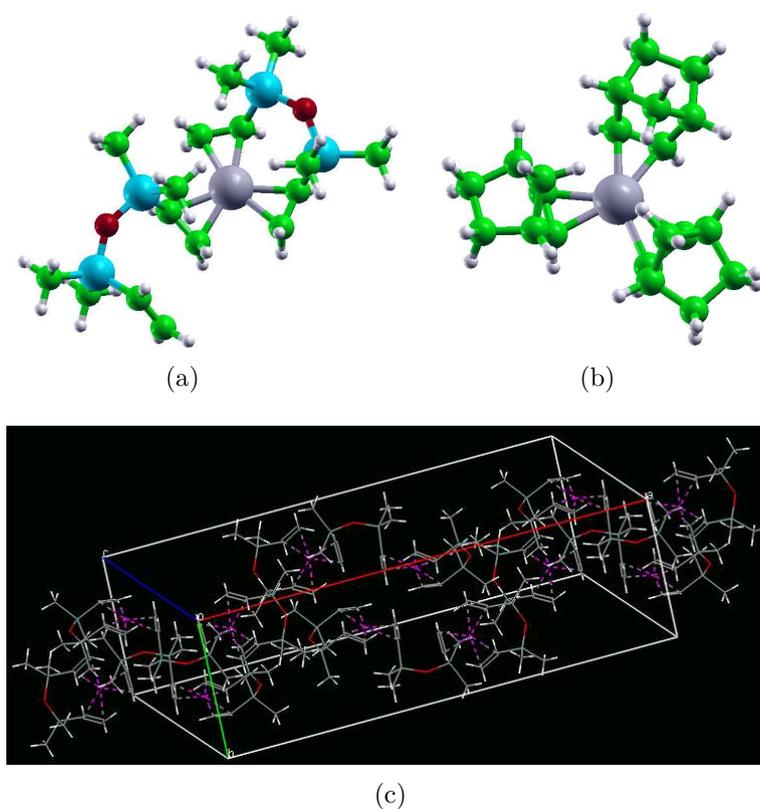


Figura 1.13: (a) il complesso  $\text{Pt}(\text{DVTMDS})_2$ ; (b) il complesso  $\text{Pt}(\text{norbornene})_3$ ; (c) cella cristallografica del complesso  $\text{Pt}_2(\text{DVTMDS})_3$

### 1.1.6 Approcci semi-empirici: il metodo Tight-Binding

L'approccio Tight-Binding (TB) [69] si pone come intermedio fra gli approcci che utilizzano potenziali empirici di interazione e gli approcci da principi primi. Trattando in maniera esplicita ancorché idealizzata la struttura elettronica del sistema, il metodo è in grado di descrivere alcuni effetti di natura quantistica che non sono alla portata dei potenziali atomo-atomo. D'altronde, rispetto ai veri metodi da principi primi, la natura semplificata del suo approccio permette di trattare sistemi di taglia più realistica (formati da centinaia di atomi) con un costo computazionale relativamente modesto, e al tempo stesso di focalizzare l'attenzione sui quei pochi parametri dell'interazione atomo-atomo che dominano la fisica del sistema in esame.

I metodi TB si sono dimostrati efficaci nella descrizione di molti materiali, come i metalli dei gruppi principali, semiconduttori, materiali ionici, etc. Ci sono, però casi complessi nei quali non è ancora stato raggiunto un accordo generale sulla parametrizzazione base del metodo. Uno di questi casi è rappresentato dai cluster di metalli di transizione, per i quali (i) sono presenti difficoltà nella descrizione degli effetti di scambio-correlazione, (ii) sono generalmente presenti due bande elettroniche incomplete ( $s$  e

*d*) che contribuiscono al legame metallico ed hanno entrambe un carattere misto localizzato-delocalizzato. Queste caratteristiche determinano proprietà peculiari dei cluster dei metalli di transizione che spesso sono invece assenti nelle corrispondenti forme bulk.

Da un punto di vista tecnico, il metodo TB corrisponde essenzialmente ad un metodo di risoluzione del problema elettronico a particelle indipendenti in cui vengono operate delle drastiche ipotesi semplificative:

- il sistema viene descritto attribuendo ai suoi componenti un set di base localizzato minimo: generalmente viene impiegata una sola funzione di base per descrivere ogni guscio con valore diverso del momento angolare  $l$  e questo limitatamente ai gusci di valenza dell'atomo. Per descrivere l'atomo di carbonio, ad esempio, viene generalmente impiegata una sola funzione per descrivere il livello  $2s$  ed tre funzioni per il livello  $2p$
- gli elementi di matrice dell'hamiltoniano elettronico vengono espressi analiticamente attraverso formule empiriche semplici: ad esempio, comunemente sono posti uguali a zero tutti gli elementi di matrice fra funzioni di base che sono centrate su atomi fra loro *non* primi vicini.

L'energia totale del sistema viene quindi calcolata come somma degli autovalori dell'hamiltoniano TB corrispondenti ai soli stati occupati in base al principio di *aufbau* dei livelli elettronici. Generalmente, a questa energia viene anche sommato un contributo repulsivo derivante da un potenziale a due corpi, al fine di tenere conto degli effetti repulsivi derivanti dall'overlap dei gusci elettronici di core, non descritti da questo approccio semplificato.

Nella sua semplicità, il metodo TB riesce comunque a dare una descrizione grossolana degli effetti derivanti dalla struttura elettronica e alla distribuzione non uniforme dei livelli monoelettronici, quali effetti di chiusura di guscio elettronico, ecc.

## 1.2 Studio delle proprietà strutturali statiche

Il calcolo dell'energia totale mediante uno dei metodi illustrati nella precedente sezione permette la determinazione della *Potential Energy Surface* (PES) del sistema fisico sotto indagine. La possibilità di calcolare anche il gradiente dell'energia consente una ricerca dei punti stazionari di questa superficie multidimensionale e di individuarne i punti di minimo locale.

Nel caso in cui si voglia determinare il minimo *globale*, ossia il più profondo fra i minimi locali della superficie, è necessario eseguire un'indagine completa della PES: questo obiettivo può risultare molto difficile da perseguire, dal momento che il numero di minimi locali aumenta al crescere del numero di atomi componenti il sistema più velocemente di qualsiasi funzione polinomiale (ci sono molte indicazioni che l'aumento sia esponenziale). Una mappatura di tutti i minimi locali mediante una ricerca random sulla PES risulta impossibile per sistemi composti da più di una decina di atomi, perciò è necessario sviluppare un algoritmo di ricerca della PES che assicuri una rapida convergenza verso punti di minimo a bassa energia. L'abilità dell'algoritmo di ricerca nel trovare il minimo globale dipende inoltre dalla forma della PES, la quale, a seconda del potenziale di interazione scelto, dalla taglia e dalla composizione del sistema, può risultare più semplice da esplorare (nel senso che l'algoritmo converge velocemente verso un minimo a bassa energia, che credibilmente risulta il minimo globale) oppure più difficile (con minimi a bassa energia che vengono raggiunti difficilmente, al punto che alcune esplorazioni possono rimanere bloccate attorno ad una configurazione meno favorevole, la quale è però indicata dall'algoritmo di ricerca come minimo globale del sistema).

A questo punto, è interessante individuare quali siano le caratteristiche di una PES che permettono una veloce convergenza verso il minimo globale. Innanzitutto, nel momento in cui ci accingiamo a considerare una PES, risulta conveniente eseguire una mappatura dallo spazio configurazionale continuo del sistema ad un insieme discreto di valori determinato dai minimi locali della superficie; questa trasformazione viene eseguita associando ad ogni punto  $\{\vec{r}\}$  dello spazio delle fasi il minimo locale più vicino a tale punto, ossia il minimo locale che viene raggiunto da una minimizzazione *steepest-descendent* che parte da  $\{\vec{r}\}$ . Definiamo quindi la nuova superficie di energia potenziale nel modo seguente:

$$\tilde{V}(\{\vec{r}\}) = \min[V(\{\vec{r}\})] \quad (1.45)$$

dove *min* significa appunto una minimizzazione *steepest-descendent* eseguita a partire da  $\{\vec{r}\}$ . Questa operazione di trasformazione è mostrata in Figura (1.14); come si vede chiaramente dalla figura,  $\tilde{V}(\{\vec{r}\})$  risulta una scala (in realtà multidimensionale).

L'insieme di tutti i punti associati allo stesso minimo  $\alpha$  costituiscono il *bacino* di attrazione del minimo. Tutti i punti di uno stesso bacino sono connessi per definizione. Bacini di attrazione vicini (solitamente appartenenti alla stessa famiglia strutturale) possono essere a loro volta raggruppati in *metabacini*. Una rappresentazione delle connessioni fra bacini, metabacini, ecc., è data dai *diagrammi di disconnettività*, che permettono di capire graficamente quali bacini sono connessi ad un dato valore dell'energia totale del sistema: due bacini sono connessi ad un dato valore dell'energia quando il punto più in alto sul cammino di minima energia che unisce i due bacini possiede un'energia al di sotto di quella stessa energia. Porzioni della PES possono essere classificate in tre diversi tipi a seconda del tipo di connessioni fra i suoi bacini di attrazione:

1. una PES *rough* o *corrugata* - Figura (1.15a)
2. una PES con un singolo minimo ed un debole rumore di fondo - Figura (1.15b)
3. una PES con un singolo funnel - Figura (1.15c)
4. una PES con due - Figura (1.15d) - o più funnel

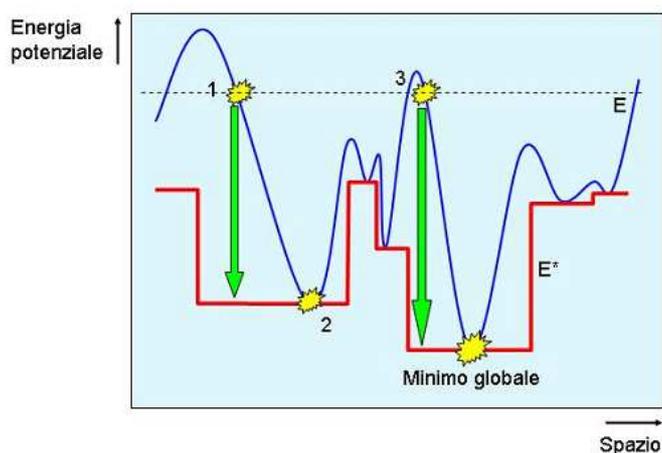


Figura 1.14: trasformazione della PES in una scala multidimensionale

E' abbastanza intuitivo che il minimo assoluto sarà raggiunto agevolmente e velocemente nei casi (2) e (3), mentre nei casi (1) e (4) l'algoritmo potrà tendere ad imbucarsi in un minimo locale non necessariamente corrispondente al minimo globale. In Figura (1.15d) è riportato il caso del cluster  $LJ_{38}$  (cluster isolato con potenziale atomo-atomo di tipo Lennard-Jones e taglia pari a 38 atomi); la PES di questo sistema presenta due funnel: il primo funnel risulta ampio e raccoglie motivi icosaedrici, ma non corrisponde al minimo globale; il secondo funnel è molto più stretto ma contiene il minimo globale, che corrisponde ad un motivo di tipo fcc (precisamente un troncottaedro). La natura della PES fa sì che un algoritmo di ricerca del minimo resti intrappolato con alta probabilità nel primo funnel e quindi non sia in grado di individuare il minimo globale. Tale situazione è tipica dei cluster, non solo quelli metallici, in quanto, a causa dell'alto rapporto superficie/volume, essi presentano una frazione elevata di atomi coordinativamente insaturi; ma lo stesso problema si trova in generale in tutti i sistemi *frustrati*, quali sistemi amorfi, sistemi vetrosi ecc. Va inoltre tenuto presente, a questo proposito, che un'esplorazione incompleta dello spazio delle fasi ed un intrappolamento in configurazioni che non corrispondono al vero minimo globale, in taluni casi non risulta un mero artificio dell'approccio computazionale ma corrisponde a fenomeni fisicamente realizzabili di intrappolamento cinetico (come nel caso di sistemi vetrosi in presenza di isteresi).

La ricerca del minimo globale può essere *unbiased* nel caso in cui la configurazione di partenza è scelta in maniera del tutto casuale oppure *biased* o *seeded* nel caso in cui la procedura di ricerca abbia come punto di partenza un insieme di configurazioni scelte opportunamente (magari appartenenti a diverse famiglie strutturali). Nel secondo caso, la procedura di ricerca del minimo globale è indirizzata da una conoscenza *a priori* della struttura della PES, perciò solitamente l'algoritmo raggiunge il minimo globale in tempi minori; lo svantaggio di questo approccio è che questa ricerca può tagliare fuori minimi locali inaspettati ma, nonostante ciò, competitivi. Proprio per quest'ultimo motivo, una ricerca *unbiased*, sebbene computazionalmente più dispendiosa, è in grado di fornire risultati maggiormente significativi. Da queste considerazioni, possiamo dire che un efficiente algoritmo di ricerca del minimo deve essere in grado di soddisfare i due seguenti requisiti:

1. da un qualsiasi punto di partenza della PES, l'algoritmo deve essere in grado di trovare il minimo locale ad esso associato; ciò è necessario al fine di costruire la mappatura della superficie secondo l'equazione (1.45)

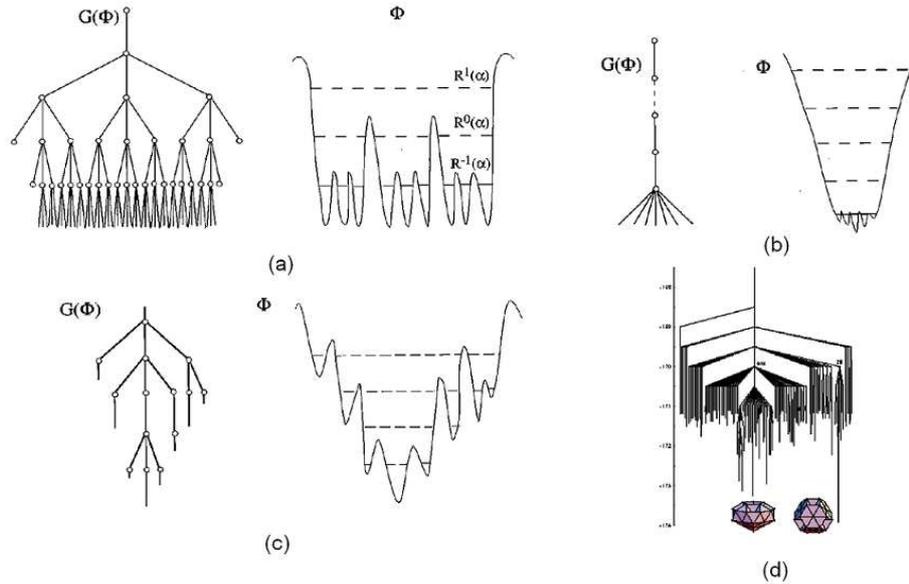


Figura 1.15: esempi di (a) rough PES; (b) PES a singolo minimo con debole rumore di fondo; (c) PES a singolo funnel; (d) PES a doppio funnel. Nel caso di (a-c) sulla destra sono riportati anche i relativi diagrammi di disconnettività

2. l'algoritmo deve essere in grado di eseguire transizioni da un bacino ad un altro, e, più importante ancora, da un metabacino ad un altro. Solo in quest'ultimo caso, infatti, la procedura è in grado di esplorare PES caratterizzate da più funnel

Fra gli algoritmi che sono stati sviluppati e che soddisfano entrambi questi requisiti, verranno discussi solo il *Basin Hopping* (sezione 1.2.1), gli algoritmi che utilizzano i *Parallel Excitable Walkers* (sezione 1.2.2), gli *algoritmi Genetici* (sezione 1.2.3) ed il *Simulated Annealing* (sezione 1.2.4).

### 1.2.1 L'algoritmo Basin Hopping

Gli algoritmi di Basin Hopping (BH) [70] si basano su una simulazione *Monte Carlo* a temperatura costante sulla superficie di energia potenziale trasformata mediante la mappatura espressa dall'equazione (1.45). Nell'ambito della procedura di BH, l'operazione di mappatura ha lo scopo di abbassare il più possibile le barriere energetiche che separano i diversi bacini di attrazione, lasciando invece inalterati i valori di energia dei minimi locali. La procedura si articola nei seguenti punti:

1. partendo da una determinata configurazione iniziale (random nel caso di *unbiased search* o selezionata opportunamente nel caso di *seeded search*), corrispondente al punto  $\{r_1^i\}$  dello spazio delle fasi, l'algoritmo esegue un'ottimizzazione raggiungendo il minimo locale con energia  $E_1$
2. partendo dalla prima configurazione di minimo raggiunta, viene eseguito un passo random sulla superficie di energia potenziale (che corrisponde ad un cambiamento casuale delle coordinate degli atomi del sistema); a partire da questo punto  $\{r_2^i\}$ , l'algoritmo esegue una seconda ottimizzazione raggiungendo il minimo locale con energia  $E_2$
3. viene valutata la differenza di energia ( $E_2 - E_1$ ): se questa differenza di energia è negativa, significa che il secondo minimo è migliore del primo ed il movimento del punto 2 viene accettato. Altrimenti, viene generato un numero casuale compreso fra 0 ed 1, che denominiamo *rndm*. Il movimento del

punto 2 viene accettato nel caso in cui (criterio di Metropolis):

$$e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{k_B T}} > rndm \quad (1.46)$$

se questa condizione non viene soddisfatta, il movimento del punto 2 viene rifiutato e si procede a generare una nuova configurazione casuale partendo dal minimo locale trovato al punto 1

Al crescere della temperatura  $T$  della simulazione, movimenti accompagnati da valori di  $(E_2 - E_1)$  positivi sono accettati con maggiore probabilità e quindi risulta più facile saltare da un funnel ad un altro, ma anche spostarsi verso minimi locali ad alta energia. Il fatto che le nuove configurazioni siano scelte al punto 2 per movimento casuale fa sì che le transizioni possano avvenire in qualsiasi direzione e non solo lungo i cammini che corrispondono ai punti di sella della superficie multidimensionale.

Questo algoritmo unisce un'estrema semplicità di implementazione ad una grande efficienza computazionale, stimata come sforzo computazionale necessario per individuare il minimo globale.

### 1.2.2 L'algoritmo Basin Hopping modificato: i Parallel Excitable Walkers

Come abbiamo appena visto, l'algoritmo di BH risulta molto efficiente a trovare il minimo globale della PES nel caso in cui la superficie presenti un unico funnel; nel caso di superfici multi-funnel, l'algoritmo di ricerca può incontrare dei problemi: le barriere che separano i diversi funnel possono essere infatti superate scegliendo un alto valore della temperatura, condizione che però diminuisce l'efficienza di individuare il minimo globale all'interno di un determinato funnel; tale problema è ulteriormente aggravato nel caso in cui uno dei funnel sia *stretto* perchè una temperatura eccessiva può portare a saltare in blocco tale funnel o comunque a rendere complessa l'esplorazione dettagliata della sua struttura. In altre parole, le due esigenze (quella di muoversi da un funnel all'altro e quella di trovare il minimo globale di ogni funnel) sono in competizione e rendono complessa l'esplorazione esaustiva della superficie.

Tale problema può essere risolto in vari modi, ad esempio modificando l'algoritmo di BH introducendo un parametro di ordine  $p(\vec{r})$  e facendo evolvere in parallelo due o più run di BH (gli *walker*) [71]. Due walker  $i$  e  $j$  sono vicini nello spazio configurazionale del parametro d'ordine nel caso in cui

$$|p(\vec{r}_i) - p(\vec{r}_j)| \leq \delta \quad (1.47)$$

Le mosse dei due walker sono accettate secondo il criterio di Metropolis esposto nella precedente sezione. Il parametro d'ordine non è che una grandezza che classifica le configurazioni in base al motivo strutturale a cui esse appartengono. Se uno walker non ha vicini nello spazio del parametro d'ordine, la procedura che governa la sua evoluzione è quella del BH canonico; al contrario, se lo walker ha almeno un vicino,  $\Delta E = (E_2 - E_1)$  è sostituito da:

$$\Delta E^* = \Delta E - E_{exc} \quad (1.48)$$

il che corrisponde ad aumentare l'energia  $E_1$  della quantità positiva  $E_{exc}$ ; in altre parole la presenza di un vicino nello spazio del parametro d'ordine aumenta la probabilità con cui il passo di BH può venire accettato: questo significa che il walker può evolvere anche accettando mosse energeticamente alquanto sfavorevoli (se ciò lo porta verso un altro motivo strutturale), superando le barriere che separano un funnel da un altro. Nel momento in cui uno degli walker si trova in un funnel diverso, esso si trova ad essere caratterizzato da un diverso parametro d'ordine e quindi a non avere più vicini nello spazio del parametro d'ordine: a questo punto l'evoluzione dello walker seguirà un classico BH che consente di individuare agevolmente il minimo globale di quel particolare funnel. Grazie all'introduzione del parametro d'ordine, è quindi possibile mantenere bassa la temperatura di esplorazione (eseguendo un sampling accurato delle profondità del funnel) e riuscire comunque a superare le barriere di energia potenziale che separano i funnel.

### 1.2.3 Algoritmi Genetici

Tra i concorrenti del metodo Basin Hopping, i più noti sono dati dagli algoritmi genetici e dal Simulated Annealing: questi algoritmi verranno qui descritti molto brevemente perchè non utilizzati in questo lavoro di tesi.

Gli algoritmi Genetici [72] sono basati sull'analogia fra la selezione del minimo locale a più bassa energia e la selezione degli individui di una popolazione naturale: in entrambi i casi, la selezione avviene mediante l'associazione dell'individuo con un parametro numerico che misura la sua *fitness*. Nel caso di selezione del minimo globale, la fitness corrisponde all'energia totale del sistema considerato ed è questo parametro che deve essere ottimizzato.

Le coordinate degli atomi che costituiscono il sistema sono registrate in una stringa chiamata *cromosoma*. Al primo passo, l'algoritmo genera la prima generazione della popolazione, i cui individui differiscono per i cromosomi, ossia per le coordinate degli atomi costituenti. Al passo successivo, viene generata una nuova popolazione di individui mescolando i cromosomi degli individui della generazione precedente oppure inserendo mutazioni nei loro cromosomi. Gli individui della nuova generazione sono confrontati con gli individui della generazione precedente (confronto fra genitori e figli) ed un'ulteriore generazione nasce dall'incrocio delle due generazioni in base a regole prestabilite, che comunque prevedono la predilezione per la selezione dei cromosomi di individui che possiedono una migliore fitness (ossia una più bassa energia totale). Ad ogni passo, gli individui della nuova generazione dovrebbero essere caratterizzati da una migliore fitness e l'algoritmo dovrebbe infine convergere verso il minimo globale della superficie di energia potenziale.

L'esplorazione dei diversi bacini di attrazione della PES avviene quindi mediante il mixing dei cromosomi, le mutazioni ed anche mediante l'incrocio fra subpopolazioni che si evolvono in parallelo; la valutazione della fitness viene eseguita mediante un'ottimizzazione locale su ogni individuo a partire dal suo cromosoma originario a dare il suo cromosoma ottimizzato (corrispondente al minimo locale più vicino).

Dal punto di vista computazionale, l'implementazione di un algoritmo Genetico richiede uno sforzo notevolmente maggiore di quello di un algoritmo di Basin Hopping senza garanzie di maggiore esaustività (problema dell'inefficienza).

### 1.2.4 Algoritmi di Simulated Annealing

In un algoritmo di Simulated Annealing [73], il sistema evolve a temperatura alta e costante sulla superficie non trasformata di energia potenziale secondo una simulazione di classica dinamica molecolare; ad intervalli di tempo fissati, le strutture in cui il sistema si trova vengono estratte e minimizzate localmente mediante un lento raffreddamento; fra i minimi locali così ottenuti viene selezionato il minimo globale. Il vantaggio di questa procedura è che essa risulta più fisica delle procedure considerate precedentemente: lo scopo è infatti quello di mimare il reale raffreddamento del sistema, il quale, se il raffreddamento è sufficientemente lento, raggiungerà la sua configurazione di minima energia.

Se da una parte l'implementazione è semplice perché la stessa di un normale run di dinamica molecolare, lo svantaggio è che il sistema può facilmente restare cinematicamente intrappolato in un minimo locale; come abbiamo già sottolineato, ciò può, in linea di principio, anche corrispondere ad una reale situazione fisica, che però non corrisponde allo scopo che ci siamo prefissi, ossia quello di individuare il minimo globale della superficie di energia potenziale. Ciò avviene perché, a causa delle limitate scale di tempo di una simulazione, le velocità di raffreddamento possono risultare di svariati ordini di grandezza superiori a quelle fisicamente realizzabili in un reale esperimento di annealing.

Da queste considerazioni, si può concludere che l'esaustività di questo approccio è estremamente inferiore a quella del Basin Hopping e degli algoritmi Genetici.

### 1.2.5 Approcci ibridi potenziale semi-empirico/DFT con riconoscimento strutturale

Gli algoritmi discussi nelle precedenti sezioni possono essere utilizzati in linea di principio in modo equivalente sia che la minimizzazione locale venga condotta utilizzando un potenziale semi-empirico di interazione sia che tale minimizzazione venga condotta a livello DFT (o, in generale, con un metodo da principi primi). Chiaramente il costo computazionale varia di diversi ordini di grandezza nei due casi: con le risorse computazionali al giorno d'oggi normalmente disponibili, è fattibile condurre in tempi ragionevoli ottimizzazioni globali utilizzando potenziali semi-empirici su sistemi composti fino a 100/200 atomi. A livello DFT, il numero di atomi costituenti il sistema sotto indagine si riduce di un ordine di grandezza (sistemi costituiti da circa 10/20 atomi). Quando si voglia verificare l'accuratezza delle predizioni dei potenziali semi-empirici su sistemi contenenti un numero di atomi superiore alla decina è quindi necessario utilizzare approcci alternativi, quali, ad esempio, di tipo ibrido potenziale/DFT. In questo tipo di approcci, si conduce un run preliminare di Global Optimization usando potenziali atomo-atomo; da questo run vengono selezionati i minimi più bassi in energia, i quali vengono riottimizzati localmente utilizzando il metodo DFT. Da questo punto di vista, si potrebbe dire che questo approccio è dal punto di vista del calcolo DFT, una *seeded search*, in cui la conoscenza *a priori* della struttura della PES deriva dai calcoli che utilizzano i potenziali semi-empirici, ed in cui vengono condotte solo ottimizzazioni locali. Questo approccio è stato proposto per la prima volta in [74]: nella letteratura precedente, infatti, la prassi consueta consisteva nel minimizzare solo i minimi più bassi in energia, *a prescindere* dalla loro classificazione in famiglie strutturali, rendendo quindi il metodo estremamente meno esaustivo. Chiaramente l'esaustività del metodo dipende fortemente dalla possibilità di avere a disposizione un potenziale semi-empirico realistico.

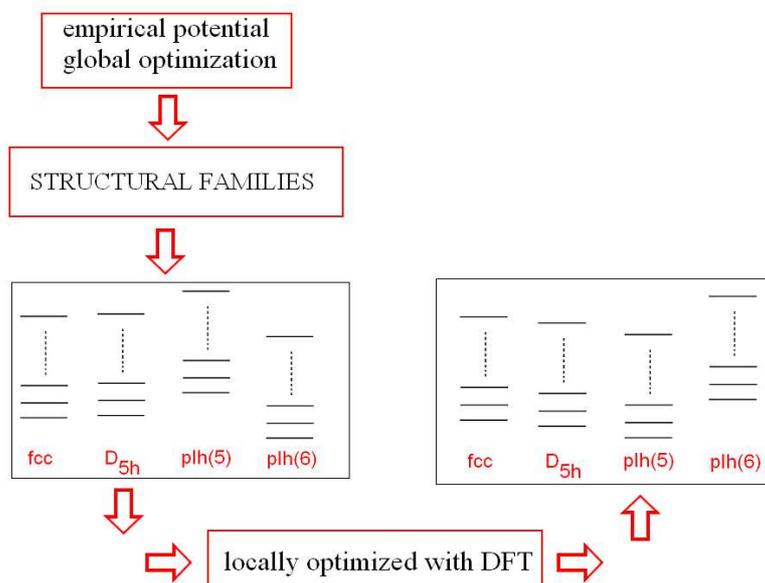


Figura 1.16: procedura ibrida potenziale/DFT per la determinazione dell'ordine energetico dei diversi motivi strutturali

In questo contesto, la nostra esperienza mostra come effetti quantistici (che verranno discussi in seguito) sono in grado di modificare sostanzialmente l'ordine energetico delle diverse famiglie strutturali determinato dall'utilizzo del potenziale semi-empirico (vedi Figura (1.16)), e che pertanto il riconoscimento

strutturale risulta decisivo per il successo del metodo. Rispetto a considerare solo i motivi a più bassa energia come emergono dai risultati del potenziale, è quindi molto più affidabile una procedura che estrae dalla simulazione preliminare alcune configurazioni a più bassa energia *per ciascuna famiglia strutturale*, minimizza localmente queste strutture con il metodo DFT e verifica se l'ordine energetico dei diversi motivi strutturali risulta invertito oppure no.

In questa prospettiva, l'algoritmo dei *parallel excitable walkers* risulta particolarmente utile ai fini di una esplorazione esaustiva dell'intero spazio delle fasi e dei diversi motivi strutturali del sistema.

### 1.3 Studio delle proprietà strutturali dinamiche

Non sempre un sistema fisico si trova in condizioni di equilibrio termodinamico con l'ambiente che lo circonda: in tal caso diviene di grande interesse lo studio dell'evoluzione dinamica del sistema o anche soltanto la cinetica con la quale viene raggiunta la configurazione di equilibrio termodinamico. In particolare, uno degli argomenti centrali di questo lavoro di tesi è la crescita, che è un fenomeno tipicamente dinamico.

Quando si considerano proprietà non statiche (determinazione della struttura) bensì dinamiche, si presentano due possibilità:

1. determinare il cammino e la barriera energetica di una trasformazione a partire da una configurazione data che corrisponde ad un minimo della superficie di energia potenziale
2. studiare l'evoluzione nel tempo del sistema

Per quanto riguarda il primo punto, esistono diversi metodi per la determinazione del cammino e della barriera di energia di una trasformazione che parte da una configurazione nota. In questo lavoro ne sono stati utilizzati due a seconda che si conosca o meno la configurazione finale di detta trasformazione: l'*Intrinsic Reaction Coordinate* (sezione 1.3.1) e la *Nudged Elastic Band* (sezione 1.3.2).

Per quanto riguarda il secondo punto, verranno trattate la *Dinamica Molecolare Classica* (sezione 1.3.3) ed una serie di approcci *accelerati* (sezioni 1.3.4 e 1.3.5) che permettono di estendere la scala caratteristica di tempi della simulazione al di là delle possibilità offerte dalla dinamica classica.

#### 1.3.1 Il metodo Intrinsic Reaction Coordinate - IRC

Questo metodo [75] viene applicato nel caso in cui non si conosca la configurazione finale di arrivo della trasformazione, ma sia possibile calcolare in ogni punto  $\{\vec{r}\}$  dello spazio delle fasi l'energia, la forza e la matrice hessiana del sistema. Nell'ipotesi che l'energia potenziale totale del sistema sia una funzione delle sole coordinate dei suoi atomi costituenti, possiamo scrivere:

$$E_{tot} = E_{tot}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.49)$$

dove  $N$  è il numero totale di atomi che costituiscono il sistema. La forza agente su ciascuna componente  $i$ -esima del sistema, sarà data dalla seguente equazione:

$$\vec{F}_i = \frac{\partial E_{tot}}{\partial x_i} \hat{i} + \frac{\partial E_{tot}}{\partial y_i} \hat{j} + \frac{\partial E_{tot}}{\partial z_i} \hat{k} \quad (1.50)$$

La matrice hessiana è invece definita nel modo seguente:

$$H_{x_i x_j} = \frac{\partial^2 E_{tot}}{\partial x_i \partial x_j} \quad (1.51)$$

Il procedimento si articola secondo i seguenti passaggi:

1. supponendo che il punto di partenza  $\{\vec{r}_1\}$  sia un minimo locale della PES, in questo punto la forza agente sul sistema è nulla e la matrice hessiana ha tutti autovalori positivi; una volta esclusi tutti gli autovalori che corrispondono ai moti traslazionali e rotazionali rigidi del sistema complessivo, si sceglie fra i rimanenti l'autovalore più basso, che corrisponde al movimento sulla superficie della PES nella direzione di minore pendenza, e si compie un passo di lunghezza data lungo quella coordinata di reazione fino al punto  $\{\vec{r}_2\}$
2. nel punto  $\{\vec{r}_2\}$  vengono ricalcolate l'energia, le forze e gli elementi della matrice hessiana; l'energia sarà aumentata e le forze non saranno più nulle; se gli autovalori dell'hessiana sono ancora tutti positivi, si fa evolvere ancora una volta il sistema lungo la coordinata di reazione corrispondente all'autovalore più piccolo fino al punto  $\{\vec{r}_3\}$
3. il procedimento continua finchè non si trova il primo autovalore negativo della matrice hessiana; quando ciò si verifica, infatti, significa che il sistema ha superato un punto della PES corrispondente ad un flesso e si sta incamminando verso un punto di sella; quello che si fa è quindi seguire la coordinata di reazione corrispondente all'autovalore negativo fino al punto stazionario in cui le forze si annullano nuovamente: tale punto, se veramente caratterizzato da forze nulle ed un *unico* autovalore negativo dell'hessiana, corrisponde al punto di sella. L'energia in tale punto corrisponde alla barriera energetica che il sistema deve superare per raggiungere un nuovo punto di minimo locale.

Tale procedimento deve essere attuato con cautela, mantenendo il passo del movimento sulla PES abbastanza piccolo da considerare valido lo sviluppo quadratico dell'energia in ogni punto  $\{\vec{r}\}$  dello spazio delle fasi, e poi soprattutto ha bisogno sia del vettore delle forze che della matrice hessiana.

Una volta individuata la configurazione del punto di sella, la costante cinetica diffusiva può essere calcolata in genere con ottima approssimazione applicando la HTST (Harmonic Transition State Theory) [76]:

$$k^{HTST} = \frac{\prod_i^{3N} \nu_i^{init}}{\prod_i^{3N-1} \nu_i^\ddagger} e^{-(E^\ddagger - E^{init})/k_B T} \quad (1.52)$$

In questo approccio, la costante cinetica dipende dalla differenza di energia fra il punto di minimo ed il punto di sella ( $E^\ddagger - E^{init}$ ) attraverso il classico fattore boltzmanniano, ma anche dal rapporto fra i modi normali di vibrazione del sistema al punto di minimo ed al punto di sella: questo rapporto è noto come prefattore e misura la differenza di entropia relativa al minimo ed allo stato di transizione. Il fattore boltzmanniano risulta comunque dominante e, indipendentemente dal guadagno dovuto al contributo entropico allo stato di transizione, processi con un'alta energia di attivazione risultano improbabili.

La procedura che utilizza l'IRC è stata da noi utilizzata per il calcolo delle barriere diffusive dei piccoli cluster di palladio sulla superficie regolare (100) di MgO nel caso di utilizzo del potenziale semi-empirico di interazione metallo/superficie da noi sviluppato. Precisiamo che i valori riportati in Tabella 1.1 corrispondono ai valori delle barriere diffusive e non alle costanti cinetiche dei processi corrispondenti.

### 1.3.2 Il metodo Nudged Elastic Band - NEB

Il metodo Nudged Elastic Band (NEB) [77] viene utilizzato al fine di individuare lo stato di transizione fra due configurazioni di minimo locale note a priori come punto iniziale e finale della trasformazione. Il cammino di minima energia fra queste due configurazioni viene trovato costruendo un insieme di immagini repliche del sistema dato, tipicamente in numero compreso fra 4 e 20, che rappresentano un possibile cammino di trasformazione. Fra immagini adiacenti agisce una forza di tipo elastico che permette di ancorare le immagini lungo la china della superficie di energia potenziale che viene progressivamente raffinata un'iterazione dopo l'altra: l'ottimizzazione della forza che agisce sulle immagini determina la

forma del cammino di minima energia e permette di individuare il punto di sella e la relativa barriera energetica.

La forza che agisce su un'immagine può essere scritta come somma della forza elastica nella direzione tangente al cammino di minima energia e della reale forza perpendicolare alla direzione tangente:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{i,\parallel}^{spring} - \vec{\nabla}E(\{\vec{r}_i\})_{\perp} \quad (1.53)$$

dove la forza reale che agisce perpendicolarmente alla direzione tangente al cammino è data dalla seguente espressione:

$$\vec{\nabla}E(\{\vec{r}_i\})_{\perp} = \vec{\nabla}E(\{\vec{r}_i\}) - \vec{\nabla}E(\{\vec{r}_i\}) \cdot \hat{\tau}_i \quad (1.54)$$

In queste espressioni,  $E$  indica l'energia totale dell'immagine che dipende dal set di coordinate degli atomi costituenti  $\{\vec{r}_i\}$ , mentre  $\hat{\tau}_i$  rappresenta il versore della direzione tangente al percorso di minima energia.

La forza elastica tangente al cammino è invece:

$$\vec{F}_{i,\parallel}^{spring} = k_{spring}(|\{r_{i+1}\} - \{r_i\}| - |\{r_i\} - \{r_{i-1}\}|) \cdot \hat{\tau}_i \quad (1.55)$$

dove  $k_{spring}$  corrisponde alla costante elastica della molla che unisce l'immagine con le sue due vicine.

La minimizzazione delle due componenti della forza porta alla determinazione del cammino di minima energia; tipicamente nessuna delle singole immagini converge esattamente al punto di sella, perciò, una volta determinato il profilo della PES, è necessaria un'operazione di estrapolazione.

Una variazione dell'originale implementazione del metodo NEB che permette una rigorosa convergenza verso il punto di sella è il metodo CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) [78]. In questa nuova implementazione, dopo alcuni passi di normale NEB, l'immagine caratterizzata dal più alto valore dell'energia,  $i_{max}$ , viene identificata e trattata in maniera diversa dalle altre: la forza agente su di essa viene ridefinita mediante la seguente equazione:

$$\vec{F}_{i_{max}} = -\vec{\nabla}E(\{\vec{r}_{i_{max}}\}) + 2\vec{\nabla}E(\{\vec{r}_{i_{max}}\})_{\parallel} = -\vec{\nabla}E(\{\vec{r}_{i_{max}}\}) + [2\vec{\nabla}E(\{\vec{r}_{i_{max}}\}) \cdot \hat{\tau}_{i_{max}}] \hat{\tau}_{i_{max}} \quad (1.56)$$

Questa forza è modificata in modo da compensare il contributo elastico che vincola l'immagine lungo il cammino di minima energia: questa immagine non sente minimamente l'influenza delle altre e può convergere esattamente al punto di sella (a patto che vi si trovi abbastanza vicina). Qualitativamente questa immagine (che è denominata *climbing image*) massimizza la sua energia tangenzialmente al percorso di minima energia, ma allo stesso tempo minimizzando la sua energia lungo la direzione perpendicolare; le altre immagini hanno pertanto lo scopo di definire quel grado di libertà (la coordinata di reazione) la cui *massimizzazione* porta all'individuazione dello stato di transizione. Si noti inoltre come la matrice hessiana non sia necessaria nel metodo NEB.

In questo lavoro di tesi, il metodo CI-NEB è stato utilizzato nel calcolo a livello DFT delle barriere di diffusione dei piccoli cluster di palladio sulla superficie regolare (100) di MgO. Questi risultati verranno discussi maggiormente in dettaglio nella sezione 3.6.1.

### 1.3.3 Dinamica Molecolare Classica

Quando si voglia seguire l'evoluzione nel tempo di un sistema, nel caso in cui le variabili relative alle coordinate nucleari possano essere considerate all'interno di una trattazione classica, un possibile approccio consiste nell'eseguire una simulazione di dinamica molecolare. La possibilità di trascurare gli effetti quantistici di natura elettronica, concentrandoci solo sul moto nucleare, è soddisfatta nel caso in cui le energie tipiche in gioco siano sufficientemente elevate da poter trascurare il carattere discreto dei livelli vibrazionali delle molecole che costituiscono il sistema in esame: data la frequenza  $\omega$  di un moto vibrazionale, questo dovrà essere trattato in modo quantistico se l'energia media del moto, data da  $k_B T$  per un

sistema all'equilibrio termodinamico ad una certa temperatura  $T$ , risulta inferiore a  $\hbar\omega$ . La trattazione quantistica diviene quindi necessaria se  $T < \hbar\omega/k_B$ . Nel caso di due atomi di massa  $m$  interagenti con un potenziale Lennard-Jones si ha:  $\omega = \sqrt{72\epsilon/(mr_{min}^2)}$ , che per l'argon ( $\epsilon \approx 0.01$  eV,  $r_{min} = 3.71\text{\AA}$ ) dà  $\omega = 3.6 \cdot 10^{12} s^{-1}$  e  $T < 27K$ . Nel caso di un solido, la meccanica quantistica deve essere utilizzata nel caso in cui  $T < \hbar\omega_{max}/k_B$ , dove  $\omega_{max}$  è la massima frequenza fononica. Quest'ultima si può identificare in buona approssimazione con la frequenza di Debye  $\omega_D$ . In questo modo, una volta definita la temperatura di Debye  $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$  si ottiene la condizione  $T < \Theta_D$  (per fare qualche esempio  $\omega_D$  vale 165 K per l'oro, 225 K per l'argento e 343 K per il rame). In pratica si può vedere che gli effetti quantistici diventano importanti a temperature inferiori a  $0.7\Theta_D$  (a questa temperatura il calore specifico fononico è 0.9 volte il valore del limite classico). Anche se le correzioni quantistiche diventano man mano più importanti al decrescere della temperatura, il moto rimane approssimativamente classico fino a temperature molto basse e fenomeni puramente quantistici diventano importanti per gli atomi solo a temperature di pochi gradi Kelvin.

Tornando alla trattazione classica del moto nucleare, il punto di partenza è l'equazione lagrangiana del moto:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}\right) - \left(\frac{\partial L}{\partial q_k}\right) = 0 \quad (1.57)$$

dove la funzione lagrangiana  $L(q_k, \dot{q}_k)$ , dipendente dalle coordinate generalizzate  $q_k$  e dai loro momenti coniugati  $\dot{q}_k$ , è definita in termini dell'energia cinetica e potenziale del sistema:

$$L = H - V \quad (1.58)$$

Nel caso in cui le coordinate generalizzate non siano altro che l'insieme  $\{\vec{r}_i\}$  delle coordinate cartesiane dei componenti del sistema in esame, l'equazione (1.57) diviene:

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i \quad (1.59)$$

dove  $m_i$  è la massa dell'atomo  $i$ -esimo e  $\vec{f}_i$  è la forza agente sull'atomo  $i$ -esimo:

$$\vec{f}_i = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} L = \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} V \quad (1.60)$$

Nella meccanica molecolare [66] l'approccio che si segue frequentemente è quello di integrare per via numerica l'equazione del moto; probabilmente l'algoritmo più usato è quello di *Verlet*:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}_i(t) \quad (1.61)$$

Come si vede dall'equazione, per calcolare la posizione dell'atomo  $i$ -esimo al tempo  $t + \delta t$  è necessario avere memoria della posizione dello stesso atomo al tempo  $t$  ed al tempo  $t - \delta t$  e della sua accelerazione al tempo  $t$ . L'equazione (1.61) è accurata a meno di infinitesimi di quarto ordine in  $t$ ,  $O(\delta t^4)$ ; nella sua formulazione, il calcolo delle posizioni al tempo  $t$  non necessita della conoscenza delle velocità, che comunque sono necessarie per il calcolo dell'energia cinetica del sistema; l'espressione da utilizzare è la seguente:

$$v(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \delta t) - \vec{r}_i(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (1.62)$$

Le velocità calcolate secondo questa espressione sono accurate a meno di infinitesimi del secondo ordine in  $t$ ,  $O(\delta t^2)$ .

L'inconveniente principale dell'algoritmo di Verlet è proprio che nel calcolo delle posizioni non compaiono le velocità: nel caso di simulazioni in un *ensemble canonico*, in cui è necessario introdurre un termostato per mantenere costante la temperatura, non è possibile inserire direttamente alcuni tipi di termostato che agiscono proprio sulle velocità. Per ovviare a questo inconveniente, sono stati sviluppati algoritmi modificati, fra cui i più noti sono il *velocity Verlet* e il *leapfrog*.

Nel caso della Dinamica Molecolare Classica, le energie vengono calcolate utilizzando potenziali semi-empirici di interazione. Un approccio alternativo è quello in cui le energie e le forze vengono calcolate utilizzando un approccio da principi primi, caso nel cui si parla di *ab initio MD*. Un ulteriore approccio consiste nel metodo *Car-Parrinello* [79], in cui le coordinate nucleari ed elettroniche vengono lasciate evolvere contemporaneamente associando agli elettroni una massa fittizia. In questo lavoro di tesi non sono state eseguite dinamiche molecolari basate su metodi da principi primi, ma simulazioni di dinamica molecolare classica sono state eseguite al fine di determinare il coefficiente di diffusione di complessi di platino con leganti vinilici in soluzione omogenea (vedi sezione 4.2).

### 1.3.4 Metodi Accelerati di Dinamica Molecolare

Se da una parte la dinamica molecolare classica segue la reale evoluzione nel tempo del sistema in esame, la limitazione dovuta ai tempi accessibili dalla simulazione rappresenta un ostacolo nel poter fare predizioni utili su scale di tempo lunghe. Come già sottolineato, il passo caratteristico di una simulazione di dinamica molecolare classica è infatti dell'ordine dei tempi vibrazionali, ossia del femtosecondo,  $10^{-15}$  s, il che rende molto difficile raccogliere statistica su scale di tempi che si estendano fino al micro o addirittura al millisecondo. Dal momento che alcuni eventi che interessano lo studio del sistema si realizzano su queste scale di tempi, si è reso necessario lo sviluppo di nuovi metodi che, pur mantenendo una descrizione atomistica, estendessero le scale di tempi caratteristici di svariati ordini di grandezza [80].

Una prima classe racchiude i metodi di *Dinamica Molecolare Accelerata* e fra essi figurano i *Modelli Replica*, l'*Iperdinamica* e la *Dinamica Accelerata ad Alta Temperatura*: il collegamento concettuale fra questi metodi e la dinamica molecolare classica è che la traiettoria nello spazio delle fasi non si basa su alcuna conoscenza *a prioristica* dell'evoluzione del sistema nel tempo, come nel caso classico, ma, in qualche modo, questi metodi riescono ad accelerare questa evoluzione. Sebbene i diversi metodi introducano questa accelerazione in maniera diversa, tutti si basano sul fondamento teorico fornito dalla *teoria dello stato di transizione* (TST) [76], la cui formulazione armonica della costante cinetica di trasformazione è già stata introdotta nella sezione 1.3.1. La trattazione presente non entrerà nel dettaglio della descrizione di questi metodi che non sono stati utilizzati in questo lavoro di tesi.

### 1.3.5 Il metodo Monte Carlo cinetico

Un'altra classe di approcci si basa sull'ipotesi che l'evoluzione del sistema su tempi lunghi sia dominata da una sequenza di eventi il cui meccanismo è noto *a priori*: in questa classe di metodi rientra il *Monte Carlo Cinetico*, il quale è stato ad esempio applicato allo studio di meccanismi di crescita e di diffusione su superfici.

Nella formulazione originaria del metodo Monte Carlo non esiste per niente una dimensione temporale: al suo posto, viene stilata una lista di possibili eventi che possono interessare il sistema, ciascuno associato ad un rate di transizione che ne misura la probabilità di verificarsi. Fra i possibili eventi, uno di essi, pesato dalla sua costante di velocità, viene scelto casualmente ed il sistema esegue la corrispondente transizione al nuovo stato, se è il criterio di Metropolis è soddisfatto. L'orologio è quindi incrementato in modo consistente con il tempo medio che il sistema impiega ad uscire da questo stato: questo tempo viene facilmente calcolato sulla base delle costanti di velocità dei possibili eventi della lista che permettono al sistema di evolvere. Le costanti di velocità possono essere accuratamente calcolate mediante l'utilizzo della TST, usando potenziali semi-empirici di interazione o anche i risultati di calcoli da principi primi. Se la lista degli eventi è completa, l'evoluzione dinamica del sistema così calcolata risulta esatta.

Il risultato di una simulazione di Monte Carlo Cinetico verrà riportata in seguito in questo lavoro di tesi applicata alla diffusione ed alla crescita di cluster di palladio sulla superficie (100) di MgO (vedi sezione 3.6.1).

## 1.4 Proprietà elettroniche dinamiche

### 1.4.1 Il metodo TDDFT (Time-Dependent Density Functional Theory)

La teoria TDDFT, *Time Dependent Density Functional Theory*, estensione perturbativa della teoria DFT nel caso di perturbazioni esterne dipendenti dal tempo [81], è stato l'approccio che abbiamo scelto per il calcolo delle proprietà di risposta ottica lineare (spettri di assorbimento) e non lineare (iperpolarizzabilità statiche e dinamiche) di cluster bimetallici di argento/rame a taglie magiche in fase gassosa, promettenti sia per il loro carattere magico dal punto di vista elettronico sia per la loro struttura ad alta simmetria e struttura *core-shell*. Per motivi di spazio, abbiamo scelto di non discutere i risultati di questa indagine nel presente lavoro, ma riportiamo brevemente qui le basi teoriche del metodo.

Nel caso di cluster metallici, la radiazione elettromagnetica incidente eccita nella particella metallica oscillazioni elettroniche collettive coerenti degli elettroni di valenza, denominate *plasmoni*, caratterizzate da frequenze discrete di eccitazione. In questa sezione preliminare, ci limiteremo ad esporre il metodo con cui la teoria TDDFT calcola la polarizzabilità statica e dinamica di un sistema generico: tale quantità risulta fondamentale nel calcolo della sezione di estinzione ottica.

Supponiamo che su un sistema a *simmetria sferica* nel suo stato fondamentale agisca una perturbazione dipendente dal tempo il cui potenziale associato risulta della seguente forma:

$$V_{ext}(\vec{r}, \omega) = E_L r^L Y_{L,0}(\theta) e^{i\omega t} \quad (1.63)$$

La forma di questa perturbazione monocromatica di frequenza  $\omega$ , grazie alla simmetria sferica del sistema, permette il calcolo della polarizzabilità di ordine multipolare  $L$  del sistema, secondo la seguente espressione:

$$\alpha_L(\omega) = \frac{1}{E_L} \int r^L Y_{L,0}(\theta) \delta n(\vec{r}, \omega) d\vec{r} \quad (1.64)$$

dove  $\delta n(\vec{r}, \omega)$  è la variazione della densità elettronica indotta dalla perturbazione agente. Tale variazione si esprime attraverso la seguente relazione:

$$\delta n(\vec{r}, \omega) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) V_{ext}(\vec{r}_1, \omega) d\vec{r}_1 \quad (1.65)$$

dove  $\chi(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega)$  è la *suscettività dinamica* del sistema eccitato, quantità che resta da determinare per il calcolo della polarizzabilità. Senza addentrarci nei dettagli del calcolo, mediante alcuni passaggi logici si arriva alla formulazione della seguente equazione per la suscettività  $\chi$ :

$$\chi = \frac{\chi_o}{1 - \chi_o K} \quad (1.66)$$

dove  $\chi_o$  corrisponde alla suscettività dinamica del sistema imperturbato e  $K$  è dato dalla seguente equazione:

$$K(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{\partial V_{coul}(\vec{r}_1)}{\partial n(\vec{r}_2)} + \frac{\partial V_{xc}(\vec{r}_1)}{\partial n(\vec{r}_2)} \quad (1.67)$$

A sua volta, la suscettività  $\chi_o$  è calcolabile mediante la conoscenza degli orbitali naturali (calcolati dalla risoluzione delle equazioni di Kohn-Sham) e delle funzioni di Green del sistema imperturbato:

$$\chi_o(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) [G(\vec{r}, \vec{r}_1, \epsilon_i + \hbar\omega) + G^*(\vec{r}, \vec{r}_1, \epsilon_i - \hbar\omega)] \phi_i(\vec{r}_1) \quad (1.68)$$

Per fare un esempio di applicazione del calcolo della polarizzabilità, possiamo vedere come l'espressione della sezione efficace di fotoassorbimento, in approssimazione dipolare, assuma la seguente forma:

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi\omega}{c} Im[\alpha_1(\omega)] \quad (1.69)$$

## Capitolo 2

# Cluster metallici in fase gassosa

### 2.1 Introduzione

Nell'ultimo decennio, abbiamo assistito ad uno sviluppo esplosivo di un nuovo campo, a cui ora comunemente ci riferiamo come nanoscienza. Questo campo, che si estende attraverso la fisica, la chimica e l'ingegneria, si prefigge di trattare un gran numero di importanti problematiche, che si estendono dalla ricerca di base ad una varietà di applicazioni tecnologiche (nel qual caso è usato più comunemente il termine nanotecnologia). Lo scopo della nanoscienza e della nanotecnologia è quello di comprendere, controllare e manipolare "oggetti" la cui dimensione è dell'ordine del nanometro (nel range 1-100 nm). Questi oggetti nanometrici sono intermedi fra i singoli atomi e le molecole da una parte e la forma bulk dall'altra, e le loro proprietà risultano spesso peculiari, essendo diverse da quelle dei loro elementi costitutivi (che siano atomi o molecole) e da quelle di porzioni di sistema di taglia macroscopica. Più in particolare, tali proprietà possono variare sensibilmente al variare delle dimensioni: ciò apre quindi la possibilità di controllare queste proprietà attraverso il controllo delle dimensioni di questi sistemi.

Fra i sistemi nanometrici, i nanocluster occupano una posizione molto importante, poichè sono i mattoni costituenti della nanoscienza. I nanocluster sono aggregati di atomi e molecole di taglia nanometrica, che contengono un numero di particelle costituenti variabile fra  $\approx 10$  e  $10^6$ . A differenza delle molecole, i nanocluster non hanno una dimensione e composizione univoca. Ad esempio, una molecola di acqua contiene esattamente un atomo di ossigeno e due atomi di idrogeno, disposti ad un angolo ben definito fra loro. Al contrario, cluster di argento, di oro e anche cluster di molecole di acqua possono contenere un numero qualsiasi di particelle costituenti e, per una stessa taglia, presentare un gran numero di possibili morfologie. Ci sono casi particolari, in cui non è neppure possibile definire univocamente se un nanosistema sia un cluster oppure una molecola, e la specie Buckminster fullerene  $C_{60}$  ne è un esempio. I cluster possono essere omogenei, nel caso in cui essi siano composti da un solo tipo di specie atomica o molecolare, oppure eterogenei. Essi possono essere sistemi neutri oppure sistemi carichi. Possono essere tenuti insieme da forze di natura molto differente fra loro: forti interazioni elettrostatiche fra ioni di carica opposta (cluster di NaCl), forze di van der Waals debolmente attrattive (cluster di gas rari), legami chimici covalenti (cluster di silicio) oppure legame metallico (cluster metallici). Nel caso dei cluster metallici di piccole taglie è opportuno specificare che le forze che tengono uniti gli atomi fra loro sono più vicine a quelle che si esercitano in un legame covalente, che non quelle dovute ad un gas di elettroni quasi-liberi come nel caso dei metalli allo stato massivo.

E' da attendersi che cluster che contengono un numero di costituenti di alcune centinaia (dimensioni dell'ordine di 1-3 nm) manifestino proprietà (struttura geometrica ed elettronica, energia di coesione e temperature di fusione) che dipendono fortemente dalle dimensioni del sistema. Cluster più grandi, con

migliaia di atomi e dimensioni dai 10 nm in su, manifestano, al contrario, proprietà sempre più debolmente dipendenti dalla taglia del sistema, fino a raggiungere un valore asintotico caratterizzante un sistema di dimensioni macroscopiche. I nanocluster hanno proprietà peculiari perchè sono oggetti finiti ai quali non è possibile applicare l'invarianza traslazionale di un vettore reticolare. Per questo motivo, essi possono presentare motivi strutturali non-cristallini, fra i quali quelli decaedrici ed icosaedrici sono i più noti. Ma è altresì possibile che i nanocluster possiedano strutture cristalline, e risultino quindi semplicemente una sezione di un sistema macroscopico. Il punto di partenza per comprendere le proprietà dei cluster è quindi quello di studiare la loro struttura: l'obiettivo è quello di riuscire a determinare la struttura di minima energia di un dato cluster nota la sua taglia (numero di atomi costituenti) e la sua composizione. Una volta determinata la struttura di minima energia, lo studio dei cluster deve prendere in considerazione anche gli effetti conseguenti all'innalzare la temperatura al di sopra dello zero assoluto: si entra quindi nell'ambito dello studio della dinamica e della termodinamica dei cluster. Infatti, un aspetto da considerare è che spesso i tempi reali di produzione dei cluster risultano più brevi dei tempi necessari al realizzarsi di una transizione fra motivi strutturali: ciò rende necessario lo studio non solo dei processi termodinamici di trasformazione, ma anche di quelli cinetici.

Per quanto riguarda i metodi di produzione di cluster in fase gassosa [5, 82, 83, 84], le sorgenti atte a produrre fasci liberi di cluster nanometrici si sono rese disponibili circa 30 anni fa nel caso di cluster di gas rari [85], e circa 20 anni fa nel caso di cluster metallici [86]. I più recenti sviluppi tecnologici in questo campo hanno permesso la messa a punto di apparati per la produzione di fasci di cluster bimetallici e di accurati strumenti per la determinazione della massa delle singole unità [87].

In generale, il cuore della sorgente del fascio risiede in una regione dove viene prodotto un vapore supersaturato del materiale che poi andrà a formare i cluster. Questo vapore può essere ottenuto secondo differenti metodologie: scaldando un filamento di materiale allo stato massivo (nei metodi di "seeded supersonic nozzle" e "inert-gas aggregation") oppure sottoponendo il materiale all'azione di un fascio laser o ionico (nei metodi di "laser evaporation" e "ion sputtering"). Per ottenere la supersaturazione, il vapore deve essere poi raffreddato. Ciò può avvenire mediante un'espansione supersonica: nel metodo seeded supersonic nozzle, il materiale è mischiato ad un gas inerte ad alta pressione e quindi espanso adiabaticamente in un ambiente a pressione molto bassa [88]; questo metodo produce cluster caldi perchè prossimi al limite di evaporazione [89]. Un secondo metodo di raffreddamento consiste nell'utilizzo di un fascio freddo di gas inerte che agisce come termostato collisionale: nel metodo inert-gas aggregation [90], i cluster prodotti si trovano a temperature più basse rispetto alla tecnica del seeded supersonic nozzle. Nell'ipotesi di produzione attraverso il metodo di inert-gas aggregation, a temperature dell'ordine di 1000-1500 K e pressioni dell'ordine di 1-10 mbar, è possibile applicare la teoria cinetica dei gas per stimare che un cluster metallico di taglia intorno ad 1 nm sia prodotto in un tempo dell'ordine del millisecondo. Una volta prodotti, i cluster devono essere analizzati, possibilmente quando essi si trovano ancora nel fascio. Una possibilità consiste nello ionizzare le unità in modo da poter eseguire una efficiente selezione delle dimensioni, nel depositare i cluster su una superficie inerte di supporto e quindi registrarne il pattern di diffrazione [3, 91]. Mediante un'analisi dettagliata, è possibile ottenere informazioni sulla geometria, la taglia media e la temperatura dei cluster selezionati.

In questo lavoro di tesi, per quanto riguarda lo studio in fase gassosa, l'attenzione sarà focalizzata unicamente sullo studio delle proprietà strutturali di alcune categorie di cluster metallici. Una volta fissata la taglia del sistema, lo scopo che ci prefiggiamo nelle varie sezioni di questo capitolo sarà quello di individuare il motivo strutturale di minima energia al variare della composizione. Più in particolare, infatti, verrà affrontato lo studio di cluster bimetallici, ossia formati da due diverse specie metalliche. L'interesse verso questo tipo di cluster deriva principalmente dal fatto che essi, oltre alla peculiarità di essere sistemi nanometrici, spesso manifestano proprietà differenti rispetto ai cluster delle due specie pure costituenti

[92]. Le proprietà dei cluster bimetallici non variano quindi solo con le dimensioni del sistema, come nel caso dei cluster puri, ma anche con la loro composizione ed ordinamento chimico.

Nel capitolo precedente sono stati introdotti alcuni degli strumenti computazionali che possono essere utilizzati per il calcolo delle energie e delle forze di un sistema fisico. Abbiamo altresì visto come, all'aumentare del numero di atomi componenti il sistema, l'obiettivo di individuare il minimo globale della superficie di energia potenziale (PES) diventi sempre più arduo da perseguire. Nello studio dei cluster metallici, un aiuto di estrema importanza consiste nell'individuare criteri di validità generale i quali ci aiutino ad individuare sequenze di strutture favorevoli al variare della taglia del sistema metallico. Tali criteri si possono basare o su considerazioni di natura geometrica per la costruzione di famiglie ad alta simmetria, i *motivi strutturali* [82], oppure su considerazioni di natura quantistica per mettere in luce effetti stabilizzanti, quali, ad esempio, di *chiusura di guscio elettronico* [83]. In entrambi i casi, le taglie del cluster alle quali corrispondono le strutture maggiormente stabili energeticamente sono spesso chiamate *numeri magici*. I cluster magici possono corrispondere o al completamento di una struttura geometrica ad alta simmetria, ed allora si parla di *numero magico strutturale*, oppure alla chiusura di un guscio elettronico, ed allora si parla di *numero magico elettronico*.

La struttura di questo capitolo è la seguente: nella sezione 2.2 verranno introdotte le più comuni famiglie strutturali di cluster puri o bimetallici; nella sezione 2.3 verrà introdotto il concetto di chiusura di guscio elettronico con riferimento al *modello jellium sferico* per una semplice interpretazione fisica di tale effetto. Successivamente, tutte queste considerazioni generali verranno applicate allo studio di sistemi bimetallici di argento/rame (sezione 2.4), di oro/rame (sezione 2.5) e di palladio/platino (sezione 2.6) in fase gassosa.

## 2.2 Motivi strutturali geometrici

In generale, l'energia coesiva  $E_b$  di un cluster di taglia  $N$  con una data struttura può essere espressa dalla seguente espressione:

$$E_b = aN + bN^{2/3} + cN^{1/3} + d \quad (2.1)$$

dove il primo termine corrisponde al contributo di volume, mentre gli altri termini rappresentano contributi superficiali rispettivamente dalle facce, dagli spigoli e dai vertici. Il termine di volume ed i termini superficiali sono in competizione: cluster con bassa energia superficiale, infatti, devono possedere una forma quasi-sferica (per ottimizzare il rapporto superficie/volume), e faccette *close-packed*; ma, d'altra parte, non è possibile costruire cluster con forma sferica senza uno *strain* interno che dà un contributo destabilizzante di volume.

Un parametro utile per confrontare la stabilità di cluster di taglie differenti è l'*energia in eccesso*  $\Delta(N)$ , definita nel modo seguente:

$$\Delta(N) = \frac{E_b(N) - N\epsilon_{coh}}{N^{2/3}} \quad (2.2)$$

dove  $\epsilon_{coh}$  è l'energia coesiva per atomo nel corrispondente metallo nello stato bulk: l'energia in eccesso a taglia  $N$  risulta perciò pari al surplus di energia del cluster rispetto a  $N$  atomi che si trovano nello stato bulk divisa approssimativamente per il numero di atomi superficiali. Altre grandezze che possono risultare utili per valutare la stabilità di un cluster sono la sua energia coesiva,  $E(N)/N$ , e le due seguenti quantità:

$$\Delta_1(N) = E_b(N-1) - E_b(N) \quad (2.3)$$

$$\Delta_2(N) = E_b(N-1) + E_b(N+1) - 2E_b(N) \quad (2.4)$$

$\Delta_1(N)$  e  $\Delta_2(N)$  misurano la stabilità relativa del cluster di taglia  $N$  rispetto ai cluster di taglia immediatamente precedente e successiva. Picchi nell'andamento della funzione  $\Delta_2(N)$  si possono correlare ai picchi trovati negli spettri di abbondanza di massa registrati sperimentalmente [93] per determinati

sistemi metallici.

I motivi strutturali che si possono costruire devono perciò tenere conto della competizione dei contributi di energia di volume e di superficie. Il modo più semplice di ottimizzare il contributo di volume è quello di tagliare un pezzo del metallo nello stato bulk in modo che le distanze atomo-atomo all'interno della struttura siano automaticamente ottimizzate: per tali strutture *cristalline*, il parametro  $a$  dell'equazione 2.1 è semplicemente  $\epsilon_{coh}$  e  $\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta(N) = b$ . I motivi strutturali dei cluster possono però anche essere *non-cristallini*: per queste strutture  $a$  risulta maggiore di  $\epsilon_{coh}$  e la funzione  $\Delta(N)$  diverge al crescere di  $N$  (vedi Figura (2.1)).

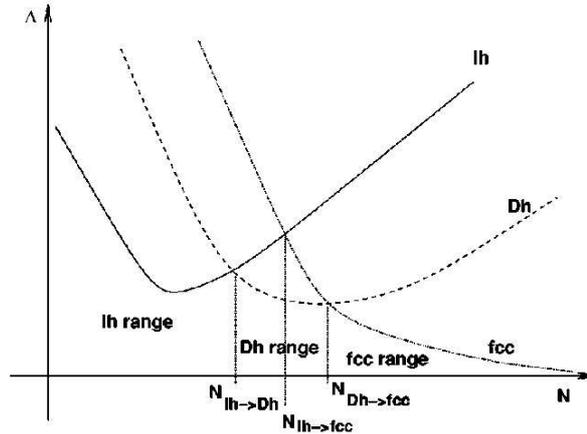


Figura 2.1: comportamento qualitativo della funzione  $\Delta(N)$  per motivi strutturali cristallini (fcc) e non-cristallini (decaedrici ed icosaedrici)

Tornando al caso delle strutture cristalline, è possibile tagliare un pezzo del metallo bulk in modo che il cluster risultante esponga solo faccette close-packed (111): un possibile risultato è l'*ottaedro*, vedi Figura (2.2a), costituito da due piramidi a base quadrata che condividono la base. Anche se l'ottaedro espone tutte faccette (111), la sua forma non è ottimizzata perché caratterizzata da un rapporto superficie/volume troppo elevato. Cluster con una forma più sferica sono ottenuti tagliando dei vertici: l'*ottaedro troncato* così ottenuto possiede 8 faccette (111) e 6 faccette (100), queste ultime caratterizzate da una più alta energia superficiale perché in essa gli atomi non sono close-packed. In Figura (2.2b) e (2.2c) sono mostrati due esempi di troncottaedro: nel primo il taglio produce delle faccette (111) di forma esagonale; nel secondo caso, dove il taglio è più profondo e le faccette (100) risultanti sono più grandi, le faccette esagonali degenerano in triangoli e la struttura così ottenuta è chiamata *cubottaedro*. Il cubottaedro è solitamente energeticamente sfavorito proprio a causa della grandezza eccessiva delle faccette (100) rispetto alle faccette (111). Per strutture sufficientemente grandi, che non risentono di effetti di taglia finita, la forma ottimale del cluster è ottenuta mediante la *costruzione di Wulff*, originariamente sviluppata come criterio per la forma ottimale di cristalli macroscopici [94]. La costruzione di Wulff prevede che la struttura del migliore ottaedro troncato è quella che soddisfa la seguente relazione:

$$\frac{\gamma_{100}}{\gamma_{111}} = \frac{d_{100}}{d_{111}} \quad (2.5)$$

dove  $\gamma_{100}$  e  $\gamma_{111}$  sono rispettivamente le energie superficiali delle faccette (100) e (111);  $d_{100}$  e  $d_{111}$  sono invece le distanze delle facce dal centro del cluster: il criterio è intuitivo, poiché quanto più l'energia superficiale di una faccia è grande, tanto maggiore è la sua distanza dal centro e quindi il taglio corrispondente produce una minore area. La costruzione di Wulff sembra già prevedere la forma ottimale del

cluster nel range nanometrico [95].

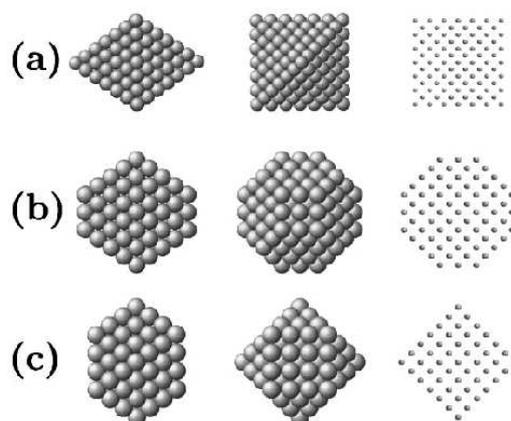


Figura 2.2: cluster di motivi cristallini: (a) ottaedro; (b) ottaedro troncato con esposizione di 8 facce (111) di forma esagonale e 6 facce (100) di forma quadrata; (c) cubottaedro, caso particolare di troncatura dell'ottaedro quando le facce (111) esagonali degenerano in triangoli

Una diversa soluzione al problema dell'energia superficiale deriva dalla costruzione di motivi non-cristallini di forma compatta e quasi-sferica: l'*icosaedro di Mackay* riportato in Figura (2.3) ne è un esempio. L'icosaedro non corrisponde ad un motivo cristallino perché è caratterizzato da assi di simmetria quinaria e senaria, incompatibili con le operazioni di invarianza traslazionale dei solidi. L'icosaedro espone solo faccette (111), caratteristica che, insieme alla forma compatta, rende questa struttura molto stabile dal punto di vista del contributo superficiale all'energia totale. Purtroppo, ciò è ottenuto a spese di un contributo destabilizzante di volume derivante dallo strain degli atomi interni che non si trovano nelle posizioni reticolari del bulk. Più in particolare, le distanze fra le shell dell'icosaedro, vedi la Figura (2.3), sono compresse rispetto al valore di equilibrio, mentre le distanze all'interno di uno stesso guscio sono espanse rispetto al valore ideale. Questo è dovuto al fatto che l'icosaedro può essere costruito per impaccamento di tetraedri attorno ad un asse quinario di simmetria, a patto di eseguire una distorsione di circa un 5%. In queste strutture, come già sottolineato, il parametro  $a$  dell'equazione 2.1 è maggiore di  $\epsilon_{coh}$  e l'energia in eccesso di questa struttura diverge con  $N^{1/3}$  al crescere della taglia del cluster.

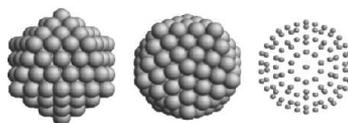


Figura 2.3: cluster di motivi non-cristallini. L'icosaedro di Mackay è una struttura organizzata in gusci; espone 20 faccette (111) di forma triangolare e possiede 12 vertici. La struttura può essere pensata come l'impaccamento di 20 tetraedri che condividono un vertice (il centro della struttura): l'impaccamento produce dei larghi interstizi che sono colmati a seguito della distorsione dei tetraedri. La distorsione prevede una compressione della distanza fra gusci ed una dilatazione delle distanze all'interno di uno stesso guscio

L'icosaedro non è l'unico motivo non-cristallino che può essere generato. Un'altra possibilità è offerta dal *decaedro*, motivo formato da due piramidi a base pentagonale che condividono la base, vedi Figura (2.4a);

la struttura espone solo faccette (111), ma la sua forma è ben lontana dall'essere quasi-sferica, cosicché i troncamenti sono un'operazione necessaria per stabilizzare questo motivo strutturale. Ino (1969) propose un troncamento dei cinque vertici alla base comune delle piramidi ad esporre faccette (100), vedi Figura (2.4b): questa operazione migliora il rapporto superficie/volume, ma solitamente non produce il miglior decaedro possibile. Un troncamento migliore è quello proposto da Marks, Figura (2.4c), che migliora il troncamento di Ino perché crea delle rientranze che si accompagnano all'esposizione di nuove faccette (111) riducendo l'area delle faccette (100). Il decaedro, inoltre, sebbene sia anch'esso una struttura non-cristallina, possiede uno strain degli atomi interni minore dell'icosaedro e può quindi risultare vincente a taglie maggiori rispetto a quelle a cui vince l'icosaedro, come mostrato in Figura (2.1). Al crescere della taglia del cluster, comunque, l'energia in eccesso di questo motivo strutturale diverge come  $N^{1/3}$ .

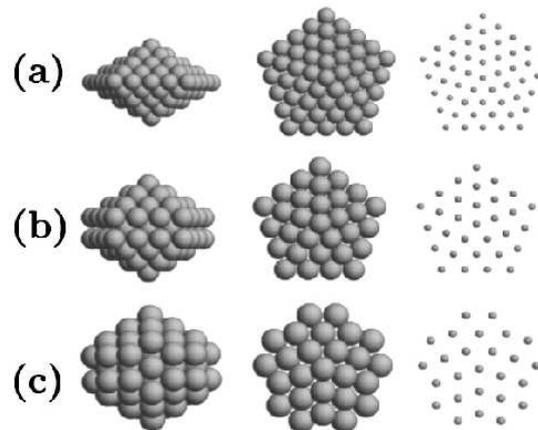


Figura 2.4: cluster di motivi non-cristallini. (a) il decaedro è formato da due piramidi pentagonali che condividono una faccia; il solido espone 10 faccette (111) di forma triangolare e possiede 7 vertici. Come nel caso dell'icosaedro, anche il decaedro può essere visto come derivante dall'impaccamento di cinque tetraedri che condividono uno spigolo comune lungo l'asse quinario di simmetria della struttura; poiché il motivo è non-cristallino, anche in questo caso l'impaccamento produce degli interstizi vuoti che devono essere riempiti mediante distorsione dei tetraedri: tale distorsione è però minore che nel caso dell'icosaedro e la struttura risulta caratterizzata da uno strain minore; (b) il decaedro di Ino è il risultato del troncamento dei cinque vertici equatoriali della bipiramide: l'operazione produce l'esposizione di larghe faccette (100); (c) il decaedro di Marks prevede un ulteriore troncamento del decaedro di Ino con riduzione dell'area delle faccette (100) ed una forma più compatta

Riassumendo, il motivo icosaedrico dovrebbe di norma essere il motivo favorito per piccole taglie, mentre l'ottaedro troncato risulterebbe stabilizzato per grandi taglie del cluster; i decaedri troncati dovrebbero invece vincere a taglie intermedie. Questo trend è stato effettivamente osservato sperimentalmente: una transizione da motivi icosaedrici a motivi close-packed, non necessariamente fcc, è stato osservato a taglia  $\approx 750$  nel caso di cluster di argon ottenuti in un getto di gas in libera espansione [96]; nel caso di cluster di rame, sono stati osservati piccoli icosaedri, decaedri di taglia intermedia e grandi cluster fcc in un esperimento di aggregazione in presenza di gas inerte [90]. Da un punto di vista delle simulazioni teoriche, è stato dimostrato come le taglie di transizione fra i tre motivi strutturali risultino fortemente dipendenti dalla natura dell'elemento considerato.

Doye *et al.* (1995) [97] hanno proposto un principio molto semplice per una comprensione qualitativa delle taglie a cui si verifica la transizione. Nel caso di elementi con un potenziale *soft* a lungo raggio, con una buca di attrazione ampia, le strutture con strain interno non-cristallino sono stabilizzate; al contrario, nel caso di elementi con potenziali *sticky* a corto raggio, lo strain dei legami non può essere

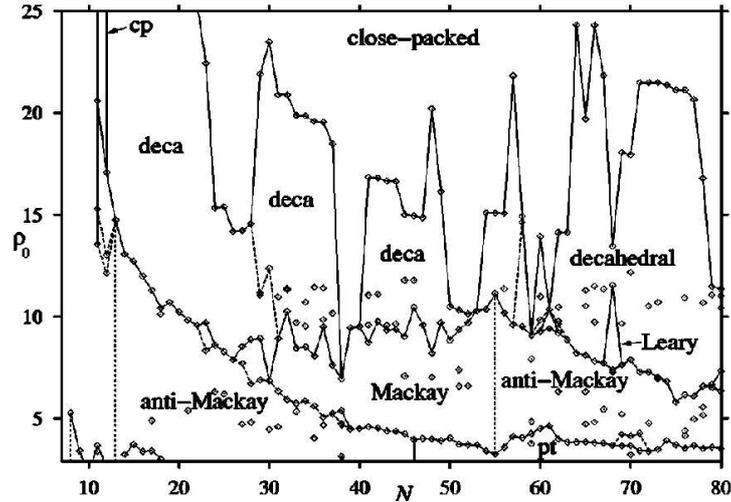


Figura 2.5: diagramma di fase per cluster costituiti da atomi interagenti attraverso un potenziale Morse

facilmente accomodato e la transizione verso motivi cristallini si realizza già a taglie relativamente basse. Una relazione quantitativa è stata formulata sempre da Doye, il quale, considerando un potenziale di coppia atomo-atomo, ha decomposto l'energia coesiva del cluster secondo la seguente relazione:

$$E_b = -n_{NN}\epsilon_{NN} + E_{strain} + E_{N NN} \quad (2.6)$$

dove  $n_{NN}$  è il numero di coppie fra atomi primi vicini,  $\epsilon_{NN}$  è l'energia di legame alla distanza ottimale (profondità della buca del potenziale atomo-atomo),  $E_{strain}$  è l'energia destabilizzante derivante da quelle coppie di atomi che non si trovano alla distanza ottimale ed  $E_{N NN}$  è il contributo dagli atomi non primi vicini, che, in prima approssimazione può essere trascurabile. La competizione è fra il primo ed il secondo termine: le strutture icosaedriche, che hanno un alto numero di legami fra atomi primi vicini, ottimizzano il primo termine a spese del secondo, mentre le strutture fcc seguono il comportamento inverso (riducono lo strain riducendo però anche il numero di legami fra primi vicini). Il peso relativo dei due termini dipende dal range del potenziale atomo-atomo: al diminuire del range del potenziale, le strutture non-cristalline vengono destabilizzate perché la buca di potenziale diviene più stretta e quindi più costoso distorcere i legami rispetto al loro valore ideale. Doye ha considerato un potenziale di tipo Morse ed ha costruito un diagramma di fase dipendente dalla taglia del sistema e dal range del potenziale atomo-atomo. Il potenziale di Morse ha la seguente forma analitica:

$$U_{Morse} = \epsilon \sum_{i < j} e^{\rho_o(1-r_{ij}/r_o)} [e^{\rho_o(1-r_{ij}/r_o)} - 2] \quad (2.7)$$

dove  $r_{ij}$  è la distanza fra l'atomo  $i$  e l'atomo  $j$ ,  $r_o$  è la distanza di equilibrio al minimo e  $\epsilon$  è la profondità della buca. L'equazione dipende parametricamente da  $\rho_o$ , che misura il range del potenziale (grandi valori di  $\rho_o$  corrispondono ad un potenziale *sticky*, mentre piccoli valori di  $\rho_o$  ad un potenziale *soft*). Come si può vedere dalla Figura (2.5), le strutture più favorevoli energeticamente cambiano dall'icosaedro per piccoli valori di  $\rho_o$  al decaedro per valori intermedi ed infine a motivi cristallini.

Baletto *et al.* (2002) [98] hanno applicato un procedimento analogo applicando potenziali di interazione semi-empirici nello studio della transizione di motivi strutturali in cluster di metalli di transizione nobili e quasi-nobili.

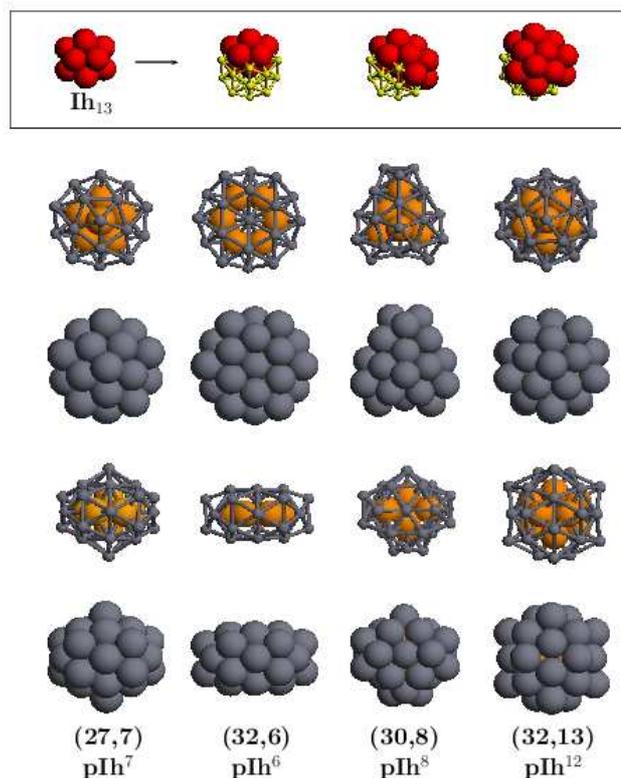


Figura 2.6: cluster bimetallici poli-icosaedrici Ag/Cu o Ag/Ni. La nomenclatura utilizzata è la seguente: fra parentesi è riportato per primo il numero di atomi superficiali e per secondo il numero di atomi interni; l'apice dopo la sigla pIh indica il numero di icosaedri di 13 atomi completi presenti all'interno della struttura

Recentemente, a queste famiglie strutturali se ne sono aggiunte delle altre, che si sono dimostrate molto comuni (quantomeno a livello di predizione teorica) nel caso di cluster bi- e tri-metallici; la trattazione di questi nuovi motivi strutturali è perciò importante alla luce dei risultati che verranno riportati nelle sezioni 2.4, 2.5 e 2.6.

Una di queste famiglie è quella dei motivi *poli-icosaedrici*, pIh: i cluster poli-icosaedrici sono strutture risultanti dall'impaccamento di unità elementari icosaedriche di 13 atomi ( $Ih_{13}$ ), di cui alcuni esempi sono riportati in Figura (2.6). Precedentemente [99] le strutture poli-icosaedriche erano state individuate in cluster core-shell e multi-shell come cinematicamente favorite, ma spesso metastabili, nella crescita di cluster bimetallici; esistono però sistemi bimetallici particolari in cui questi motivi strutturali risultano favoriti sia dal punto di vista energetico che termodinamico. Come nel caso delle strutture icosaedriche, anche i poli-icosaedri sono caratterizzati da un alto numero di legami fra atomi primi vicini e da una compressione/dilatazione delle distanze atomo-atomo rispetto al loro valore di equilibrio nello stato bulk. Questo problema può essere risolto nel caso in cui, ad esempio, la compressione dei legami fra shell diverse sia rimossa sostituendo agli atomi interni atomi *più piccoli*, caratterizzati quindi da distanze di equilibrio più corte. Le strutture che si vengono a creare da questa sostituzione sono perciò cluster bimetallici core-shell con una netta separazione di fase fra gli atomi più piccoli che restano all'interno del cluster e quelli più grandi che, caratterizzati da una minore energia superficiale, segregano all'esterno del cluster. Cluster delle coppie di metalli argento/rame e argento/nichel soddisfano tutte queste condizioni ed infatti i motivi

poli-icosaedrici sono risultati nettamente favoriti a livello teorico facendo uso di potenziali semi-empirici di interazione [92]. Un ulteriore fattore di stabilizzazione a determinate taglie del cluster può derivare da una chiusura di shell elettronica, come si verifica nel caso dei cluster di argento/rame e argento/nichel a taglia 34 e 40. Questo punto sarà comunque discusso più approfonditamente nella sezione 2.4, dopo aver introdotto anche il concetto di chiusura di shell elettronica ed il modello jellium sferico (sezione successiva).

L'ultima famiglia che andiamo a trattare è quella dei motivi misti  $D_h - cp$  [100]: come suggerisce la nomenclatura usata, nelle strutture appartenenti a questa famiglia strutturale coesistono un nucleo cristallino ed un ricoprimento superficiale non-cristallino in cui si evidenziano assi quinari di simmetria. Questi motivi, che incontreremo e discuteremo più in dettaglio nella sezione 2.6, risultano particolarmente favoriti nel caso di sistemi bimetallici in cui le due specie metalliche manifestino esigenze opposte. E' proprio il caso dei cluster misti di platino/palladio in cui, da una parte il platino, un metallo della terza serie di transizione caratterizzato da un'interazione atomo-atomo decisamente *sticky*, tende a segregare nel core del cluster in configurazione cristallina; d'altro canto, il palladio, caratterizzato da una *stickiness* dell'interazione atomo-atomo minore e da una minore energia superficiale del platino, tende favorevolmente a segregare alla superficie del cluster, formando però motivi localmente decaedrici per migliorare il contributo di energia di superficie.

## 2.3 Gusci elettronici, effetti di chiusura di guscio elettronico ed il modello jellium sferico

L'effetto di chiusura di guscio elettronico e la determinazione dei numeri magici elettronici derivati dal *modello jellium* hanno avuto grande successo nello spiegare i risultati degli esperimenti condotti da Knight *et al.* [93] sull'abbondanza in massa di cluster di sodio.

Il modello jellium è molto semplice nella sua formulazione; originariamente, esso viene applicato a sistemi a simmetria sferica nel caso di cluster metallici ad elettroni di conduzione liberi (come si può facilmente supporre, ad esempio, nel caso dei cluster dei metalli alcalini). Il modello ipotizza che gli elettroni di conduzione risentano dell'azione di un background di carica ionica positiva uniformemente distribuita su tutto il volume del cluster (la parola *jellium* significa infatti letteralmente *gelatina* e si riferisce appunto a questa distribuzione uniforme della carica ionica). La forma del potenziale dovuto a questa distribuzione di carica è la seguente:

$$V_{ext}(\vec{r}) = \begin{cases} -\frac{N}{2R} [3 - (\frac{r}{R})^2] & r < R \\ -\frac{N}{r} & r > R \end{cases} \quad (2.8)$$

dove  $N$  è il numero degli elettroni di conduzione, che, nel caso di un cluster di metallo alcalino, è uguale al numero di atomi costituenti il cluster;  $R$  è il raggio del cluster, che è ottenibile dalla seguente relazione:

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = N\Omega \quad (2.9)$$

in cui  $\Omega$  è il volume atomico nel bulk, dato tabulato sperimentalmente per ogni elemento. La forma del potenziale dell'equazione (2.8) è ben nota dalla fisica classica: parabolico crescente all'interno del cluster e coulombiano decrescente all'esterno. Se questo potenziale viene inserito come  $v_{ext}$  nell'hamiltoniano elettronico dato dall'equazione (1.15), è possibile risolvere le equazioni di Kohn-Sham ricavando gli orbitali e le energie del jellium. Data la simmetria sferica del modello, è possibile definire un numero quantico angolare  $l$  per il quale si ha una degenerazione accidentale di ordine  $(2l + 1)$ : in altre parole, il cluster si comporta come un atomo gigante ed i suoi livelli energetici possono essere etichettati usando la stessa nomenclatura degli orbitali atomici. I livelli elettronici così ottenuti vengono riempiti secondo le regole

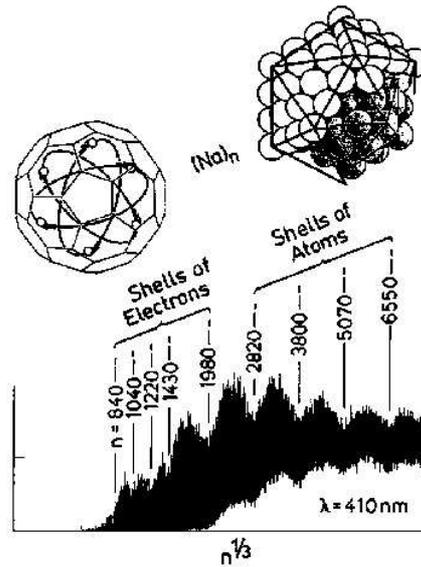


Figura 2.7: spettro di massa di cluster di sodio fotoionizzati con energia di 3.02 eV. Cluster di taglia magica sono caratterizzati da un maggiore potenziale di ionizzazione, quindi corrispondono a minimi locali nello spettro. Alla temperatura a cui è stato condotto l'esperimento, i cluster al di sotto dei 2000 atomi risultano liquidi e manifestano taglie magiche in corrispondenza della chiusura di shell elettroniche; al di sopra dei 2000 atomi, i cluster si trovano nello stato solido e le taglie magiche corrispondono alla realizzazione di motivi geometrici ad alta simmetria

dell'*aufbau* e, in presenza di un numero di elettroni che realizza una chiusura di guscio elettronico, il sistema di nuclearità corrispondente è caratterizzato da un'alta stabilità energetica.

In analogia con i livelli atomici, l'ordinamento dei livelli energetici del jellium dipende dal numero di elettroni che costituisce il sistema; i livelli più interni (di *core*) sono comunque indipendenti dall'occupazione e si presentano sempre nella stessa sequenza; i primi di essi sono:

$$1s1p1d2s1f2p1g... \quad (2.10)$$

L'esistenza dello stato  $1p$ , assente nelle configurazioni atomiche, non deve meravigliare poiché la regola che  $l < n$  vale solo nel caso del potenziale coulombiano. I livelli di core sono ben distanziati in energia e quindi il riempimento completo determina una chiusura di guscio ed un corrispondente numero magico elettronico. Dalle regole di *aufbau* si ricava subito che i primi numeri magici risultano 2, 8, 18, 20, 34, 40 e 58. Gli esperimenti condotti su cluster di metalli alcalini confermano l'esistenza di taglie magiche proprio corrispondenti a queste; in particolare, nel caso del sodio sono state osservate taglie magiche elettroniche fino ad un numero di atomi pari a 2000, vedi Figura (2.7) [101].

La temperatura  $T$  dell'esperimento risulta un parametro importante nel determinare la presenza o meno di numeri magici elettronici: sotto una certa taglia critica, i cluster possono trovarsi allo stato liquido e non solido, per cui non riescono a realizzare taglie magiche strutturali (nello stato liquido la struttura non è fissa) ma riescono comunque a realizzare taglie magiche elettroniche. Questo è quello che si osserva nello spettro dei piccoli cluster di sodio; fino a taglia circa 2000, alla temperatura a cui è stato condotto l'esperimento, i cluster di sodio si trovano allo stato liquido e l'abbondanza è determinata dalle taglie magiche elettroniche; sopra taglia 2000, si osserva una transizione dallo stato liquido allo stato solido e le taglie magiche osservate corrispondono a numeri magici geometrici. Un'ulteriore verifica è che, quando la temperatura viene aumentata, le taglie magiche geometriche spariscono a favore dei numeri magici

elettronici.

L'indicazione è quindi che, per cluster abbastanza grandi, i numeri magici geometrici si realizzano per cluster solidi, mentre i numeri magici elettronici si realizzano per cluster allo stato liquido. Per quanto riguarda i cluster più piccoli, invece, anche a temperatura nulla, sia i fattori geometrici che quelli elettronici possono giocare ruoli importanti e determinare taglie magiche a discapito di altre; ciò è stato ad esempio osservato nel caso di cluster di argento per taglie inferiori ai 20 atomi [102].

Per piccole taglie (cluster composti da un numero di atomi dell'ordine delle decine), quindi, una particolare stabilità si riscontra nel caso in cui una taglia corrisponda contemporaneamente alla realizzazione di un motivo strutturale ad alta simmetria e ad effetti elettronici stabilizzanti. Oltre ad effetti di chiusura/non-chiusura del guscio elettronico, come è stato finora discusso, ci possono anche essere altri effetti di natura quantistica. Fra essi, ad esempio, si osservano:

- effetti di interferenza magnetica o effetti di lunghezza d'onda elettronica
- effetti di legame chimico

Mentre l'effetto di chiusura/non-chiusura è facilmente comprensibile, ed è per questo che è stato introdotto il modello jellium, questi altri due effetti non sono facilmente razionalizzabili in termini generali e, quando verranno incontrati, verranno discussi caso per caso. Nello studio dei cluster di argento/rame e oro/rame delle prossime sezioni, verranno incontrati sia effetti di chiusura/non-chiusura che effetti di legame chimico.

## 2.4 Cluster bimetallici argento/rame

*Per un approfondimento dei risultati esposti nella presente sezione si faccia riferimento all'articolo I [74], allegato al presente lavoro di tesi.*

Il sistema bimetallico argento/rame (AgCu) risulta di interesse in quanto abbiamo già mostrato come il notevole *size-mismatch* nelle dimensioni delle due specie chimiche, la minore energia superficiale dell'argento (rispetto al rame) e la scarsa miscibilità nella fase bulk dei due metalli favoriscono, a taglia 34, strutture poli-icosaedriche di tipo core-shell con elevata simmetria ( $D_{5h}$ ) e caratteristiche magiche sia da un punto di vista strutturale che elettronico [92].

Abbiamo pertanto deciso di estendere lo studio di questo sistema bimetallico anche a taglia 40. Questa taglia risulta particolarmente interessante per due ragioni: la prima è che 40 è un numero magico elettronico del modello jellium sferico sia con potenziale armonico che con una buca di potenziale infinita; la seconda ragione è che a taglia 40 esiste una forte competizione fra motivi strutturali di tipo cristallino e motivi strutturali non-cristallini (decaedri e due distinte famiglie di poli-icosaedri): 40 è infatti vicino a 38 (numero magico dell'ottaedro troncato) e 44 (numero magico dell'ottaedro). Il motivo per cui i risultati del modello jellium si possono applicare a questo tipo di sistema è che i metalli dell'XI gruppo della tavola periodica sono caratterizzati da una configurazione elettronica  $(n-1)d^{10}ns^1$ , in cui il comportamento dell'elettrone spaiato di tipo  $s$  soddisfa in buona approssimazione le ipotesi del modello di Drude di un gas di elettroni liberi di conduzione. In questo senso i metalli nobili (rame, argento ed oro) hanno forti affinità con i metalli alcalini ed infatti, sperimentalmente, sono stati riscontrati gli stessi numeri magici elettronici trovati nel caso di cluster di sodio.

Il numero di atomi è eccessivamente grande per condurre una Global Optimization partendo da principi primi; lo studio ha perciò seguito un approccio di tipo ibrido (vedi sezione 1.2.5) combinando i risultati di calcoli con potenziali semi-empirici con riconoscimento strutturale a raffinamenti con calcoli DFT.

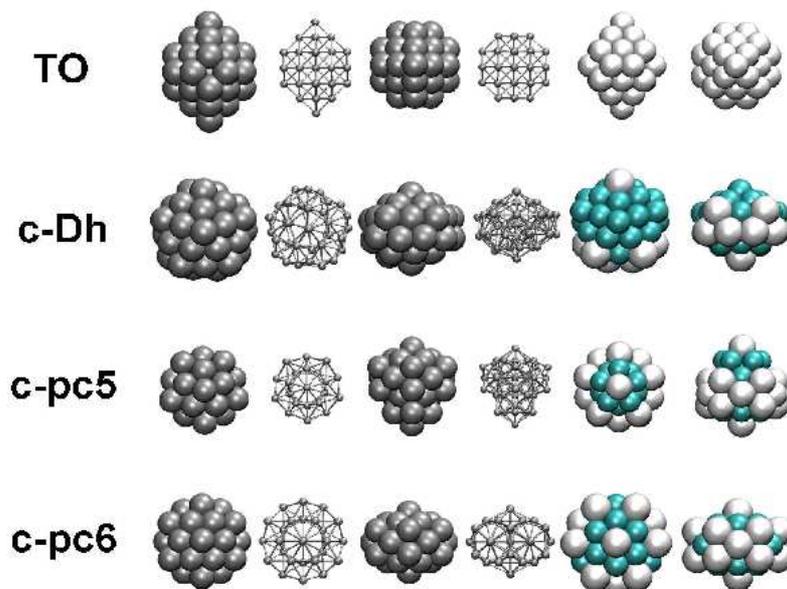


Figura 2.8: motivi strutturali dei cluster AgCu di taglia 40 individuati dal processo di ottimizzazione con potenziale RGL

Il processo di Global Optimization è stato eseguito utilizzando il potenziale atomo-atomo RGL (nella parametrizzazione di Cleri-Rosato) mediante l'utilizzo di tre algoritmi diversi: un algoritmo di Basin Hopping (sezione 1.2.1), un algoritmo di *Energy-Landscape Paving* ed un algoritmo di Parallel Excitable Walkers (sezione 1.2.2). Per ogni composizione, un run di  $10^6$  passi è stato eseguito con ognuno dei tre diversi algoritmi; durante queste lunghe esplorazioni, i singoli passi Monte Carlo hanno modificato la struttura dei cluster eseguendo un movimento random degli atomi costituenti all'interno di una sfera di raggio  $1.3\text{\AA}$ . Alla fine delle ricerche, le migliori strutture appartenenti alle diverse famiglie strutturali sono state riottimizzate mediante un run BH di bassa temperatura composto da  $10^5$  passi in cui sono state eseguite solo mosse di scambio fra atomi di argento e rame oppure singole mosse degli atomi superficiali. Queste ultime esplorazioni sono state eseguite con l'intento di ottimizzare l'ordinamento chimico e superficiale di ogni motivo strutturale.

La riottimizzazione locale DFT è stata eseguita solo sulle configurazioni più basse in energia di ogni motivo strutturale ad ogni composizione. Il calcolo è stato eseguito con il modulo DF del software NW-Chem applicando il funzionale di Becke per lo scambio e quello di Perdew-Wang per la correlazione. Set di base di funzioni gaussiane di qualità doppio- $\zeta$  e potenziali effettivi di core sono stati utilizzati per la descrizione dei due elementi; set ausiliari di funzioni gaussiane sono stati utilizzati per il calcolo del potenziale coulombiano. I calcoli sono stati eseguiti *spin-unrestricted* utilizzando un procedimento di *smearing* per l'occupazione frazionaria dei livelli elettronici di singola particella. Una griglia di 65 punti radiali e 350 punti angolari è stata utilizzata per l'integrazione dell'energia di scambio-correlazione. Il calcolo ha ottimizzato l'energia di ogni struttura fino a forze globali agenti sul cluster inferiori a  $4 \cdot 10^{-4}$  a.u.

#### 2.4.1 Motivi strutturali ottimizzati con il potenziale RGL

I motivi strutturali ottenuti dall'ottimizzazione con il potenziale RGL, riportati in Figura (2.8) sono i seguenti:

- **motivi cristallini fcc:** questo motivo corrisponde ad un taglio del metallo bulk ed è l'unico a non presentare assi quinari di simmetria; le strutture appartenenti a questa classe corrispondono all'ottaedro troncato di 38 atomi con due atomi in più a chiudere 2 faccette (100) da parti opposte rispetto al centro
- **decaedri distorti c-Dh:** le strutture appartenenti a questo motivo possono essere descritte come costituite da 23 atomi appartenenti ad un decaedro regolare ricoperti da un ombrello distorto di 17 atomi. Nel seguito questo motivo sarà indicato dal simbolo c-Dh (*capped-decahedra*). La forma dell'ombrello può essere varia ed in alcuni casi è tale che il cluster globale risulta un frammento dell'icosaedro di 55 atomi
- **poli-icosaedri c-pc5:** la prima delle due famiglie di poli-icosaedri; sono strutture derivate dalla crescita dei poli-icosaedri pIh<sup>7</sup> di taglia 34 riportate in Figura (2.6); come si vede confrontando le due figure, la struttura c-pc5 è ottenuta dalla struttura pIh<sup>7</sup> posizionando 5 atomi simmetricamente attorno all'asse quinario di simmetria ed un sesto atomo esattamente sull'asse (il nome c-pc5 infatti significa *capped pancake a 5*); il cluster risultante può anche essere visto come un frammento dell'icosaedro *anti-Mackay* di taglia 45 a cui sono stati tolti 5 cinque atomi in maniera simmetrica attorno all'asse quinario. Per alcune composizioni, come Ag<sub>27</sub>Cu<sub>13</sub>, Ag<sub>22</sub>Cu<sub>18</sub> o Ag<sub>17</sub>Cu<sub>23</sub>, questo cluster può presentare simmetria C<sub>5v</sub>.
- **poli-icosaedri c-pc6:** seconda famiglia di poli-icosaedri, in questo caso ottenuta dalla crescita simmetrica del cluster pIh<sup>6</sup> di 38 atomi posizionando 2 atomi lungo l'asse senario a preservare la simmetria del cluster (da qui, anche in questo caso, il nome di *capped pancake a 6*)

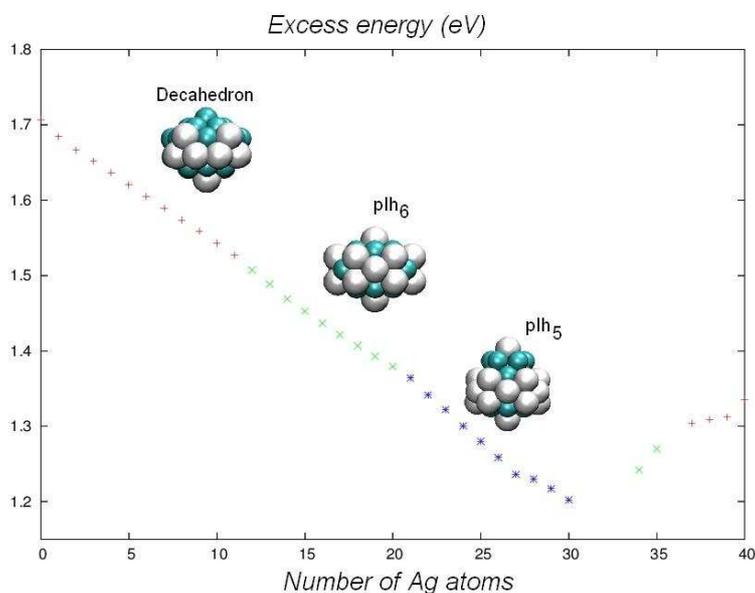


Figura 2.9: andamento dell'energia in eccesso al variare della composizione; con diversi colori sono segnalati i range in cui dominano i diversi motivi strutturali

I risultati del potenziale sembrano indicare che i diversi motivi strutturali sono stabilizzati su particolari range di composizione, vedi Figura (2.9):

1. i motivi c-Dh risultano i minimi globali per le due strutture pure, Ag<sub>40</sub> e Cu<sub>40</sub>, per cluster ricchi di rame fino a composizione Ag<sub>11</sub>Cu<sub>29</sub> e per cluster ricchi di argento da Ag<sub>37</sub>Cu<sub>3</sub> fino ad Ag<sub>40</sub>

Composition	Structure	Group	Spin	Gap	$\Delta E$
Cu <sub>40</sub>	c-pc5	C <sub>5v</sub>	0	0.77	0.00
Cu <sub>40</sub>	c-Dh	I	1	0.25/0.17	0.36
Cu <sub>40</sub>	fcc	C <sub>4v</sub>	1	0.49/0.16	0.46
Ag <sub>40</sub>	c-Dh	I	0	0.02	0.00
Ag <sub>40</sub>	fcc	D <sub>4h</sub>	1	0.32/0.18	0.03
Ag <sub>40</sub>	c-pc5	C <sub>5v</sub>	0	0.73	0.64
Ag <sub>40</sub>	c-pc6	D <sub>6h</sub>	0	0.05	1.19

Tabella 2.1: risultati dei calcoli DFT eseguiti sui cluster puri di rame e argento

2. i motivi c-pc6 risultano vincenti da Ag<sub>12</sub>Cu<sub>28</sub> a Ag<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub> e da Ag<sub>33</sub>Cu<sub>7</sub> a Ag<sub>36</sub>Cu<sub>4</sub>
3. i motivi c-pc5 risultano vincenti da Ag<sub>21</sub>Cu<sub>19</sub> a Ag<sub>32</sub>Cu<sub>8</sub>

I cluster fcc non risultano mai vincenti anche se per i cluster puri sono in forte competizione con i motivi c-Dh.

#### 2.4.2 Ottimizzazione DFT dei cluster puri Ag<sub>40</sub> e Cu<sub>40</sub>

Il rilassamento locale DFT delle strutture pure mostra un diverso ordine rispetto a quello emerso dai risultati del potenziale (vedi Tabella 2.1): nel caso dell'argento, la struttura c-Dh e la struttura fcc risultano praticamente degeneri in energia, mentre le strutture poli-icosaedriche sono altamente destabilizzate (in particolare il c-pc6); nel caso del rame, la struttura c-pc5 è la più bassa in energia ed è ben separata dalle strutture c-Dh e fcc. Anche se non siamo sicuri di aver selezionato la migliore struttura c-Dh, l'indicazione chiara è che la struttura c-pc5 è competitiva per il rame mentre non lo è per l'argento. Questo risultato è in accordo con le considerazioni generali fatte a proposito della competizione energetica fra motivi strutturali: le strutture poli-icosaedriche sono più tensionate di quelle decaedriche e quindi sono favorite in metalli che riescono ad accomodare meglio la tensione dei legami atomo-atomo; se consideriamo i parametri RGL dei due metalli, vediamo che la *stickiness* del potenziale è maggiore nell'argento che non nel rame, quindi è intuitivo che nel caso del rame la struttura c-pc5 sia favorita dal potenziale (e confermata dal DFT). Inoltre, nel cluster Ag<sub>40</sub>, delle due strutture poli-icosaedriche, la c-pc6 è meno compressa della c-pc5 ed è quindi indicata come più stabile dal potenziale. Sorprendentemente, in questo caso il DFT prevede l'effetto opposto, stabilizzando la struttura c-pc5 di circa 0.5 eV rispetto alla struttura c-pc6 (vedi i risultati in tabella). Questo effetto risulta puramente elettronico e quindi non prevedibile dal potenziale atomo-atomo: la struttura c-pc5, infatti, presenta un effetto di *chiusura elettronica*, mentre la struttura c-pc6 presenta un effetto di *non-chiusura elettronica*; come mostrato dai risultati in tabella, il cluster c-pc5 presenta un ampio gap HOMO-LUMO, mentre il cluster c-pc6 è una struttura Jahn-Teller con gap al livello di Fermi molto piccolo. Per razionalizzare questo effetto, abbiamo perciò eseguito un'analisi approfondita dei livelli energetici sia a livello DFT che eseguendo un semplice calcolo Tight-Binding (TB). Il calcolo TB si limita ad assegnare ad ogni atomo un orbitale atomico di tipo *s* in forma di una funzione Slater (una semplice esponenziale); gli elementi corrispondenti dall'hamiltoniano elettronico hanno la seguente forma:

$$H_{ij} = -11.2\delta_{ij} - A\exp(-r_{ij}/r_o) \quad (2.11)$$

La diagonalizzazione della matrice hamiltoniana permette una stima approssimata degli orbitali di singola particella e permette di simulare la densità degli stati prossima a livello di Fermi, riportata in Figura 2.10 per le strutture c-pc5 e c-pc6. Da un'analisi della figura, risulta chiaro che la struttura c-pc5 presenta

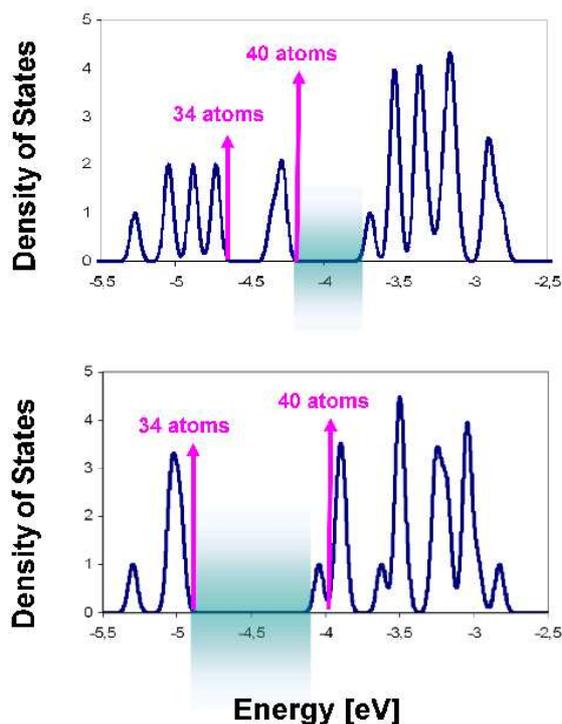


Figura 2.10: densità degli stati derivata dal calcolo TB nel caso delle due strutture poli-icosaedriche c-pc5 e c-pc6; un broadening gaussiano di 0.03 eV è stato utilizzato per simulare l'ampiezza finita di riga. Il livello di Fermi della struttura c-pc5 si verifica in corrispondenza di una chiusura di shell; il livello di Fermi della struttura c-pc6 si trova nel mezzo del mescolamento degli stati  $2p$  e  $1g$

un gap elettronico sia a taglia 34 che a taglia 40, mentre la struttura c-pc6 solo a taglia 34. Assumendo l'ordine canonico dei livelli energetici del jellium, riportato anche in equazione (2.10),  $1s1p1d2s1f2p1g$ , vediamo che la destabilizzazione della struttura c-pc6 è dovuta ad una destabilizzazione energetica dei livelli  $2p$  che si vanno a mescolare ai livelli  $1g$ , distruggendo l'effetto di chiusura di shell a taglia 40.

### 2.4.3 Ottimizzazione DFT dei cluster bimetallici

Tutte le ragioni più volte elencate portano a credere che la maggiore stabilizzazione delle strutture poli-icosaedriche sia confermata anche a livello di risultati DFT: questo effettivamente si verifica ma in modo diverso da quanto risulta dai risultati del potenziale. La struttura c-pc5 è fortemente stabilizzata al punto di diventare dominante a tutte le composizioni, come chiaramente evidenziato dai dati riportati in Tabella (2.2). Questa maggiore stabilità è sicuramente dovuta all'effetto di chiusura del guscio elettronico, ed infatti tutte le strutture trovate presentano un notevole differenza energetica HOMO-LUMO (0.7/0.8 eV) anche nel caso in cui il cluster appartenga a gruppi di simmetria più bassi del  $C_{5v}$ . L'effetto sinergico della chiusura di shell elettronica e della realizzazione di strutture core-shell a bassa tensione interna e bassa energia superficiale fa sì che il motivo c-pc5 sia ulteriormente stabilizzato rispetto al caso dei cluster puri. Anticipiamo che questo effetto sinergico è peculiare del sistema AgCu, mentre non compare nel sistema AuCu.

Per capire come si evolve la stabilità del motivo c-pc5 al variare della composizione, possiamo definire

un'energia in eccesso per strutture bimetalliche ad un dato numero totale di atomi (N):

$$E_{exc,N}^*(Ag_nCu_{N-n}) = E(Ag_nCu_{N-n}) - n\frac{E(Ag_N)}{N} - (N-n)\frac{E(Cu_N)}{N} \quad (2.12)$$

dove  $E(Ag_nCu_{N-n})$  è l'energia DFT del cluster bimetallico mentre  $E(Ag_N)$  e  $E(Cu_N)$  sono le energie DFT della migliore struttura dei due cluster puri. Questa quantità è un buon indicatore della tendenza dei due metalli a mischiarsi e presenta il vantaggio di riferirsi a cluster di taglia data senza introdurre quantità relative al bulk, come nel caso di  $\Delta_N$ . In Figura (2.11) è riportato l'andamento di questa funzione: da essa emerge la presenza di una composizione particolarmente favorita corrispondente al cluster  $Ag_{27}Cu_{13}$ . Questa struttura corrisponde infatti ad una struttura perfettamente core-shell in cui il core di rame ha la massima grandezza possibile (13 atomi, un icosaedro perfetto) prima di dover emergere alla superficie; la stabilità di questa struttura è analoga alla stabilità della struttura  $Ag_{27}Cu_7$  a taglia 34, in cui il core non è un icosaedro ma una bipyramide pentagonale.

Composition	Structure	Group	Spin	Gap	$\Delta E$
$Ag_6Cu_{34}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.74	0.00
$Ag_6Cu_{34}$	c-Dh	I	0	0.06	1.11
$Ag_{14}Cu_{26}$	c-pc5	$C_s$	0	0.81	0.00
$Ag_{14}Cu_{26}$	c-Dh	$C_s$	0	0.17	1.41
$Ag_{14}Cu_{26}$	c-pc6	$D_{6h}$	1	0.39/0.22 JT	1.47
$Ag_{16}Cu_{24}$	c-pc5	$C_s$	0	0.81	0.00
$Ag_{16}Cu_{24}$	c-pc6	$D_{2h}$	1	0.16/0.04	1.72
$Ag_{16}Cu_{24}$	c-Dh	I	1	0.19/0.10	1.77
$Ag_{17}Cu_{23}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.79	0.00
$Ag_{17}Cu_{23}$	c-pc6	$D_{3h}$	1	0.38/0.13	1.87
$Ag_{17}Cu_{23}$	c-Dh	$C_s$	0	0.13	1.88
$Ag_{20}Cu_{20}$	c-pc5	$C_s$	0	0.77	0.00
$Ag_{20}Cu_{20}$	c-pc6	$D_{6h}$	0	0.09	2.38
$Ag_{22}Cu_{18}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.78	0.00
$Ag_{26}Cu_{14}$	c-pc5	$C_s$	0	0.77	0.00
$Ag_{27}Cu_{13}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.80	0.00
$Ag_{28}Cu_{12}$	c-pc5	$C_s$	0	0.77	0.00
$Ag_{32}Cu_8$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.75	0.00
$Ag_{32}Cu_8$	c-pc6	$D_{6h}$	0	0.06 JT	1.61
$Ag_{33}Cu_7$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.71	0.00
$Ag_{34}Cu_6$	c-pc5	$C_s$	0	0.75	0.00
$Ag_{34}Cu_6$	c-pc6	$C_s$	0	0.03	0.73
$Ag_{34}Cu_6$	TO	$D_{4h}$	1	0.54/0.11	2.03

Tabella 2.2: risultati dei calcoli DFT eseguiti sui cluster bimetallici. Il simbolo JT si riferisce a sistemi Jahn-Teller; nella quinta colonna è riportato il *gap* elettronico, ossia la differenza in energia HOMO-LUMO

Questo risultato ci porta ad ipotizzare un cammino di crescita per i cluster bimetallici AgCu passante per configurazioni tutte appartenenti alla stesso motivo strutturale, dal pc5 a taglia 34, con composizione favorita (27,7), al c-pc5 a taglia 40, con composizione favorita (27,13).

Per completare l'analisi, ci siamo concentrati solo sul cluster  $Ag_{27}Cu_{13}$ , del quale abbiamo analizzato alcuni isomeri appartenenti alla stessa famiglia strutturale. Tutti questi isomeri sono caratterizzati dalla

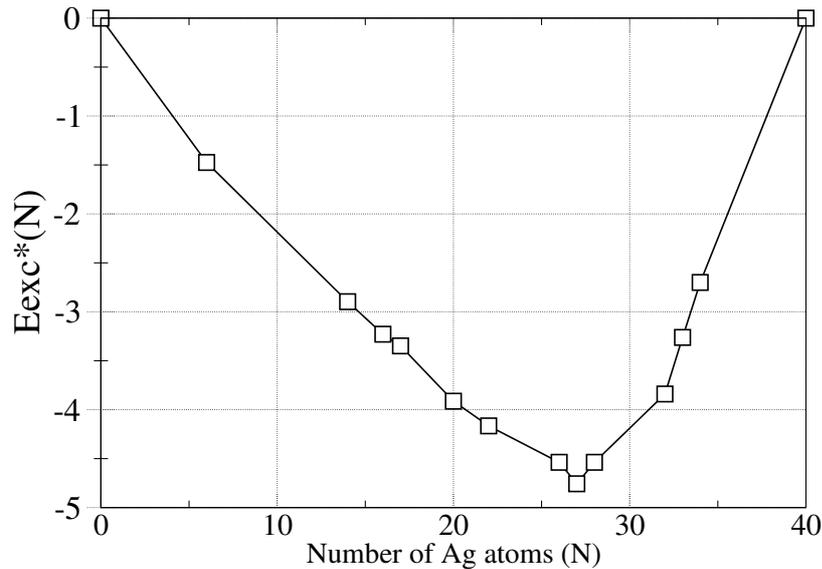


Figura 2.11: andamento dell'energia in eccesso in funzione del numero di atomi di argento

presenza del core icosaedrico di rame, ma essi presentano una diversa struttura della ricopertura di argento: la struttura più bassa è chiaramente quella con simmetria  $C_{5v}$ , riportata in Figura (2.12). Secondo il potenziale, tutti gli isomeri considerati sono molto vicini in energia, mentre, secondo il DFT, essi sono divisi in due gruppi: nel primo gruppo, i più bassi in energia, le strutture sono caratterizzate da una chiusura del guscio elettronico (grandi valori HOMO-LUMO) mentre nel secondo gruppo, i più alti in energia, le strutture non presentano la chiusura del guscio. I due gruppi sono ben separati in energia e questa differenza di energia è proprio dell'ordine del valore HOMO-LUMO nel gruppo dei più stabili (circa 0.7 eV): questo è quindi il valore dell'effetto di chiusura del guscio che costituisce il contributo stabilizzante.

## 2.5 Cluster bimetallici di oro/rame

*Per un approfondimento dei risultati esposti nella presente sezione si faccia riferimento all'articolo I [74], allegato al presente lavoro di tesi.*

In questa sezione prendiamo in esame la stabilità dei motivi strutturali c-pc5 e c-pc6 nel sistema bimetallico oro/rame (AuCu) al fine di mettere in luce come la relativa stabilità delle due strutture è governata da effetti sottili che dipendono dalla natura chimica dei metalli costituenti.

Le considerazioni qualitative applicate ai sistemi AgCu valgono anche nei sistemi AuCu, dal momento che l'oro appartiene allo stesso gruppo di rame ed argento: 40 è taglia magica del jellium e la differenza fra le dimensioni delle due specie è praticamente la stessa del caso precedente (argento ed oro hanno costanti reticolari quasi identiche nel bulk). Ci sono però due differenze che giocano un ruolo molto importante nel determinare l'ordine energetico dei motivi strutturali:

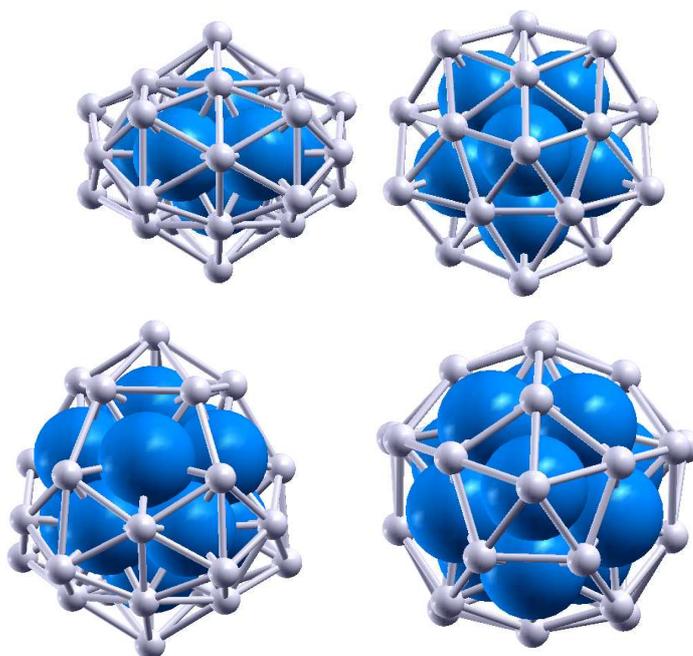


Figura 2.12: il cluster  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_7$  (prima riga) ed il cluster  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_{13}$  (seconda riga): la struttura del cluster di 40 atomi può essere vista come derivata dalla crescita della struttura del cluster di 34 atomi aggiungendo cinque atomi attorno all'asse quinario di simmetria ed un sesto atomo esattamente sull'asse. Nella figura gli atomi di argento sono riportati in grigio e quelli di rame in azzurro: la proporzione delle sfere non è dettata dal reale rapporto fisico fra i raggi dei due elementi, ma è utilizzata per mostrare la configurazione interna del core di rame (bipiramide pentagonale nel primo caso ed icosaedro nel secondo caso)

- rispetto al sistema  $\text{AgCu}$ , il sistema  $\text{AuCu}$  ha una tendenza molto maggiore a formare legami misti oro-rame; la maggiore estensione spaziale degli orbitali  $d$  dell'oro (conseguente ad un effetto relativistico che tende a contrarre l'orbitale  $s$ ) rispetto a quelli dell'argento fa sì che si crei un legame chimico fra gli orbitali  $d$  dell'oro e quelli del rame, conferendo al legame metallico fra le due specie uno spiccato carattere di direzionalità (che manca nel caso di legame fra elettroni di tipo  $s$ ); ciò non si verifica nel caso di argento/rame in cui, quindi, il legame chimico ha un carattere di isotropia spaziale
- l'argento, rispetto all'oro, riesce a sopportare meglio la tensione dei legami chimici in strutture non-cristalline, a causa della minore *stickiness* del potenziale dell'argento rispetto a quello dell'oro: fra i metalli nobili, l'oro ha il potenziale a maggiore *stickiness* e minore estensione spaziale proprio a causa della contrazione relativistica dell'orbitale  $s$  più esterno

Le strutture c-pc5 sono maggiormente tensionate delle strutture c-pc6, quindi favorite, dal punto di vista della tensione di legame, nel sistema  $\text{AuCu}$ ; d'altro canto, l'effetto di shell closure si realizza solo nella struttura c-pc5 (anche se con gap HOMO-LUMO minori che non nel sistema  $\text{AgCu}$ ), per cui, nel caso  $\text{AuCu}$ , i due effetti sono in competizione. Dai dati riportati in Tabella (2.3) è possibile osservare come, al variare della composizione chimica, può prevalere o l'effetto di shell closure o l'effetto di riduzione della tensione di legame determinando una forte competizione fra i due diversi motivi strutturali. In particolare, nel caso del cluster  $\text{Au}_{28}\text{Cu}_{12}$ , la struttura c-pc5 è più bassa in energia della struttura c-pc6 di meno di 1 eV, mentre alla composizione corrispondente al cluster  $\text{Au}_{34}\text{Cu}_6$  si osserva un'inversione per cui la struttura c-pc6 è addirittura 1.55 eV più stabile della struttura c-pc5. Il c-pc6 è una struttura

Composition	Structure	Group	Spin	Gap	$\Delta E$
Au <sub>17</sub> Cu <sub>23</sub>	c-pc5	C <sub>5v</sub>	0	0.53	0.00
Au <sub>17</sub> Cu <sub>23</sub>	c-pc6	D <sub>3h</sub>	0	0.33	0.18
Au <sub>22</sub> Cu <sub>18</sub>	c-pc5	C <sub>5v</sub>	0	0.52	0.00
Au <sub>27</sub> Cu <sub>13</sub>	c-pc5	C <sub>5v</sub>	0	0.56	0.00
Au <sub>28</sub> Cu <sub>12</sub>	c-pc5	C <sub>s</sub>	0	0.55	0.00
Au <sub>28</sub> Cu <sub>12</sub>	c-pc6	C <sub>s</sub>	0	0.38	0.81
Au <sub>34</sub> Cu <sub>6</sub>	c-pc6	C <sub>s</sub>	0	0.25	0.00
Au <sub>34</sub> Cu <sub>6</sub>	c-pc5	C <sub>s</sub>	0	0.65	1.55

Tabella 2.3: risultati dei calcoli DFT eseguiti sui cluster bimetallici AuCu

particolarmente favorita nel cluster Au<sub>34</sub>Cu<sub>6</sub>, riportato in Figura (2.13) perchè corrisponde alla composizione alla quale c'è il massimo numero di interazioni oro-rame ed in cui la tensione di legame è ridotta dalla maggiore apertura della struttura c-pc6 rispetto alla struttura c-pc5, anch'essa riportata in Figura (2.13).

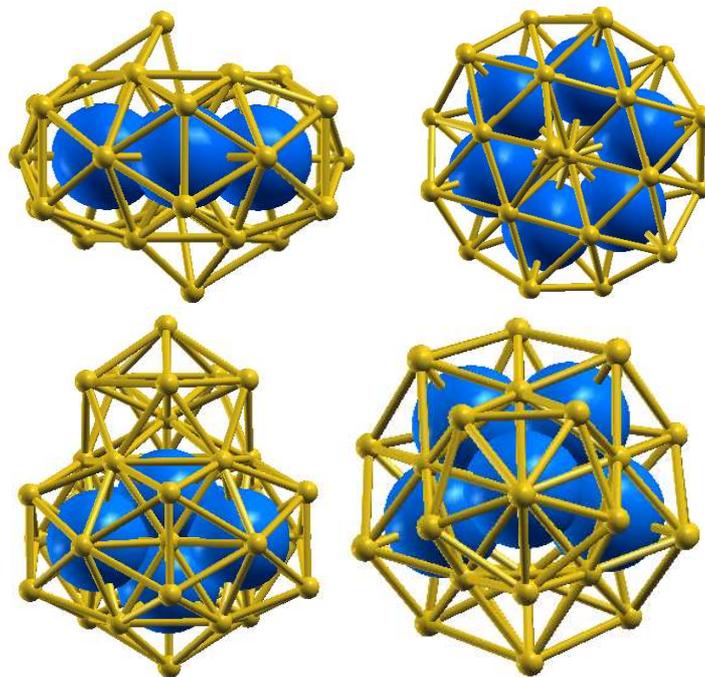


Figura 2.13: il cluster Au<sub>34</sub>Cu<sub>6</sub>: struttura c-pc6 (prima riga) e struttura c-pc5 (seconda riga)

## 2.6 Cluster bimetallici di palladio/platino

*Questa parte della tesi è in corso di pubblicazione sul Journal of Physical Chemistry C [100]. Per una discussione maggiormente dettagliata dei risultati ottenuti, si faccia riferimento al pre-print dell'articolo II allegato alla tesi.*

Il sistema bimetallico Pd/Pt (palladio/platino) risulta di interesse in quanto questi due elementi sono ampiamente utilizzati nell'ambito della catalisi sia singolarmente che in lega: trovano impiego, ad esempio, nelle marmitte catalitiche delle autovetture per la riduzione dei gas nocivi di scarico. E' al momento oggetto di studio se nanoalloys dei due metalli siano più attive cataliticamente per reazioni quali l'idrogenazione di idrocarburi aromatici oppure più resistenti all'avvelenamento da parte di composti solforati. Osservazioni sperimentali su cluster misti dei due metalli in fase gassosa e delle dimensioni di 1-5 nm suggeriscono che questi assumano la forma di ottaedri troncati e siano caratterizzati da una segregazione superficiale del palladio. In maniera analoga, cluster misti depositati su una superficie di  $\gamma$ -allumina e delle dimensioni intorno ad 1 nm sembrano assumere una struttura non ancora chiarita in dettaglio ma di tipo core-shell caratterizzata dalla presenza di palladio superficiale.

In questa sezione, vengono mostrati i risultati di un'indagine sistematica compiuta su cluster misti di palladio/platino di taglia 34. Le motivazioni che ci hanno spinto ad intraprendere questa indagine sono principalmente derivate da precedenti risultati in cui uno studio con potenziali di interazione atomo-atomo aveva evidenziato la presenza di tre composizioni di particolare stabilità energetica caratterizzate al contempo da un'alta simmetria strutturale (cluster Pd<sub>21</sub>Pt<sub>13</sub>, Pd<sub>24</sub>Pt<sub>10</sub> e Pd<sub>30</sub>Pt<sub>4</sub>). In questa indagine, la taglia 34 era stata a sua volta scelta perchè corrispondente ad un numero magico del modello jellium sferico. Nonostante ciò, bisogna osservare che questi due metalli appartengono al X gruppo della tavola periodica e che, a differenza dei metalli coinage del gruppo XI trattati nelle precedenti sezioni, in questo caso non sia possibile attribuire a ciascun elemento un numero preciso di elettroni di valenza; anzi, proprio effetti sottili di competizione fra gli stati  $d^{10}$  e  $d^9s^1$  per il palladio fanno sì che la struttura elettronica di ogni singolo atomo possa dipendere dal suo intorno chimico nel cluster. Ciò rende assai ardua la determinazione del numero totale degli elettroni delocalizzati di ogni struttura e l'applicazione di modelli semplificati (quali, ad esempio, il già utilizzato Tight-Binding) per predire eventuali effetti di chiusura di guscio elettronico.

Come nel caso dei cluster di argento/rame ed oro/rame considerati nella precedente sezione, anche in questo caso il numero di atomi è troppo grande per condurre una Global Optimization partendo da principi primi; lo studio ha perciò seguito un approccio di tipo ibrido combinando i risultati di calcoli con potenziali semi-empirici e riconoscimento strutturale a raffinamenti con calcoli DFT.

Il processo di Global Optimization è stato eseguito utilizzando il potenziale atomo-atomo RGL (nella parametrizzazione di Cleri-Rosato) mediante l'utilizzo di un algoritmo genetico (vedi sezione 1.2.3) sviluppato presso l'università di Birmingham. Ad ogni composizione sono stati eseguiti 100 run di algoritmo genetico, da cui sono state quindi estratte le strutture più basse in energia appartenenti ad ogni motivo strutturale considerato.

La riottimizzazione locale DFT è stata eseguita con il modulo DF del software NWChem applicando il funzionale di Perdew-Wang sia per lo scambio che per la correlazione elettronica. Set di base di funzioni gaussiane di qualità doppio- $\zeta$  e potenziali effettivi di core sono stati utilizzati per la descrizione dei due elementi; set ausiliari di funzioni gaussiane sono stati utilizzati per il calcolo del potenziale coulombiano. I calcoli sono stati eseguiti *spin-unrestricted* utilizzando un procedimento di *smearing* per l'occupazione frazionaria dei livelli elettronici di singola particella. Una griglia di 65 punti radiali e 350 punti angolari è stata utilizzata per l'integrazione dell'energia di scambio-correlazione. Il calcolo ha ottimizzato l'energia di ogni struttura fino a forze globali agenti sul cluster inferiori a  $4 \cdot 10^{-4}$  a.u.

### 2.6.1 Motivi strutturali ottimizzati con il potenziale RGL

In Figura 2.14 sono mostrati gli andamenti delle funzioni  $\Delta_{34}^{RGL}$  e  $\Delta_2^{RGL}$  ottenute utilizzando le energie RGL: la prima si ottiene dall'equazione 2.12 nel caso di sistemi di taglia 34, mentre la seconda è la ben nota funzione definita in 2.4.

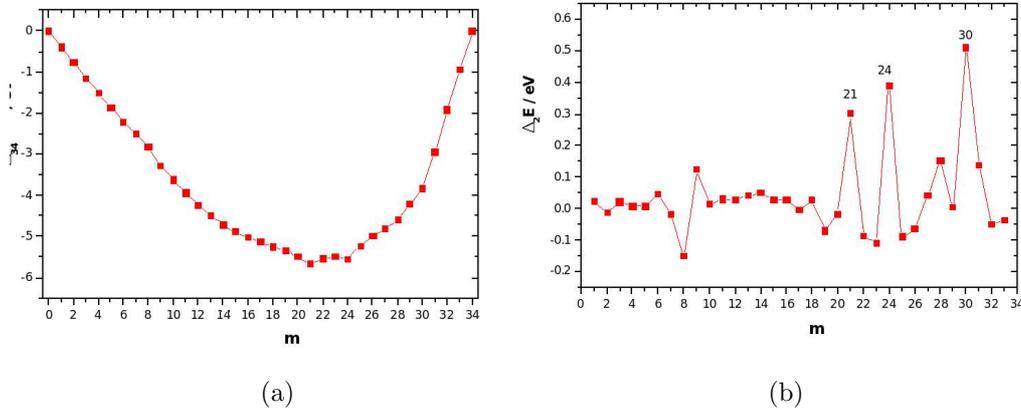


Figura 2.14: andamenti delle funzioni (a)  $\Delta_{34}^{RGL}$  e (b)  $\Delta_2^{RGL}$  per cluster misti di palladio/platino di taglia 34 in funzione di  $m$ , numero di atomi di palladio nel cluster

I valori più negativi della funzione  $\Delta_{34}^{RGL}$ , che corrispondono all'entalpia massima di mescolamento delle due specie metalliche, si trovano in corrispondenza dei cluster  $\text{Pd}_{21}\text{Pt}_{13}$  e  $\text{Pd}_{24}\text{Pt}_{10}$ ; la stabilità di queste due composizioni è confermata dai picchi positivi che si registrano nell'andamento della funzione  $\Delta_2^{RGL}$ : quest'ultima mette in evidenza la presenza di una struttura stabile (per le meno rispetto alle composizioni limitrofe) anche per il cluster  $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_4$ . La struttura di queste tre nuclearità è mostrata in Figura 2.15: come si può osservare, esse corrispondono a motivi ad alta simmetria caratterizzati da una struttura core-shell con il platino al centro ed il palladio che segrega alla superficie. Più in particolare è possibile assegnare questi cluster alle seguenti famiglie strutturali:

- **incomplete-5-fold pIh**: la struttura del cluster  $\text{Pd}_{21}\text{Pt}_{13}$  è data da un nucleo di platino icosaedrico (completo) con ricoprimento di palladio a dare una struttura poli-icosaedrica corrispondente ad un frammento di icosaedro anti-Mackay (completo a taglia 45 atomi); si noti la notevole somiglianza fra questa struttura ed il motivo c-pc5 evidenziato nella sezione precedente: il cluster (21,13) è infatti ottenibile dal cluster (27,13) eliminando sei atomi della ricopertura (uno sull'asse quinario di simmetria e cinque disposti a corona pentagonale attorno ad esso).
- **Dh-cp(T)**: il cluster  $\text{Pd}_{24}\text{Pt}_{10}$  è formato da un core tetraedrico (di 10 atomi) di platino con gli atomi di palladio che crescono in stacking hcp sulle 6 facce (111) e, a coppie, sopra i 6 spigoli del tetraedro. Il risultato è che gli atomi di palladio si trovano in conformazione localmente decaedrica.
- **incomplete-6-fold pIh**: il cluster  $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_4$  appartiene anch'esso alla famiglia dei poli-icosaedri, ed è ottenibile dalla struttura del cluster  $\text{pIh}^6$  (32,6) eliminando 4 atomi equatoriali da parti opposte dell'asse senario: la simmetria è però ridotta da  $D_{6h}$  a  $D_{2h}$ ; inoltre, il core esagonale di sei atomi è ridotto ad un rettangolo.

La curva  $\Delta_{34}^{RGL}$  mette inoltre in evidenza una maggiore stabilità per cluster misti con un rapporto di composizione Pt:Pd circa 2:3.

Oltre ai 3 appena descritti, dai run di algoritmo genetico siamo stati in grado di estrarre altri 4 motivi

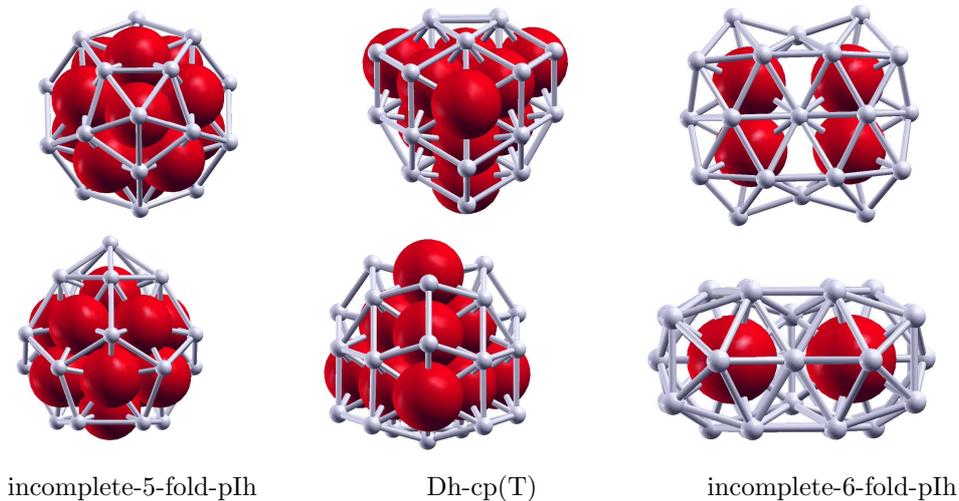


Figura 2.15: strutture dei cluster  $\text{Pd}_{21}\text{Pt}_{13}$ ,  $\text{Pd}_{24}\text{Pt}_{10}$  e  $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_4$ . Le dimensioni esagerate delle sfere che rappresentano gli atomi di platino sono scelte per evidenziare la forma del solido che forma il core della struttura.

strutturali: essi sono mostrati in Figura 2.16, ognuno in corrispondenza della composizione che ne favorisce la stabilità energetica. Essi sono:

- **Dh-cp(DT)**: questo motivo, affine a quello Dh-cp(T), presenta un core di 14 atomi di platino formato da due tetraedri che condividono una faccia, a dare una bipiramide trigonale. Gli atomi di palladio crescono poi in superficie in conformazione localmente decaedrica.
- **TO**: questo motivo, indicato con la sigla TO (truncated-octahedron) è in realtà una ricostruzione del frammento di ottaedro troncato derivato dalla struttura di 38 atomi. Al fine di eliminare il contributo destabilizzante di una faccia (3x3) (100) di 9 atomi, infatti, la presente ricostruzione porta alla formazione di una faccia distorta (111) formata da 7 atomi.
- **Marks Dh**: questo motivo corrisponde ad un frammento del decaedro di Marks.
- **low-symmetry pIh**: si tratta di una struttura poli-icosaedrica di bassa simmetria.

In Figura 2.17, viene infine mostrato l'andamento della funzione  $\Delta_{34}^{RGL}$  al variare della composizione del cluster per ognuno dei motivi strutturali considerati (con l'eccezione del low-symmetry pIh); ogni punto delle diverse curve corrisponde all'omotopo a più bassa energia per quel dato motivo strutturale e composizione. L'involuppo di queste 6 curve (ossia la curva ottenuta unendo i punti a più bassa energia per ogni composizione) fornisce l'andamento mostrato in Figura 2.14a. Tali curve sono state ottenute mediante run di Basin Hopping di soli scambi fra atomi delle due specie al fine di individuare, per ogni motivo strutturale, il migliore ordinamento chimico. Come risulta chiaro dalla Figura, i motivi decaedrici risultano dominanti: decaedri incompleti di Marks (Marks Dh) risultano vincenti nel caso di composizioni ricche di Pt, mentre gli incomplete-6-fold pIh risultano vincenti dalla parte opposta della curva, ossia per cluster ricchi di Pd. Per composizioni in rapporto circa 2:3 fra Pt e Pd (dove si riscontrano i valori più bassi dell'entalpia di mescolamento), emerge una forte competizione fra i restanti motivi strutturali considerati, rendendo complessa una razionalizzazione dei risultati ottenuti. E' comunque da notare come, sul range di composizioni considerato nella Figura, la differenza di energia fra lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato è compresa fra valori molto piccoli (meno di 0.01 eV) e circa 0.2 eV.

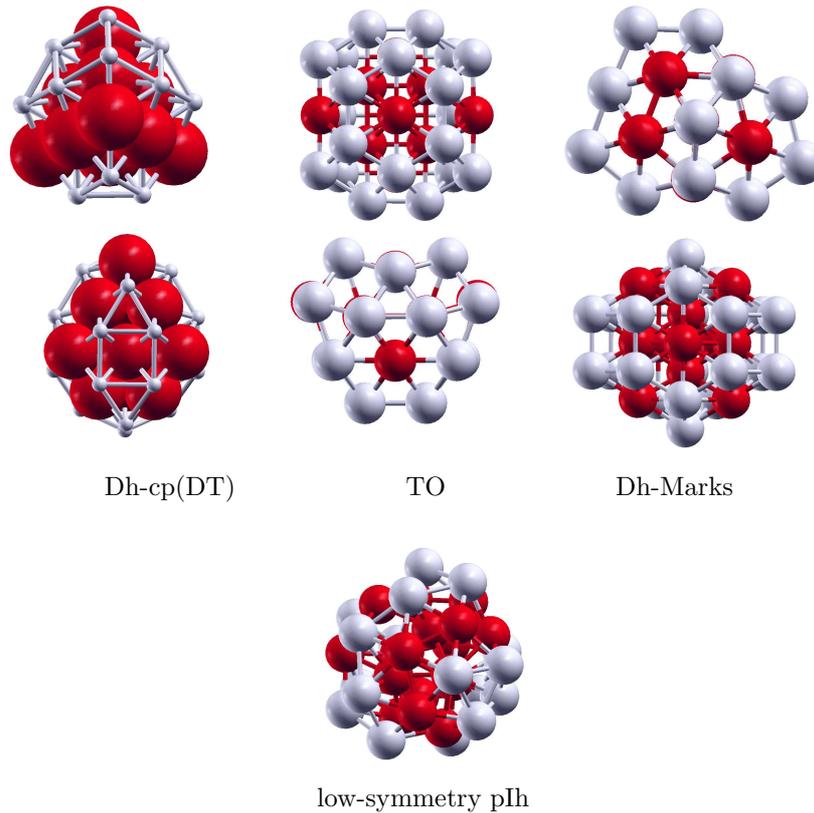


Figura 2.16: motivi strutturali nei cluster  $\text{Pd}_{21}\text{Pt}_{13}$ ,  $\text{Pd}_{28}\text{Pt}_6$ ,  $\text{Pd}_{22}\text{Pt}_{12}$  e  $\text{Pd}_{17}\text{Pt}_{17}$ . Nel caso del motivo Dh-cp(DT) le dimensioni esagerate delle sfere che rappresentano gli atomi di platino sono scelte per evidenziare la forma del solido che forma il core della struttura.

## 2.6.2 Risultati dei calcoli DFT

L'analisi DFT altera completamente le previsioni del potenziale RGL. Prima di tutto, in corrispondenza di ogni composizione, è stata localmente ottimizzata la struttura più stabile emersa dal calcolo con potenziale semi-empirico. In Figura 2.18, è mostrata la funzione  $\Delta_{34}^{DFT}$  così ottenuta (linea tratteggiata): l'andamento irregolare di questa funzione suggerisce che le strutture scelte non sempre corrispondano ai minimi globali anche a livello DFT. E' inoltre interessante notare che, da questo primo andamento, il valore più negativo della funzione  $\Delta_{34}^{DFT}$  corrisponde al motivo strutturale Dh-cp(DT) a composizione (22,12). Data l'alta stabilità di questa composizione, abbiamo scelto di ottimizzare questo motivo strutturale su tutto il range di composizioni scelto - da (17,17) a (28,6). Il risultato di tale operazione è mostrato dalla linea continua in Figura 2.18: questa volta, l'andamento della curva risulta decisamente "smooth"; questo fatto, assieme ad alcune considerazioni che faremo fra breve, avvalorano la tesi che questo motivo strutturale, il Dh-cp(DT), corrisponde al minimo globale a livello DFT su *tutto* il range di composizioni considerato.

Per descrivere nel dettaglio la struttura del motivo Dh-cp(DT), è conveniente fare riferimento al cluster  $\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{14}$ , nel quale il core interno di platino rappresentato dal doppio tetraedro risulta completo. Innanzitutto notiamo che la crescita del secondo tetraedro del core sulla faccia condivisa con il primo avviene secondo uno stacking hcp e non fcc. Gli atomi di palladio crescono quindi sulle facce (111) dei due tetraedri di platino, anch'essi in stacking hcp: su ognuna delle 6 facce della bipiramide trigonale crescono 3 atomi di palladio, per un totale di 18 atomi superficiali. Questo tipo di crescita, associata ad

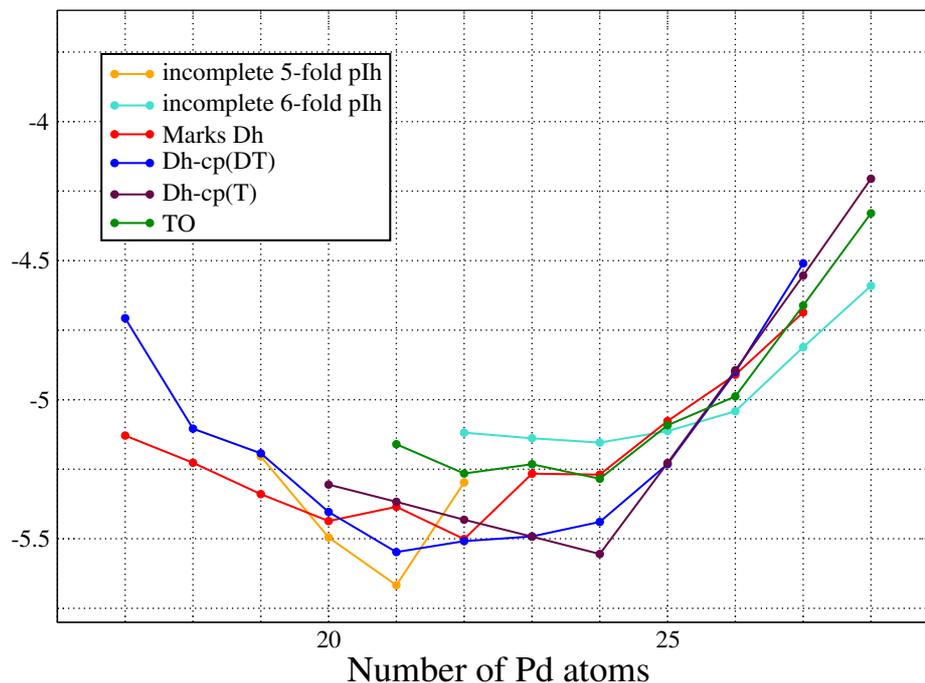


Figura 2.17: andamento della funzione  $\Delta_{34}^{RGL}$  per 6 dei motivi strutturali considerati e composizione variabile fra  $\text{Pd}_{17}\text{Pt}_{17}$  e  $\text{Pd}_{28}\text{Pt}_6$

una leggera deformazione sia del core di platino che del ricoprimento di palladio, fa sì che si formino tre decaedri, con i tre assi quinari coincidenti con i tre spigoli condivisi fra i due tetraedri. I due rimanenti atomi di palladio, infine, crescono al di sopra di uno degli spigoli (non condiviso fra i due tetraedri) della bipiramide, in modo da formare un ulteriore decaedro con l'asse quinario coincidente con il suddetto spigolo. Questo tipo di ricostruzione risulta la migliore possibile per questo motivo misto perchè riesce simultaneamente a soddisfare le richieste delle due specie metalliche coinvolte. Da una parte, infatti, il platino ha un'elevata energia di superficie, per cui tende a segregare all'interno (core) del cluster. Una volta che si ritrovi all'interno, e quindi in sistemazione ad alta coordinazione, essendo un metallo della terza serie di transizione caratterizzato da una notevole "stickiness" dell'interazione atomo-atomo, preferisce trovarsi in configurazione localmente cp (close-packed). Al contrario, il palladio, caratterizzato da una minore energia superficiale e da un'interazione atomo-atomo meno "sticky" rispetto al platino, segrega alla superficie del cluster: poichè in superficie la coordinazione è ridotta, il metallo tende a minimizzare l'energia superficiale mediante ricostruzione a motivi non-cristallini (di natura decaedrica). Il motivo Dh-cp(DT) rappresenta quindi il miglior compromesso fra le opposte esigenze dei due metalli e, perciò, risulta favorito su tutti gli altri motivi.

Il motivo Dh-cp(T) è molto simile al Dh-cp(DT), come suggerisce la nomenclatura, ma risulta energeticamente sfavorito per due ragioni: (i) il numero di atomi superficiali che crescono sulle facce (111) del tetraedro, qui uno soltanto, sono 12 invece che 18; ci sono perciò ben altri 12 atomi rimanenti che devono crescere sulle creste dei 6 spigoli del tetraedro in bassa coordinazione; (ii) il numero di decaedri superficiali che si formano in questo modo risulta maggiore che nel Dh-cp(DT) (6 invece che 4); ognuno di

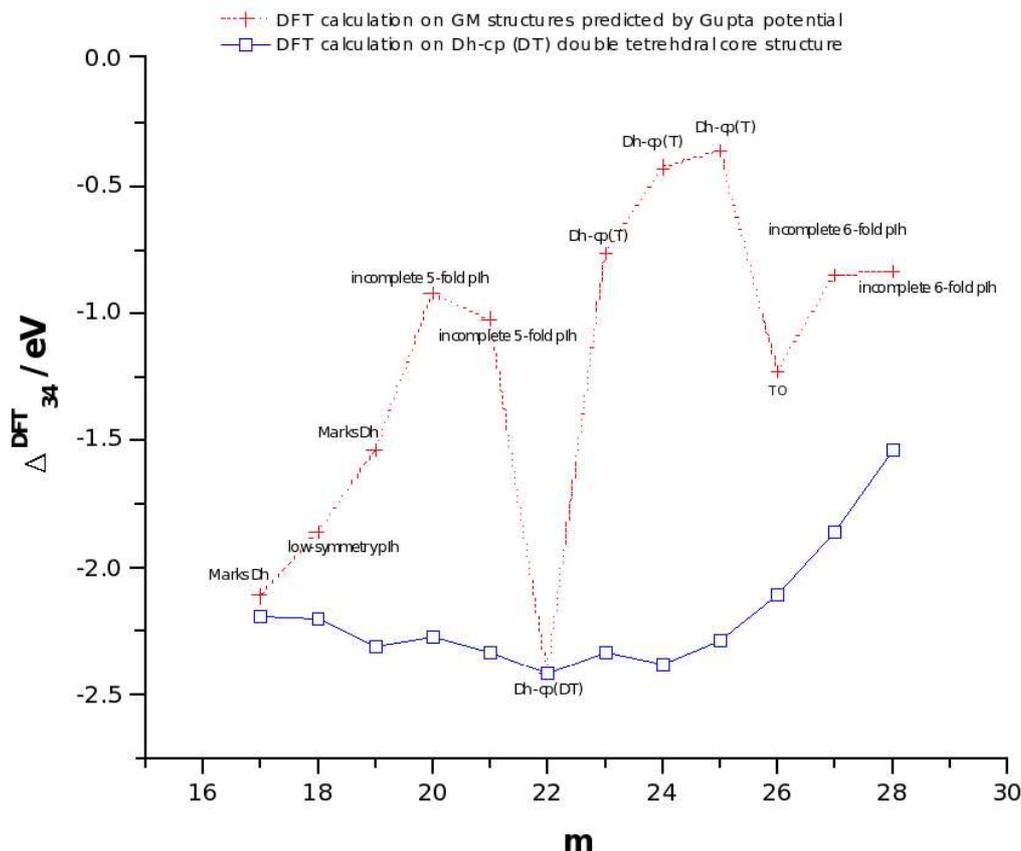


Figura 2.18: andamento della funzione  $\Delta_{34}^{DFT}$  nel caso dei minimi globali RGL riottimizzati (linea tratteggiata) e per il motivo Dh-cp(DT) su tutto il range di composizioni considerato.

essi richiede però una deformazione dell'intorno del cluster tale che essi si trovano in stretta competizione l'uno con l'altro, determinando una destabilizzazione energetica.

Il motivo TO è sfavorito perchè gli atomi di palladio superficiali non riescono a trovarsi in un intorno decaedrico; il motivo Dh-Marks ed i tre motivi poli-icosaedrici (low-symmetry pIh, incomplete-5-fold pIh ed incomplete-6-fold pIh), invece, sono sfavoriti perchè in essi il platino non riesce ad impaccarsi close-packed.

Per concludere la discussione sul motivo Dh-cp(DT), è interessante notare che il valore minimo della funzione  $\Delta_{34}^{DFT}$  si realizza in corrispondenza del cluster  $\text{Pd}_{22}\text{Pt}_{12}$ , in cui la bipiramide è decurtata dei due vertici non equatoriali. Il platino occupa malvolentieri queste due posizioni terminali dal momento che i due atomi in questione (i) si trovano ad avere una coordinazione molto bassa (sono atomi superficiali); (ii) si trovano in un intorno di legame decisamente asimmetrico, il che corrisponde per il platino ad un contributo di energia dipolare destabilizzante significativo. Come nel caso dell'oro, discusso nella precedente sezione, il platino, a causa di effetti relativistici causati dal suo alto numero atomico, è infatti caratterizzato da una notevole direzionalità del legame atomo-atomo.

Per completezza, è opportuno precisare che, al fine di sincerarci che il motivo Dh-cp(DT) fosse effettivamente il più stabile fra tutti quelli evidenziati dal potenziale, a taglia (24,10) abbiamo eseguito un'ottimizzazione DFT di tutti i motivi strutturali descritti sopra. Come di può concludere dai dati riportati nella Tabella 2 dell'articolo II [100], a questa composizione la struttura Dh-cp(DT) risulta la più stabile,

seguita dalla struttura appartenente alla famiglia TO e poi da quella appartenente alla famiglia Marks Dh. A diverse composizioni dalla (24,10), le indagini DFT che sono state condotte hanno interessato solo alcuni dei motivi strutturali; nonostante questo, sul range considerato, la struttura Dh-cp(DT) è quella risultata sempre più bassa in energia.

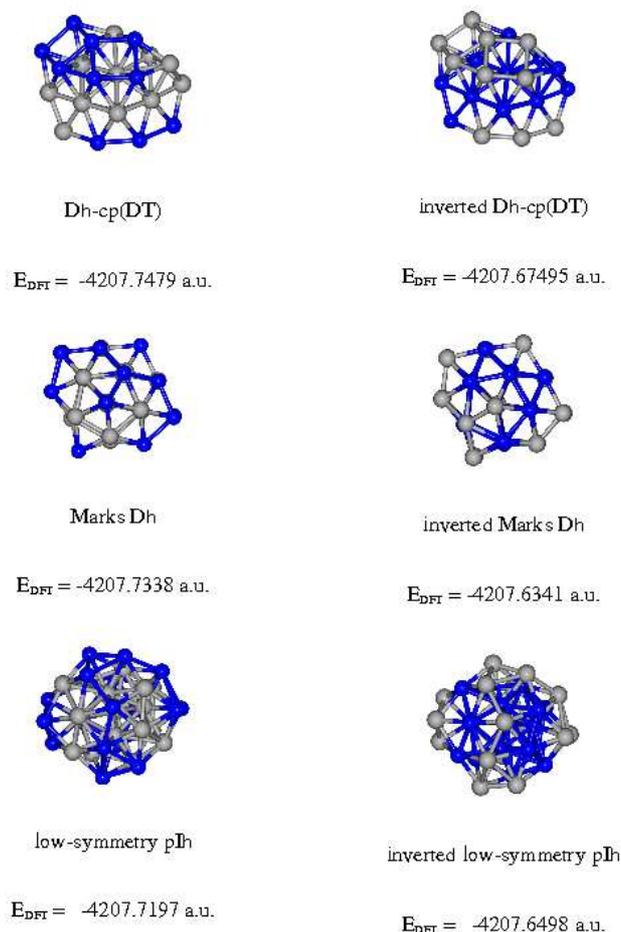


Figura 2.19: strutture ed energetica dei tre motivi strutturali più bassi in energia per cluster “normali” (sinistra) ed “invertiti” (destra) a composizione  $\text{Pd}_{17}\text{Pt}_{17}$ . Gli atomi di palladio sono stavolta visualizzati in blu e quelli di platino in grigio.

Per concludere la discussione sui cluster misti di palladio/platino, presentiamo alcune considerazioni relative alla tendenza del palladio a segregare alla superficie. E' infatti interessante notare come questo sistema misto sia uno dei pochi in cui il più leggero dei due componenti è quello che tende a segregare alla superficie (si pensi ai casi opposti dati dai cluster misti di argento/rame e oro/rame). Per indagare più a fondo su questo problema, abbiamo preso in considerazione il cluster  $\text{Pd}_{17}\text{Pt}_{17}$ , che contiene un uguale numero di atomi delle due specie. A questa composizione, i tre motivi, in ordine di energia crescente, per il potenziale RGL sono: Dh-Marks, low-symmetry pIh e Dh-cp(DT). Abbiamo quindi proceduto ad una riottimizzazione locale DFT di queste strutture e delle strutture “invertite”, cioè ottenute scambiando gli atomi di platino interni con quelli di palladio superficiali. I risultati ottenuti sono riportati in Figura 2.19:

come si nota immediatamente, le strutture invertite risultano sempre più in alto in energia delle strutture “normali”, a riprova della tesi sopra enunciata. Sottolineiamo nuovamente che tale segregazione è favorita essenzialmente da due fattori: massimizzazione del numero di interazioni atomo-atomo forti (per questi cluster misti sono le interazioni platino-platino) e minimizzazione dell’energia superficiale. Anche a livello sperimentale, l’energia superficiale del palladio risulta 125-131 meV/Å<sup>2</sup> di contro a 155-159 meV/Å<sup>2</sup> del platino.

## Capitolo 3

# Cluster metallic supportati su superfici di ossido

### 3.1 Introduzione

I nanocluster metallici sintetizzati in fase gassosa secondo i metodi descritti nell'introduzione del capitolo 2 sono soggetti ad un tempo di vita molto breve, il che limita le loro applicazioni tecnologiche. Lo sfruttamento delle proprietà peculiari di questi sistemi richiede quindi una forma di stabilizzazione delle unità metalliche che ne prolunghi il tempo di vita medio su scale di tempo utili. In questo capitolo e nel successivo verranno rispettivamente trattati due esempi di "intorni" che offrono tale stabilizzazione: cluster metallici supportati su superfici di ossido [4, 5] o stabilizzati in soluzione [6]. In particolare, la deposizione su un supporto di unità metalliche sufficientemente grandi da limitare i fenomeni di diffusione e quindi di coalescenza, è uno dei metodi principalmente utilizzati in molte applicazioni tecnologiche dei nanocluster metallici.

Sulla base di quanto esposto nell'introduzione della tesi, il nostro studio si è concentrato sull'indagine strutturale dei nanocluster metallici; dalla determinazione della struttura, della morfologia, e dall'elucidazione della natura dell'interazione ossido/metallo, infatti, dipendono in maniera cruciale le proprietà dei cluster assorbiti. Ciò risulta vero in ogni ambito di applicazione.

Il primo esempio è offerto dalla catalisi eterogenea [103]: il cuore di un tipico impianto catalitico, ad esempio quello di una marmitta di un'automobile, consiste in uno strato di ossido mesoporoso (tipicamente ossido di alluminio, ma anche di cerio o zirconio) sul quale sono depositi piccoli cluster di metalli di transizione (tipicamente rodio o platino). Affinché il dispositivo funzioni, sia l'ossido che le particelle metalliche devono rispondere a determinati requisiti strutturali e devono perciò seguire un preciso protocollo di produzione. Poiché la conoscenza della morfologia e della comprensione del meccanismo di catalisi su scala nanometrica è tuttora mancante, i protocolli di sintesi si sono sviluppati finora ad ora secondo un procedimento empirico (di "trial and error").

Un altro ambito di applicazione si ha nell'ambito dei sensori chimici [104, 105]: un esempio è offerto dalla possibilità di costruire un transistor MOSFET (metal-on-oxide field-effect-transistor) in cui il passaggio della corrente nel semiconduttore dipende dal verificarsi di una reazione chimica. La sensibilità del dispositivo si basa sul passaggio di corrente nel semiconduttore, ma questo passaggio si verifica solo quando lo strato metallico nanometrico sovrastante si carica a seguito dell'assorbimento di specie gassose. La sensibilità è tanto migliore quanto più efficiente risulta l'assorbimento del gas sulle isole metalliche: tale processo dipende in maniera cruciale dalla forma e dalle dimensioni di questi cluster metallici, la cui struttura è spesso ignota.

Nel campo dei dispositivi magneto-elettronici [12, 106], su cui si basano dispositivi informatici di memoria, la chiave del funzionamento risiede nel produrre concentrazioni molto alte di domini ferromagnetici, ognuno corrispondente ad un'unità base di immagazzinamento di informazione. Poiché lo stato ferromagnetico è osservato molto raramente in sistemi bulk, la comprensione dei meccanismi grazie ai quali il momento magnetico evolve con le dimensioni delle particelle (per poi, molto spesso annullarsi a livello macroscopico) diventa di primaria importanza nella modellizzazione di nuovi dispositivi ad alta capacità di memoria. Sarebbe, inoltre, interessante capire come e se l'interazione con il supporto è in grado di modificare le proprietà magnetiche dei nanocluster metallici assorbiti su di esso.

L'ultimo esempio che portiamo trova applicazioni nel campo dei beni culturali: per secoli, gli artigiani hanno forgiato vetri colorati sfruttando, senza saperlo, dispersioni di nanocluster di metalli di transizione in matrici vetrose. Anche se in questo caso la stabilizzazione non è propriamente legata all'assorbimento su superficie ma all'embedding in una matrice solida, le peculiari proprietà di risposta ottica dei nanocluster metallici sono comunque un campo di indagine aperto: a partire dagli studi di Mie sui plasmoni metallici (oscillazioni collettive della carica all'interno del sistema metallico) [10, 107], sappiamo che la frequenza di eccitazione dipende sensibilmente dalla forma e dalle dimensioni delle particelle. Il passo successivo è comprendere come l'interazione con l'intorno modifica la morfologia e quindi la risposta ottica dell'unità metallica per poter orientare la sintesi di sistemi sensibili ad eccitazioni su determinate frequenze.

Risulta quindi chiaro come la comprensione dei fattori che determinano la struttura, la forma e l'interazione con il supporto sia fondamentale nella comprensione delle proprietà e delle applicazioni sopra citate. E' propriamente la mancanza di un'approfondita caratterizzazione strutturale che ha fino ad oggi impedito una comprensione dei meccanismi alla base di queste e molte altre potenziali applicazioni, ed ha affidato molto spesso lo sviluppo tecnologico in questo settore ad un processo empirico.

Il nostro lavoro è consistito quindi nello studio dei fattori che influenzano la struttura e le proprietà dei nanocluster metallici supportati. In questo contesto, oltre al mettere a frutto l'esperienza maturata sul legame metallo-metallo nello studio dei cluster in fase gassosa, l'attenzione si è concentrata sull'interazione metallo-superficie, sia per quanto riguarda la superficie regolare sia per quanto riguarda due tipi di difetti superficiali, e sull'influenza che questa ha sulla struttura dei cluster metallici assorbiti.

Un supporto per cluster metallici molto studiato, soprattutto nel campo delle applicazioni catalitiche, è costituito dalle superfici di ossidi metallici [4]. In questo lavoro di tesi ci siamo concentrati unicamente sulla superficie (100) dell'ossido di magnesio, in quanto superficie non polare di un tipico ossido ionico con proprietà isolanti, che si presta idealmente a funzionare come supporto neutro per la crescita di cluster metallici [108]. Questo supporto presenta inoltre il vantaggio di essere sperimentalmente ben caratterizzato e, dal punto di vista della modellizzazione teorica, non presenta la complicazione di andare incontro a una ricostruzione superficiale. I notevoli avanzamenti tecnologici degli ultimi anni hanno permesso di mettere a punto tecniche per la sintesi di superfici di alta qualità [109] con un accurato controllo della densità di difetti. La sinergia fra gruppi sperimentali e teorici ha inoltre permesso una comprensione della natura dei difetti superficiali in base allo studio della loro struttura elettronica [110].

Per quanto riguarda invece le specie metalliche assorbite, la nostra attenzione si è focalizzata principalmente sui metalli del gruppo XI della tavola periodica - i metalli da conio (coinage): rame, argento ed oro - e sul palladio. Se da una parte, infatti, i metalli coinage presentano interessanti proprietà ottiche, di trasporto elettronico e catalitiche, il sistema Pd/MgO(100) è uno dei catalizzatori modello maggiormente studiati in letteratura [111] sia da un punto di vista teorico che sperimentale. A proposito dei metalli coinage, è da sottolineare l'interesse che ha risvegliato la scoperta che, sebbene questi metalli nello stato massivo siano caratterizzati da una quasi completa inerzia chimica, in fasi nanodisperse possono presentare spiccate proprietà catalitiche. In particolare nel caso dell'oro, gli studi fondamentali di Haruta [112]

hanno promosso sia in campo teorico che sperimentale un notevole avanzamento nella conoscenza della struttura e del rapporto struttura/proprietà catalitiche dei piccoli aggregati di questo metallo [14, 113].

Questo capitolo è organizzato nel modo seguente. Innanzitutto, una prima parte introduttiva, sezione 3.2, tratterà dei modelli teorici utilizzati in questo lavoro per descrivere la superficie di ossido di supporto alla crescita delle unità metalliche.

Nella seconda parte, sezione 3.3, affronteremo lo studio delle proprietà strutturali statiche di assorbimento sulla superficie regolare (100) di MgO. Più in dettaglio, nella sezione 3.3.1 verrà studiata la struttura dei piccoli cluster  $M_N$  ( $N=1-4$ ) e deposizioni estese dei metalli coinage, elucidando la natura dell'interazione con il supporto e gli effetti che possono influenzare i primi stadi della crescita. Nella sezione 3.3.2, poi, verrà considerata la struttura di cluster di palladio  $Pd_N$  ( $N=1-34$ ) cresciuti pseudomorficamente sulla superficie, al fine di individuare i meccanismi che portano alla comparsa di motivi strutturali quali il troncamento dei corner e la comparsa di rientranze all'interfaccia con il supporto.

Nella terza parte del capitolo, sezioni 3.4 e 3.5, ci occuperemo invece delle proprietà statiche di assorbimento su una superficie difettata. Data infatti la debolezza dell'interazione metallo/superficie regolare, è noto che i difetti giocano un ruolo molto importante come centri di nucleazione ai fini della crescita. In questo lavoro, ci siamo concentrati in particolare su due tipi di difetti puntuali neutri che sono i candidati più promettenti come centri di nucleazione su terrazze regolari di MgO e sui quali esistono dati sperimentali recenti abbastanza accurati [22]. Questi due difetti sono la singola vacanza di ossigeno (difetto  $F_s$ ), trattata nella sezione 3.4 e la doppia vacanza (derivante dall'estrazione di un'unità dimerica MgO lungo la direzione [100]), trattata nella sezione 3.5. Più in dettaglio, nella sezione 3.4.1 saranno delineate alcune caratteristiche generali dell'interazione metallo-difetto  $F_s$ , mentre nelle sezioni 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4 saranno studiate rispettivamente la crescita di cluster puri  $Ag_N$  ( $N=1 - 10$ ) e  $Au_N$  ( $N=1 - 4, 20$ ) e bimetallici  $PdAg_N$  ( $N=1 - 8$ ) sul difetto  $F_s$ . Nella sezione 3.5.1 sarà infine trattata la crescita di piccoli cluster e deposizioni estese sulla doppia vacanza.

Il capitolo si conclude con uno studio abbastanza approfondito delle proprietà strutturali dinamiche sulla superficie regolare, sezione 3.6. Nelle sezioni 3.6.1 e 3.6.2 verrà studiata la diffusione di piccoli cluster  $M_N$  ( $N=1-4$ ) di palladio, oro ed argento al fine di correlare i risultati del calcolo con recenti risultati sperimentali di nucleazione e crescita mediante deposizione MBE (Molecular Beam Epitaxy).

## 3.2 Modellizzazione teorica della superficie (100) di MgO

### 3.2.1 Modelli a *cluster*

Nel caso si abbia a che fare con lo studio di una superficie, cioè di un sistema esteso periodicamente in due dimensioni, si possono eseguire calcoli sia utilizzando programmi realmente sviluppati per descrivere sistemi periodici, sia utilizzando *modelli a cluster*, i quali si limitano a considerare solo una porzione finita del sistema periodico considerato.

Nel caso dei modelli a cluster, esistono diverse tecniche per reintrodurre in modo indiretto l'influenza determinata dalla parte di sistema non esplicitamente considerata nel calcolo. Il problema di come e dove sezionare il sistema indefinito di partenza, e quali condizioni al contorno introdurre per rappresentare al meglio l'effetto della parte negletta, è un argomento ampiamente discusso in letteratura [114], la cui soluzione risulta dipendere fortemente dalla natura del sistema fisico considerato. Nel caso della superficie (100) di MgO, abbiamo a che fare con un solido ionico isolante (con un gap misurato sperimentalmente di circa 6 eV), il quale rappresenta uno dei casi più semplici da trattare. In Figura (3.1), sono riportate le immagini di una porzione della superficie (100) di MgO in assenza, figura (a), ed in presenza, figura (b), di un aggregato metallico assorbito sulla superficie: l'osservazione delle due figure può risultare utile

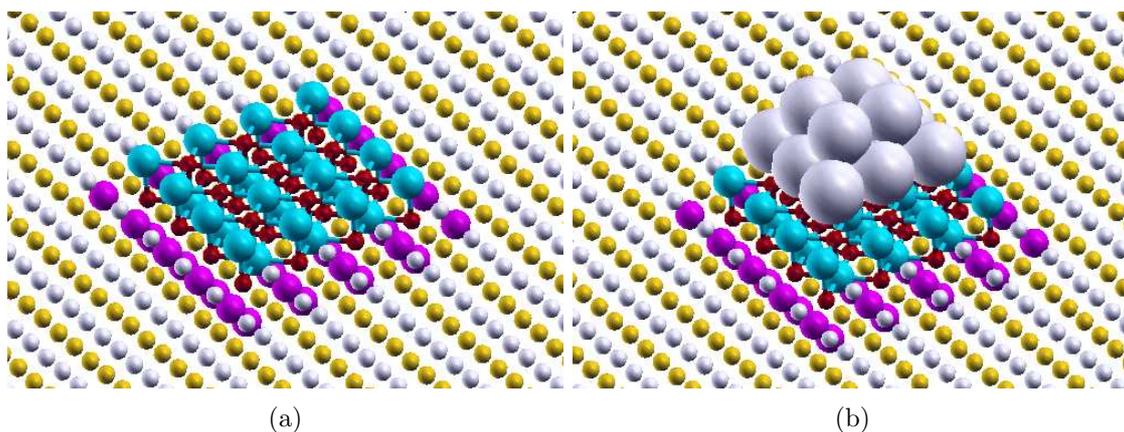


Figura 3.1: modello a *cluster* per la modellizzazione della superficie (100) di MgO: (a) la superficie di ossido (b) la superficie di ossido con assorbito un cluster di 13 atomi di palladio cresciuto pseudomorficamente sopra i nove ioni ossigeno della terrazza. Gli atomi di ossigeno del cluster sono riportati in rosso; gli atomi di magnesio del cluster sono riportati in azzurro; le cariche +2 esterne al cluster sono riportate in grigio, mentre le -2 in giallo; gli atomi di magnesio a contatto con il cluster descritto esplicitamente, sui quali è posto uno Pseudo Potenziale, sono riportati in rosa

nel comprendere i criteri da seguire nel caso si voglia sviluppare un modello a cluster sufficientemente accurato:

1. nel caso si abbia a che fare con un ossido ionico, l'effetto della porzione negletta di sistema può essere reintrodotta circondando il cluster con cariche puntiformi di segno e valore pari alla formale carica degli atomi poste nelle posizioni reticolari; nel caso dell'ossido di magnesio, cariche puntiformi di valore +2 sono poste in corrispondenza dei siti degli atomi di magnesio, mentre cariche -2 sono poste in corrispondenza dei siti degli atomi di ossigeno. Il ruolo delle cariche puntiformi è quello di ricreare sul cluster centrale l'effetto del potenziale di Madelung del solido infinito; data la natura a lungo raggio del potenziale coulombiano, è necessario che le cariche puntiformi si estendano fino ad una distanza di almeno  $8/10 \text{ \AA}$  dai bordi del cluster. Questo requisito deve essere ben soddisfatto per quanto riguarda l'estensione del reticolo di cariche nel piano  $(x, y)$  (cioè quello che contiene la superficie); nella direzione perpendicolare alla superficie, invece, l'ossido risulta ben descritto anche con un numero più limitato di layer: tre layer (che si estendono fino a  $4.2 \text{ \AA}$  dal piano dalla superficie) risultano già sufficienti [61].
2. gli atomi di magnesio con carica +2 che risultano primi vicini di atomi di ossigeno del cluster possono dare luogo ad effetti non fisici di polarizzazione della densità elettronica. Per ovviare a questo inconveniente, è necessario schermare la carica positiva su tali atomi di magnesio ponendo su di essi anche uno pseudopotenziale a carattere repulsivo.
3. nel caso di assorbimento di un aggregato metallico, come mostrato in Figura (3.1b), è necessario che gli atomi dell'ossido che risultano a contatto diretto con atomi di metallo siano descritti esplicitamente; allo stesso tempo è opportuno che anche gli atomi primi vicini degli atomi a diretto contatto con il metallo siano descritti esplicitamente.

Nel caso riportato in figura, il sistema metallico scelto è cresciuto pseudomorficamente su 9 atomi di ossigeno della superficie. Per descrivere accuratamente questo sistema, una buona scelta è quella di utilizzare un cluster formato da due layer di ossido, ognuna di esse comprendente 25 atomi (16 atomi di magnesio e 9 di ossigeno nel primo layer e viceversa nel secondo layer): in questo modo

sono descritti esplicitamente i 9 atomi di ossigeno in diretto contatto con il metallo ed anche tutti gli atomi di magnesio primi vicini di questi ossigeni.

4. per quanto riguarda la scelta della costante reticolare dell'ossido, abbiamo deciso di costruire il solido ponendo gli atomi e le cariche nelle posizioni reticolari ad una distanza pari al valore misurato sperimentalmente mediante diffrazione a raggi X del solido bulk. Il valore sperimentale della costante reticolare dell'MgO ( $2.104 \text{ \AA}$ ) è sovrastimato per circa un 1-2% da un calcolo DFT che utilizzi un funzionale di scambio-correlazione gradient-corrected non ibrido, tipo PW91 [115]: il modello, quindi, predice un ossido più *soft* di quanto risulta sperimentalmente, come si può anche rilevare dalla sottostima del gap elettronico al livello di Fermi. La nostra ipotesi è che, vincolando la costante reticolare al suo valore sperimentale sia possibile recuperare parzialmente il carattere maggiormente *hard* dell'ossido

Nel caso di utilizzo di un *modello a cluster* è possibile ricorrere all'utilizzo di set di base di funzioni localizzate (funzioni di Slater o funzioni gaussiane) ed eseguire il calcolo con uno dei pacchetti software sviluppati per calcoli su sistemi molecolari di taglia finita (Gaussian, NWChem, ADF etc.). La maggiore complessità derivante della descrizione del sistema adottando il metodo a cluster (rispetto all'utilizzo di un approccio di tipo periodico) è però compensata dai vantaggi che sono già stati messi in evidenza nella sezione 1.1.1 e dalla possibilità di impiegare funzionali DFT ibridi, implementati in quasi tutti i pacchetti computazionali che utilizzano funzioni gaussiane, e di studiare sistemi carichi. In questo contesto, il più importante dei vantaggi offerti dai modelli a cluster è che l'impiego di funzioni localizzate a carattere atomico permette una sufficiente accuratezza ed affidabilità del risultato già con dimensioni del set di base relativamente piccole: come sarà dimostrato più avanti, questa caratteristica risulta di importanza fondamentale nel caso di applicazione del metodo DFT in algoritmi di *Basin Hopping Global Optimization* per la ricerca della struttura di minimo assoluto per cluster metallici assorbiti su superfici. Come in ogni altra ricerca del minimo assoluto, infatti, è opportuno eseguire un'esplorazione il più approfondita possibile di tutti i diversi funnel della PES, e questo si realizza mediante un numero elevato di passi Monte Carlo. Se riusciamo a ridurre al minimo la durata dell'ottimizzazione locale DFT di ogni singola configurazione di prova, ossia la durata del singolo passo Monte Carlo, senza sacrificare troppo l'accuratezza del risultato, è allora possibile ottenere risultati affidabili con un notevole risparmio computazionale.

### 3.2.2 Modelli periodici

L'alternativa ad un approccio che utilizza un modello a cluster è utilizzare un modello realmente periodico: in tale tipo di approccio, viene costruita una cella elementare, la quale viene poi replicata indefinitamente nelle tre direzioni dello spazio; in realtà, il numero di repliche che vengono effettivamente considerate nel calcolo è legato alla scelta del cut-off sul set di base, ossia sul numero di vettori dello spazio reciproco che vengono inclusi nella sommatoria dell'equazione (1.20).

In Figura (3.2), è riportato un esempio di cella elementare utilizzata per modellizzare la superficie (100) di MgO, e di essa sono mostrate alcune repliche nel piano ( $xy$ ), figura (a), e lungo la direzione perpendicolare alla superficie, figura (b). Quella mostrata nella figura è una cella che in seguito verrà denominata (3x3), ossia una cella contenente 9 atomi di magnesio e 9 atomi di ossigeno; la distanza fra due siti equivalenti di due celle contigue è circa  $9 \text{ \AA}$ . Il numero di layer di ossido lungo la direzione  $z$  è scelto pari a 3 e lo spazio vuoto fra due superfici opposte di ossido è circa  $14 \text{ \AA}$ .

Nel caso di utilizzo di una descrizione periodica del sistema, però, un possibile inconveniente può derivare da un'eccessiva interazione o addirittura da una coalescenza delle unità metalliche appartenenti a celle contigue; ciò si può verificare nel caso di cluster metallici con un'estensione spaziale nel piano ( $x, y$ )

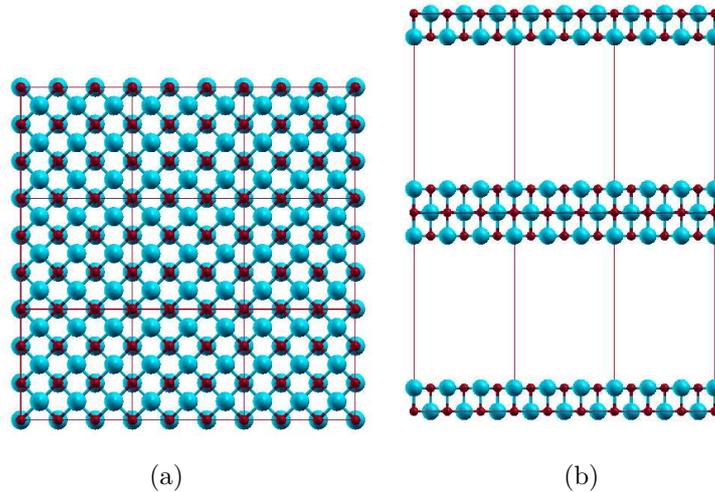


Figura 3.2: descrizione della superficie (100) di MgO mediante replica periodica di una cella elementare (a) vista lungo la direzione  $z$ ; (b) vista laterale

superiore a  $6/7 \text{ \AA}$ . Per evitare questo effetto assolutamente non fisico, è necessario allora aumentare le dimensioni della cella, con un aumento del costo computazionale che varia più che quadraticamente con il numero di atomi della cella elementare. A causa di questo fatto, calcoli estensivi che utilizzano questo tipo di approccio sono stati eseguiti solo nel caso della ricerca del minimo assoluto di cluster contenenti fino a quattro atomi; tali calcoli sono stati eseguiti impiegando la cella (3x3). Nel caso di aggregati metallici più grandi (composti da un numero di atomi compreso fra 6 e 10), solo alcune strutture selezionate dalle ricerche BH-GO con modello a *cluster* sono state riottimizzate localmente con celle (3x3) o (4x3) al fine di validare i risultati ottenuti; l'impiego dell'una o dell'altra cella è stato fatto in maniera tale da mantenere una distanza fra le unità metalliche appartenenti a celle contigue di almeno 5-6  $\text{Å}$ .

Quando si studia un sistema periodico con una cella elementare, abbiamo visto come le dimensioni del set di base dipendono dal numero di vettori primitivi dello spazio reciproco inclusi nel calcolo. Inoltre, la fisica dello stato solido ci dice che all'interno della prima zona di Brillouin dello spazio reciproco esiste una dispersione dei livelli elettronici del sistema al variare del generico vettore  $\vec{k}$ . Tale dispersione deriva dall'anisotropia del cristallo nelle diverse direzioni dello spazio e determina la struttura a bande del solido. Per descrivere accuratamente un sistema periodico, perciò, è di norma necessario fare un *sampling* della prima zona di Brillouin, eseguendo il calcolo di autovettori ed autovalori dell'hamiltoniano al variare del generico vettore  $\vec{k}$ ; più in particolare, ciò si rende assolutamente necessario nel caso di sistemi conduttori metallici in cui la forma della superficie di Fermi è ben lungi dall'essere sferica; al contrario, nel caso di sistemi con un notevole gap al livello di Fermi e scarse proprietà conduttrici, la superficie di Fermi ha una forma approssimativamente sferica ed il calcolo può essere eseguito su un numero limitato di punti  $\vec{k}$  all'interno della prima zona di Brillouin o addirittura sul solo punto  $\Gamma$ . Inoltre, un aumento di volume della cella elementare nello spazio reale determina una diminuzione di volume della prima zona di Brillouin e permette una riduzione del numero di punti  $\vec{k}$  su cui eseguire il calcolo degli autostati dell'hamiltoniano.

In generale, ogni volta che verranno presentati i risultati di calcoli che utilizzano un modello periodico, verrà specificata anche la griglia utilizzata per il sampling della prima zona di Brillouin: tale griglia è individuata da tre numeri, che si riferiscono al numero di intervalli in cui tale griglia suddivide la prima zona di Brillouin lungo le direzioni dei tre vettori primitivi dello spazio reciproco. Una griglia 2 2 2, ad esempio, suddivide la prima zona di Brillouin in 8 sottozone ed il calcolo viene eseguito in corrispondenza

dei nodi della rete che determina questa suddivisione.

La possibilità di utilizzare un approccio periodico, infine, si può applicare nel caso di set di base delocalizzati (onde piane, con pacchetti software come PWscf e VASP), oppure con set di base di funzioni localizzate (gaussiane, nel caso del software CRYSTAL, o Slater, nel caso della versione periodica, ADF-Band, del software ADF).

### 3.3 Proprietà strutturali statiche dei cluster metallici assorbiti sulla superficie (100) regolare

In questa sezione, viene trattato l'assorbimento di cluster metallici sulla superficie regolare (100) di MgO. I risultati discussi nelle sezioni 3.3.2 e 3.3.1 sono stati ottenuti adottando modelli periodici ed eseguendo il calcolo con il software PWscf [116].

Nel caso dei calcoli su cluster di palladio di dimensioni medio-grandi (composti da un numero di atomi variabile fra 12 e 34), vedi sezione 3.3.2, la cella scelta è stata una (5x5), caratterizzata da 50 atomi (25 di ossigeno e 25 di magnesio) per layer di ossido, un numero di layer lungo la direzione  $z$  pari a due ed uno spazio vuoto fra superfici opposte di MgO di circa 14 Å. Date le notevoli dimensioni della cella (di lato circa 15 Å), il calcolo è stato eseguito al solo punto  $\Gamma$ ; il cut-off sull'energia cinetica è stato fissato al valore di 40 Ryd (circa 544 eV) e tutti i calcoli sono stati eseguiti spin-unrestricted (i cluster di palladio in questo size-range sono caratterizzati da alti stati di spin sia in fase gassosa che quando assorbiti su superficie). Il funzionale di scambio-correlazione scelto è stato il PBE [37] ed i gusci interni delle specie atomiche coinvolte sono stati descritti mediante l'utilizzo di pseudopotenziali ultrasoft: nel caso del palladio la descrizione esplicita interessa solo gli elettroni del guscio  $4d$ , nel caso del magnesio solo i due elettroni del guscio  $3s$  e nel caso dell'ossigeno i sei elettroni dei gusci  $2s$  e  $2p$ . Al fine di migliorare il processo di convergenza, è stato anche applicato un procedimento di *smearing* dei livelli elettronici di singola particella applicando un broadening gaussiano dell'ampiezza di 0.002 Ryd (circa 0.03 eV) [46].

Nel caso dei calcoli su piccoli cluster di metalli *coinage* assorbiti, i dettagli computazionali del calcolo differiscono da quelli appena esposti per quanto riguarda la scelta del funzionale di scambio-correlazione impiegato, il PW91 invece che il PBE e per le dimensioni della cella: in questo caso la cella impiegata è stata infatti di dimensione (3x3), data la ridotta dimensione dei cluster metallici considerati. Il campionamento dello spazio reciproco è stato effettuato mediante l'utilizzo di una griglia di tipo 2 2 1: il terzo numero è un 1, perchè il sistema lungo la direzione perpendicolare alla superficie (la  $z$ ) non è periodico. Nel caso di assorbimento di una monolayer e di una bilayer metallica, le proprietà conduttrici della deposizione hanno reso necessario un incremento del numero di punti  $\vec{k}$ : la griglia utilizzata è stata perciò una 4 4 1.

#### 3.3.1 Piccoli cluster di metalli *coinage* $M_N$ ( $N=1-4$ )

*Per un approfondimento dei risultati esposti nella presente sezione si faccia riferimento all'articolo III [60], allegato al presente lavoro di tesi.*

Le strutture di piccoli cluster di metalli da conio (metalli di transizione appartenenti all'XI gruppo della tavola periodica, rame, argento ed oro) assorbiti sulla superficie regolare (100) di MgO presentano fra loro notevoli somiglianze di comportamento ed un'omogeneità di gruppo che dà origine ad una fenomenologia a volte diversa da quella di metalli appartenenti a gruppi limitrofi. Ciò è dovuto al fatto che questi metalli presentano una configurazione elettronica ad orbitali  $d$  pieni ed interagiscono con la superficie di ossido principalmente attraverso l'elettrone  $s$  spaiato di valenza. L'interazione con la superficie ha parziali caratteristiche di non-legame e una componente di polarizzazione dominante. Per quanto riguarda la

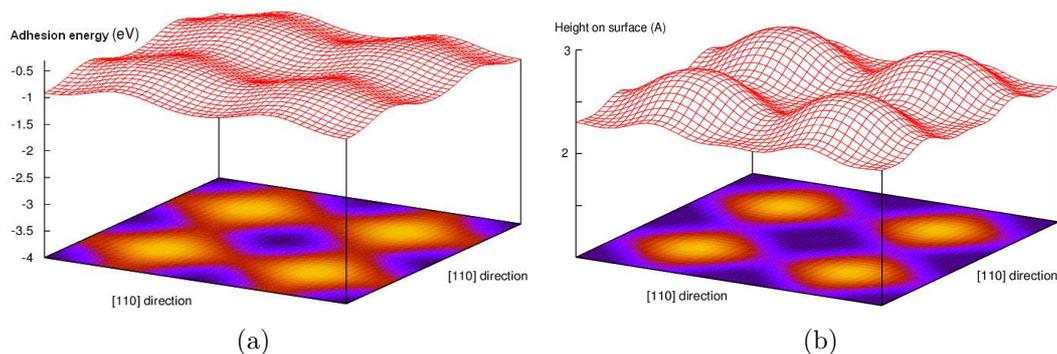


Figura 3.3: topografia della superficie (100) dell'MgO studiata mediante assorbimento di un atomo isolato di oro; (a) andamento dell'energia di adesione, (b) andamento della distanza di equilibrio

topografia dell'assorbimento, è noto da studi precedenti che il sito preferenziale di assorbimento è quello al di sopra (*on-top*) di uno ione ossigeno della superficie, mentre il valore minimo dell'energia di adesione si registra in corrispondenza del sito al di sopra dello ione magnesio. Recentemente, una misura delle proprietà magnetiche di un singolo atomo di oro assorbito sulla terrazza regolare ha anche dimostrato che il sito di assorbimento è proprio al di sopra di un atomo di ossigeno della superficie [20]. La topografia della superficie, che risulta dall'andamento dell'energia di adesione e della distanza di equilibrio dal piano, è mostrata in Figura (3.3) nel caso di assorbimento di un atomo isolato di oro.

La differenza di interazione al variare del sito di assorbimento è determinata essenzialmente da tre fattori:

1. per quanto riguarda la componente di polarizzazione, il campo elettrico al di sopra dell'ossigeno è apprezzabilmente diverso dal campo elettrico al di sopra del magnesio a causa delle componenti multipolari (dominanti a corto raggio) della densità elettronica; tali multipoli derivano da una distorsione della densità di carica (rispetto alla simmetria sferica) in corrispondenza dello ione ossigeno
2. sempre inerente alla componente di polarizzazione, si può osservare che al di sopra del sito dell'ossigeno, la nuvola elettronica del metallo viene polarizzata dal campo elettrico dell'ossido ed allontanata dalla superficie; ciò determina un depauperamento degli orbitali atomici del metallo, i quali sono quindi in grado di ricevere densità elettronica dalla superficie, rinforzando la componente di legame chimico con essa. Al contrario, sul sito del magnesio, le linee di forza del campo elettrico hanno direzione opposta e la polarizzazione della densità elettronica del metallo avviene non lontano, ma verso la superficie, a discapito dell'interazione di legame chimico e a favore della repulsione elettronica
3. l'interazione di legame covalente, infine, si può realizzare solo con la densità di carica presente sullo ione ossigeno, mediante un mescolamento dell'orbitale  $2p_z$  dell'ossigeno con gli orbitali del metallo risultanti dall'ibridazione dei livelli atomici  $nd$  e  $(n+1)s$ .

Il meccanismo di interazione con lo ione ossigeno della superficie si può quindi vedere articolato nei seguenti punti: (i) gli orbitali  $nd$ ,  $(n+1)s$  e  $(n+1)p$  del metallo si ibridizzano per migliorare la polarizzabilità atomica (l'elettrone  $s$  risulta maggiormente polarizzabile perché meno legato al nucleo); (ii) la densità elettronica del metallo si allontana dalla superficie seguendo il campo elettrostatico dell'ossido ionico; (iii) a seguito della polarizzazione, si determina un depauperamento di carica degli orbitali atomici del metallo; (iv) lo ione ossigeno sottostante può quindi *respirare* donando parte della sua carica negativa

agli orbitali parzialmente vuoti dell'atomo metallico.

Il meccanismo che è stato delineato si verifica anche nel caso di metalli di transizione appartenenti a gruppi precedenti rispetto a quello dei metalli coinage, ed è di norma accompagnato da un guadagno in termini di energia di adesione maggiore che non nel caso dei metalli qui considerati; ciò che rende peculiare il caso di rame, argento ed oro è infatti la presenza dell'elettrone diffuso  $s$ , il quale, pur essendo ben polarizzabile, determina comunque una forte componente di repulsione a contatto con la densità elettronica della superficie. Mentre metalli come il nichel ed il palladio interagiscono quindi con energie dell'ordine di 1.3-1.4 eV, i metalli coinage sono maggiormente destabilizzati dalla forte componente repulsiva e sono pertanto caratterizzati da energie di interazione inferiori ad 1 eV.

Per capire poi l'andamento dell'energia di adesione scendendo lungo il gruppo, è necessario osservare che l'argento è dei tre elementi quello che presenta gli orbitali  $4d$  a più bassa energia e l'orbitale  $5s$  spazialmente più espanso (e a più alta energia): l'ibridazione  $ds$  è fortemente ridotta e di conseguenza lo è anche la componente di legame chimico. La forte repulsione e l'impossibilità di accettare densità elettronica dalla superficie fa sì che questo elemento sia il più debolmente interagente con la superficie (0.4 eV circa). Nell'oro, al contrario, a causa della contrazione degli orbitali  $s$  dovuta ad effetti di natura relativistica, gli orbitali  $5d$  sono più in alto in energia e l'orbitale  $6s$  più in basso: l'efficiente ibridazione che si realizza fa sì che si inneschi il meccanismo stabilizzante descritto sopra e che il metallo aderisca alla superficie con una buona energia di adesione (0.9 eV circa). La differenza fra oro ed argento è anche evidente dal confronto fra le densità di spin riportata per i due metalli in Figura (3.4): nel caso dell'oro, la densità si estende a distanze maggiori dalla superficie (a causa della maggiore polarizzabilità) ed ha uno spiccato carattere ibrido dovuto al contributo  $2p_z$  dell'ossigeno e  $5d_{z^2}$  e  $6s$  dell'oro; la presenza della densità di spin anche sull'ossigeno sottostante l'atomo metallico è indicazione certa della parziale donazione di densità elettronica dalla superficie al metallo. Nel caso dell'argento, invece, la densità si estende su una distanza minore dalla superficie; si osserva anche una minore ibridazione  $ds$  ed un minore contributo di donazione di densità elettronica dalla superficie.

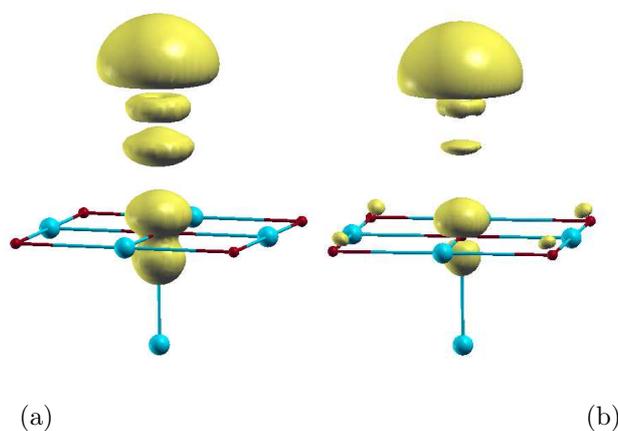


Figura 3.4: densità di spin nel caso (a) di un atomo di oro assorbito sulla superficie regolare (100) di MgO e (b) di un atomo di argento

Il rame, infine, si comporta in maniera intermedia fra oro ed argento, con una maggiore somiglianza all'oro, ed una energia di adesione di circa 0.75 eV. Per quanto riguarda l'andamento delle distanze di equilibrio, si noti come le ridotte dimensioni del rame ne favoriscano l'avvicinamento alla superficie rispetto all'oro (2.10 Å rispetto a 2.35 Å), nonostante che l'interazione con l'ossigeno sottostante sia più debole.

Le dimensioni atomiche, inoltre, sono un fattore che discrimina il rame da una parte e l'oro e l'argento dall'altra. Questi ultimi due metalli, infatti, hanno dimensioni atomiche e costanti reticolari bulk praticamente identiche (la distanza metallo-metallo nel solido fcc è in entrambi circa  $2.88 \text{ \AA}$ ) con un *mismatch* rispetto al parametro reticolare della superficie (la distanza fra due ossigeni primi vicini è intorno a  $2.98 \text{ \AA}$ ) di circa 3-4%. Al contrario, il parametro reticolare del rame corrisponde ad una distanza fra atomi primi vicini di  $2.56 \text{ \AA}$  e ad un *mismatch* con il parametro della superficie intorno al 15%. Tale *mismatch* è ulteriormente aggravato dalle ridotte distanze metallo-metallo che si realizzano in sistemi a bassa coordinazione (atomi metallici superficiali dei cluster).

Le caratteristiche dell'interazione metallo/superficie, in cui la polarizzazione degli elettroni *s* del metallo ha un ruolo importante, si riflettono anche sulla struttura dei piccoli cluster assorbiti sulla superficie regolare, attraverso quell'effetto che noi abbiamo denominato *metal-on-top* e che è già stato introdotto nella sezione 1.1.4 a proposito della derivazione del potenziale di interazione metallo/MgO. Se questo effetto risulta importante nel caso di cluster di palladio (ad esempio nello stabilizzare la configurazione perpendicolare del trimero rispetto a quella adesa), è facilmente intuibile che lo sia ancora di più nel caso dei metalli coinage. Prima di addentrarci nella discussione dei risultati (per una descrizione particolareggiata dei quali rimandiamo ancora una volta all'articolo III [60]), possiamo osservare che gli aspetti comuni che emergono da questo studio sono i seguenti:

- l'ordine delle energie di interazione (intese come derivanti dalla somma sia del contributo di adesione che del legame metallico) segue l'ordine decrescente  $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$  evidenziato già nel caso dei singoli atomi:
- l'effetto *metal-on-top* determina una stabilizzazione delle configurazioni in cui i cluster aderiscono alla superficie disponendosi perpendicolarmente rispetto ad essa

L'effetto *metal-on-top* è palese nel caso dei dimeri, i quali, al contrario del caso della specie  $\text{Pd}_2$ , si dispongono con l'asse del legame perpendicolare alla superficie ed un solo atomo direttamente interagente con l'ossigeno sottostante, vedi Figura (3.5a): nonostante questo, e nonostante che passando da atomo a dimero la coordinazione metallica aumenti (con conseguente atteso decremento dell'interazione) l'energia di adesione totale del dimero è, per tutti e tre i metalli, ben superiore a quella del singolo atomo (ad esempio, nel caso dell'oro, si passa da 0.9 eV nel caso dell'atomo a 1.4 eV circa nel caso del dimero). La perdita di energia di adesione dell'atomo a contatto, dovuta alla maggiore coordinazione metallica nel dimero, è infatti ampiamente recuperata dal contributo elettrostatico, grazie al quale gli elettroni metallici di valenza si polarizzano lungo l'asse del dimero seguendo le linee di forza del campo elettrico generato dalla superficie.

Nel caso del trimero, le configurazioni più competitive sono riportate in Figura (3.5b) e (3.5c). In entrambe queste configurazioni, il trimero è perpendicolare alla superficie ed interagisce con due ioni ossigeno: primi vicini lungo la direzione [110] nel caso della configurazione (b) oppure lungo la direzione [100] ad una distanza di  $4.2 \text{ \AA}$  circa nella configurazione (c). Nel caso di rame ed argento, la configurazione (b) è più stabile, mentre nel caso dell'oro, la maggiore flussionalità del trimero  $\text{Au}_3$ , permette una maggiore apertura del triangolo al vertice e stabilizza la configurazione (c). Si noti, comunque, che la differenza di energia fra le due configurazioni è al di sotto di 0.2 eV per tutti e tre gli elementi del gruppo.

Nel caso del tetramero, abbiamo considerato solo il caso di argento ed oro ed i risultati non sono riportati nell'articolo III [60], bensì nell'articolo allegato VIII [117]. Una descrizione dettagliata delle strutture è perciò necessaria, ma viene rimandata alla sezione 3.6.2 insieme alla descrizione dei processi di diffusione che coinvolgono queste nuclearità.

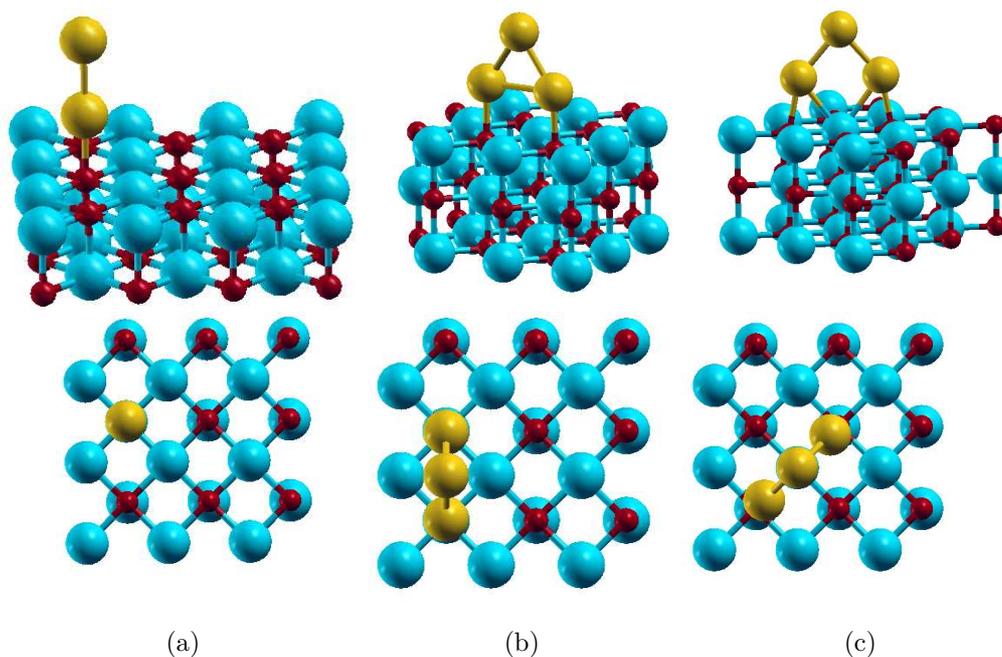


Figura 3.5: configurazioni di dimero e trimero di metalli coinage: (a) dimero assorbito sulla superficie (100) regolare; (b) trimero assorbito lungo la direzione [110]: i due atomi di metallo alla base interagiscono con due ossigeni primi vicini sulla superficie; (c) trimero assorbito lungo la direzione [100]: i due atomi di metallo alla base interagiscono con due ossigeni a distanza 4.2 Å lungo la direzione [100]

Per chiudere questa sezione, è utile fare riferimento ai risultati dell'articolo che riportano i valori dell'assorbimento di un singolo layer metallico e di un bilayer fcc in configurazione pseudomorfica rispetto alla superficie (gli atomi metallici del primo layer sono assorbiti esattamente on-top ad atomi di ossigeno). In questi sistemi, infatti, l'effetto *metal-on-top* è talmente forte che l'energia di adesione della bilayer (in cui sono presenti atomi in configurazione on-top) è addirittura maggiore dell'energia di interazione del singolo layer (in cui non sono presenti atomi on-top): il risultato, ricorrente in tutti e tre i metalli del gruppo, è abbastanza significativo, se pensiamo che la coordinazione degli atomi metallici cresce notevolmente passando dalla monolayer alla bilayer (da circa 4 atomi primi vicini a circa 8 atomi primi vicini) e che quindi il contributo *diretto* all'adesione dovrebbe essere sostanzialmente diminuito; la polarizzazione degli elettroni di valenza del metallo è in grado non solo di recuperare questa perdita, ma anche di aumentare l'adesione per atomo a contatto diretto.

### 3.3.2 Cluster di palladio nell'intervallo Pd<sub>12</sub> - Pd<sub>34</sub>

*I risultati di questa sezione sono oggetto di un articolo inviato alla rivista Physical Review Letters. Per un approfondimento della presente trattazione, si faccia riferimento al pre-print allegato al presente lavoro di tesi come articolo IV [118].*

Piccoli cluster di palladio supportati contenenti poche decine di atomi possono presentare, in linea di principio, nanofaccette a diversa simmetria ed orientazione, spigoli fra le faccette, vertici (in alcuni casi mancanti perché troncati) e rientranze all'interfaccia con il supporto. Tutti questi elementi forniscono una varietà di siti di assorbimento con diversa simmetria e coordinazione confinati in una regione di spazio molto limitata che possono risultare decisivi nell'influenzare le proprietà del cluster assorbito. Ad esempio, è stato osservato sperimentalmente che in cluster di palladio su MgO(100) di dimensioni inferiori

ai 30 atomi è presente un meccanismo di ossidazione di CO a CO<sub>2</sub> a bassa temperatura che non compare per aggregati metallici di dimensioni più grandi. Per il sistema Pd/MgO(100), che è uno dei catalizzatori modello più studiati nel campo dei cluster metallici supportati su ossido, numerose osservazioni sperimentali confermano che le unità metalliche risultano possedere una struttura fcc pseudomorfica per taglie dai 100 atomi in su (dimensioni da 1 nm in su). D'altra parte, calcoli teorici suggeriscono che a taglie molto piccole, le strutture dei cluster supportati possano non essere pseudomorfe: ad esempio, recenti calcoli DFT hanno dimostrato come la struttura di Pd<sub>4</sub> supportato sulla superficie regolare sia quella di un tetraedro, in cui il cluster appoggia con una faccia triangolare non del tutto in registro con gli ioni ossigeno del supporto. La transizione fra strutture non-pseudomorfe e pseudomorfe dovrebbe quindi realizzarsi prima di 100 atomi, ma nessuno studio in proposito era stato finora condotto. In maniera analoga, per quanto riguarda i motivi fcc pseudomorfi, non è ancora chiaro quale sia la taglia a cui si cominciano a sviluppare il troncamento dei vertici e rientranze all'interfaccia.

In questa sezione, ci proponiamo di perseguire i seguenti obiettivi: (i) stimare il contributo all'adesione dei siti metallici a diversa coordinazione per spiegare in modo qualitativo il troncamento dei vertici e la formazione di una rientranza all'interfaccia con il supporto; (ii) mostrare come a taglie fra 20 e 30 atomi sia già possibile individuare cluster che sviluppano rientranze; (iii) dimostrare come i risultati di calcoli DFT suggeriscano fortemente che i motivi fcc pseudomorfi siano già stabili a taglie di poco superiori ai 10 atomi.

Per quanto riguarda il primo punto, per stimare il contributo all'adesione dei diversi siti di assorbimento abbiamo considerato una serie di strutture pseudomorfe ottimizzate a livello DFT, di cui abbiamo calcolato l'adesione con il supporto. Supponendo un'epitassia (100) pseudomorfa, e quindi il fatto che gli atomi di palladio si trovino sostanzialmente on-top a ioni ossigeno della superficie, i vari siti di assorbimento sulla superficie si possono distinguere in base all'intorno metallico del dato atomo. Si noti che per cluster nell'intervallo 13-34, il mismatch fra la costante reticolare dell'MgO e del palladio crea uno sfasamento (o una mancanza di registro) di un'entità tale da non modificare in maniera significativa l'energia di adesione. Fenomeni come dislocazioni, etc, intervengono a taglie molto più grandi. Inoltre, data l'importanza dell'effetto *metal-on-top*, non sono stati considerati sistemi metallici più sottili di una doppia layer: per il palladio, le singole layer sono infatti fortemente sfavorite a livello di legame metallico (a differenza di metalli come l'oro ed il platino). In prima approssimazione, infine, il sito atomico viene definito in base al numero degli atomi metallici primi vicini (trascurando il contributo dei secondi e più lontani vicini) che si trovano al suo stesso livello e nella layer immediatamente superiore.

I sistemi utilizzati per ricavare i contributi di adesione di sito sono mostrati nella Figura (3.6); la nomenclatura utilizzata fa riferimento al numero di atomi metallici nelle varie layer che costituiscono il cluster a partire dallo strato a contatto con la superficie di ossido. I diversi siti di adesione che abbiamo considerato ed il loro contributo sono riportati in Tabella 3.1.

Di rado un dato cluster fisicamente plausibile presenta un solo tipo di sito atomico. Ne consegue che l'energia di adesione deve essere estratta risolvendo semplici sistemi lineari in cui si considerino diverse strutture. In particolare, noi abbiamo considerato i seguenti sistemi, ricavando le seguenti energie di sito:

- $9 + 16 / 6 + 12 + 6 + 1 / 4 + 9 + 4 + 1 \rightarrow i, c_r, e_r$  (0.31, 0.705, 0.645) eV
- $12 + 6 / 16 + 9 / 9 + 4 \rightarrow i, c_{nr}, e_{nr}$  (0.39, 0.59, 0.62) eV
- $9 + 12 + 9 + 4 \rightarrow c_{rt}$  (0.73 - 0.78) eV
- $12 + 9 + 4 \rightarrow e_{nrt}$  (0.65 - 0.69) eV

Sito	coord.	primi vicini stessa layer	primi vicini layer sopra	simbolo simbolo	contr. (eV)
atomo interno	8	4	4	i	0.31-0.39
edge con rientranza	7	3	4	$e_r$	0.645
corner con rientranza	6	2	4	$c_r$	0.705
edge senza rientranza	5	2	4	$e_{nr}$	0.59
corner con rientranza e troncamento	5	2	3	$c_{rt}$	0.73-0.78
edge senza rientranza vicino troncamento	4	2	2	$e_{nrt}$	0.65-0.69
corner senza rientranza	3	2	1	$c_{nr}$	0.62

Tabella 3.1: contributi atomici all'adesione differenziati per intorno metallico nel caso di assorbimento di cluster di palladio fcc pseudomorfici sulla superficie MgO(100)

Differenze quantitative sono state riscontrate scegliendo un particolare sistema piuttosto che un altro. Ad esempio:

- $16 + 9 + 4 + 1$  ( $E_{adh} = 8.77$  eV) vs.  $16 + 9$  ( $E_{adh} = 8.91$  eV)
- $9 + 16 + 9$  ( $E_{adh} = 5.64$  eV) vs.  $9 + 16$  ( $E_{adh} = 5.71$  eV)
- $9 + 12 + 9$  ( $E_{adh} = 5.78$  eV) vs.  $9 + 12 + 9 + 4$  ( $E_{adh} = 5.90$  eV)

Si trova comunque che, ad esempio, la stima  $e_{nrt}$  rientra nel medesimo intervallo anche utilizzando un sistema diverso:  $30 = 13 + 11 + 6 \rightarrow e_{nrt}$  (0.64 - 0.68) eV. Se infatti si introducono 3 layers invece che 2, la terza layer perturba la seconda layer che a sua volta perturba la prima (quella a contatto con la superficie) aumentando il mismatch degli atomi di palladio che aderiscono agli ioni ossigeno della superficie. Ciò determina una diminuzione del valore dell'energia di adesione, ma anche un aumento dell'energia metallica del sistema, il quale risulta quindi più fisico.

I cambiamenti quantitativi introdotti dalla scelta di utilizzare certi sistemi piuttosto che altri per ricavare le energie di sito, comunque, non mutano il panorama generale dell'energia di adesione, e i numeri così determinati sembrano molto ragionevoli. Ad esempio, per confronto, il valore dell'adesione di una bilayer fcc pseudomorfica è 0.43 eV per atomo. Questo valore si confronta estremamente bene con il valore 0.31 - 0.39 eV derivato per gli atomi interni dall'analisi precedente: la leggera diminuzione è dovuta alla contrazione delle distanze metallo-metallo nei cluster rispetto alla bilayer e quindi all'aumentata coordinazione. Stesso discorso si può fare per il fatto di trascurare gli atomi metallici secondi vicini, talvolta anch'essi responsabili di piccole differenze quantitative.

L'energia totale del sistema è infine data dalla somma dell'energia di adesione e dell'energia metallica. In generale, per quanto riguarda quest'ultima, l'unico criterio sicuro è che il cluster tende a massimizzare le superfici (111), caratterizzate da energie superficiali più basse di quelle (100), a meno che la faccia (100) non aderisca alla superficie, nel qual caso essa recupera energia attraverso il contributo di adesione.

Con questi strumenti di analisi, andiamo allora a predire quali siano le configurazioni favorite con epitassia (100) e pseudomorfe nell'intervallo di nuclearità  $Pd_N$  ( $N=13-34$ ). Oltre i cluster già descritti per estrarre i contributi di sito all'adesione, abbiamo considerato anche altre strutture: i dati relativi a tutte le strutture analizzate sono riportati in Tabella 3.2. Dall'analisi dei risultati, si può concludere che il troncamento di corner senza rientranza è in genere energeticamente favorevole. Infatti, il troncamento

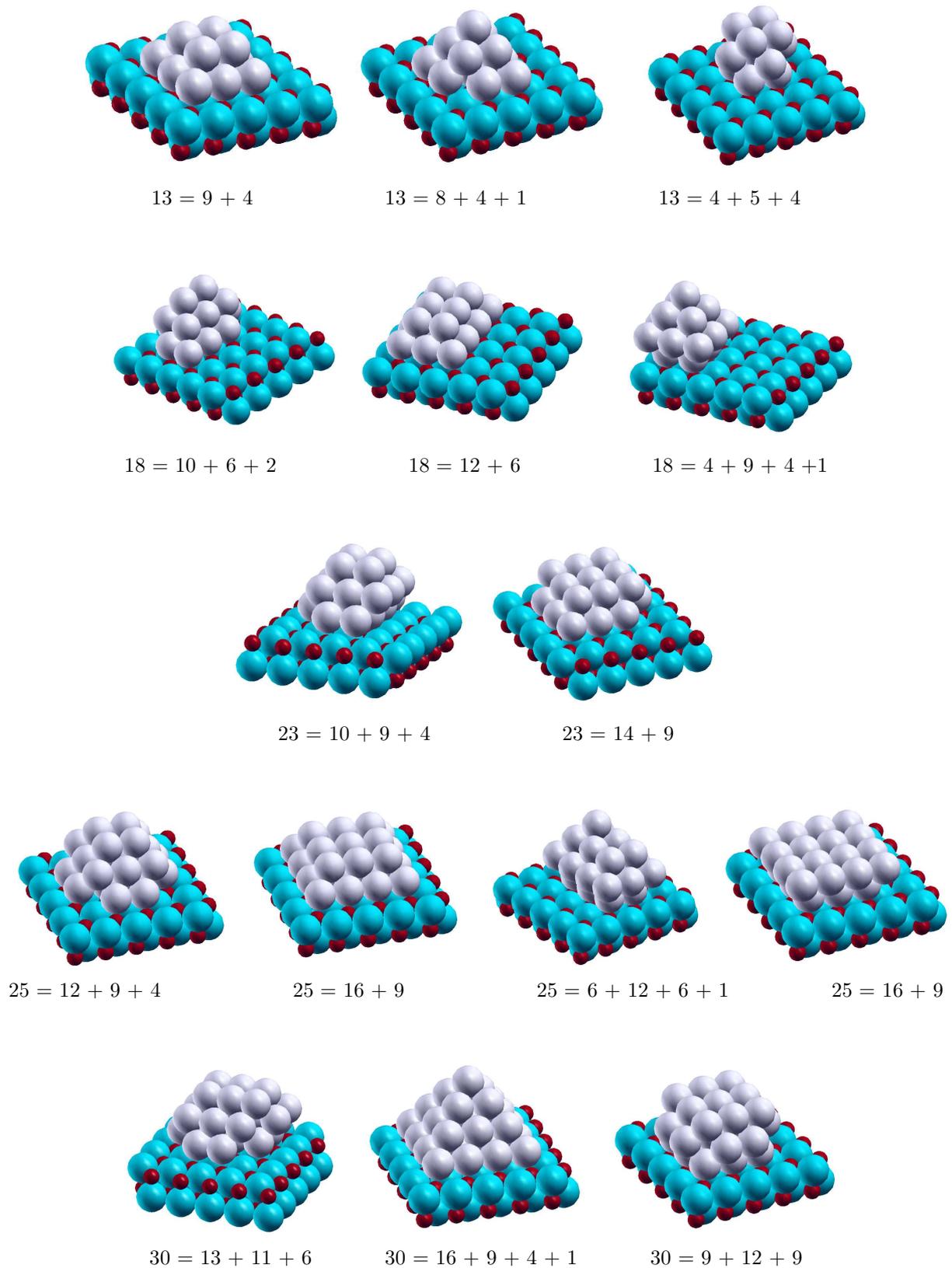


Figura 3.6: strutture fcc pseudomorfe di cluster di palladio assorbiti sulla superficie MgO(100) a taglie comprese fra 13 e 30

Size	Structure	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
13	9 + 4	5.24	29.37	34.61	0.00
13	8 + 4 + 1	4.30	30.17	34.47	+0.14
13	4 + 5 + 4	3.26	29.79	33.05	+1.56
18	10 + 6 + 2	5.45	43.97	49.42	0.00
18	12 + 6	6.81	42.57	49.38	+0.04
18	4 + 9 + 4 + 1	2.82	45.90	48.72	+0.70
23	10 + 9 + 4	5.98	58.86	64.84	0.00
23	14 + 9	7.87	56.74	64.61	+0.23
25	12 + 9 + 4	6.78	64.41	71.19	0.00
25	16 + 9	8.91	61.57	70.48	+0.71
25	6 + 12 + 6 + 1	4.11	65.88	69.99	+1.20
25	9 + 16	5.71	61.96	67.67	+3.52
30	13 + 11 + 6	7.36	79.41	86.77	0.00
30	16 + 9 + 4 + 1	8.77	77.92	86.69	+0.08
30	9 + 12 + 9	5.78	80.30	86.08	+0.69
34	9 + 12 + 9 + 4	5.90	93.46	99.36	0.00
34	9 + 16 + 9	5.64	92.30	97.94	+1.42

Tabella 3.2: analisi energetica delle strutture fcc pseudomorfe a nuclearità comprese fra 13 e 34

elimina un atomo poco coordinato su una faccia (100) che destabilizza il legame metallico, nonostante che si formi un'ulteriore piccola faccia (100) e si perda  $\approx 0.5$  eV di adesione per corner. Anche in presenza di rientranza, il troncamento risulta favorevole, perchè si perde un atomo a bassa coordinazione, cioè quello ad un vertice dell'ottaedro (che infatti di norma in fase gassosa è troncato), ed il corner sottostante non perde adesione, anzi recupera 0.03-0.08 eV (la differenza fra il contributo  $c_{rt}$  e  $c_r$ ), anche se come nel caso senza rientranza si forma un'ulteriore faccetta (100) per corner.

Fra le strutture che sono state provate alle varie taglie, quelle vincenti risultano:

- a taglia 13 la struttura 9 + 4 ; si tratta di una bilayer senza rientranza e senza il troncamento dei vertici (una piramide quadrata troncata al vertice apicale) che aderisce attraverso 9 atomi in contatto con 9 ioni ossigeno della superficie; la rientranza ed il troncamento dei vertici basali a questa taglia ridotta non risultano ancora favorevoli; la struttura 4 + 5 + 4, un cubottaedro assorbito con una faccetta (100) 2x2, è infatti più in alto in energia di ben 1.56 eV: la destabilizzazione è da attribuirsi prevalentemente alla perdita di adesione con il supporto; molto competitiva risulta la struttura 8 + 4 + 1, in cui uno degli atomi a contatto è mosso a ricostruire il vertice apicale: il guadagno in energia metallica è però osteggiato da una più consistente perdita di adesione;
- a taglia 18 la struttura 10 + 6 + 2; tale struttura ha la forma di una piramide a base rettangolare 4x3 con il troncamento di due atomi basali su lati opposti della diagonale; a questa nuclearità, quindi, il troncamento dei vertici basali comincia ad essere favorito. La vicinanza di questa "transizione strutturale" è confermata dalla forte competizione di questa struttura con la 12 + 6, in cui non c'è troncamento dei vertici basali ma dei due atomi a bassa coordinazione in cima alla piramide. La struttura 4 + 5 + 4 + 1, infine, a forma di piramide quadrata con rientranza e senza il troncamento dei vertici, risulta più in alto in energia di 0.66 eV; in questa struttura, il rafforzamento del legame metallico non riesce a compensare l'eccessiva perdita di adesione; a questa taglia, una presenza così incisiva della rientranza è quindi ancora prematura;

- a taglia 23 fa la comparsa la prima struttura che sviluppa una parziale rientranza; nonostante la ricerca non del tutto esaustiva condotta a questa taglia, sembra che la migliore struttura senza rientranza sia la  $14 + 9$ , più alta in energia di 0.23 eV. Nonostante il notevole guadagno in termini di adesione, ciò che sfavorisce la struttura  $14 + 9$  è la perdita del legame metallico; a questa taglia, infatti, risulta difficile costruire una struttura più compatta che non presenti qualche atomo a coordinazione molto bassa. Questo fatto potrebbe suggerire che la stabilizzazione della struttura con rientranza non sia sintomatica di una vera transizione strutturale, ma si realizzi a causa della difficoltà di costruire a questa taglia una struttura senza rientranza;
- a taglia 25 la struttura  $12 + 9 + 4$ ; tale struttura ha la forma di una piramide quadrata di 30 atomi privata dei cinque corner (il vertice apicale ed i 4 vertici basali). La struttura più competitiva risulta la bilayer  $16 + 9$ , in cui il cluster, nonostante aderisca tramite 16 atomi a contatto con la superficie, non recupera la destabilizzazione dovuta al legame metallico; nel complesso questa struttura si trova più alta in energia di 0.71 eV. La struttura  $6 + 12 + 6 + 1$ , piramide rettangolare con rientranza e senza troncamento, risulta più alta in energia di 1.20 eV a causa dell'eccessiva riduzione dell'adesione (nonostante che il legame metallico risulti rinforzato rispetto alle due strutture precedenti). Infine, la struttura più alta in energia è la bilayer invertita  $9 + 16$ , che a questa taglia perde una cospicua adesione (la faccia (100)  $4 \times 4$  non è a contatto con la superficie) e nel complesso risulta destabilizzata di ben 3.52 eV rispetto allo stato fondamentale;
- a taglia 30, una struttura a più bassa simmetria, presentante il troncamento dei corner basali ed una parziale rientranza su uno degli edge. Tale struttura risulta in competizione con la piramide perfetta  $16 + 9 + 4 + 1$ , più alta in energia di soli 0.08 eV a causa di una compensazione fra la ridotta energia metallica e l'aumentata adesione con la superficie. Al contrario di quello che si verifica a taglia 23, non possiamo certo dire che in questo caso non si possa realizzare una buona struttura senza rientranza, dal momento che 30 è proprio un numero magico della piramide quadrata. Se ne ricava quindi che intorno a questa taglia si sta realizzando la transizione strutturale verso motivi "misti" con troncamento dei corner e presenza di una parziale rientranza. La struttura  $9 + 12 + 9$ , infine, che presenta il troncamento dei vertici e la rientranza su tutti e 4 gli edge, si trova più alta in energia di 0.69 eV a causa della perdita in adesione.

Fin qui abbiamo assunto che, alle taglie considerate, i motivi pseudomorfici siano quelli a più bassa energia. A parte le evidenze sperimentali ed i risultati delle simulazioni con i potenziali atomo-atomo, abbiamo altre evidenze a supporto che cluster di palladio sulla superficie regolare dell'MgO siano effettivamente pseudomorfici con epitassia (100). Abbiamo infatti condotto un'analisi dettagliata delle possibili strutture appartenenti ad altri motivi strutturali che potrebbero essere in competizione con i motivi fcc; questa analisi è stata condotta alle taglie 13 e 30: 13 perché rappresenta la taglia più piccola considerata, e 30 perché risulta la taglia, secondo noi, prossima alla transizione strutturale che vede la comparsa della rientranza. In entrambi i casi, i risultati DFT hanno confermato la stabilità dei motivi fcc pseudomorfici, mettendo in evidenza che la differenza di energia con altri motivi strutturali aumenta al crescere delle dimensioni del cluster metallico. Più in dettaglio, le strutture considerate sono mostrate in Figura (3.7); tali strutture sono state ricavate da calcoli di ottimizzazione globale con riconoscimento strutturale condotte utilizzando il potenziale metallo/superficie ricavato da Mottet. Le osservazioni che possiamo fare sono le seguenti:

- **taglia 13:** la struttura maggiormente competitiva risulta la (a1), data da un icosaedro che poggia sulla superficie con una corona di cinque atomi; l'atomo centrale dell'icosaedro si abbassa per interagire anch'esso con la superficie; il tredicesimo atomo si pone vicino al frammento in modo da interagire con uno ione ossigeno: questa struttura si trova solo 0.20 eV al di sopra dello stato

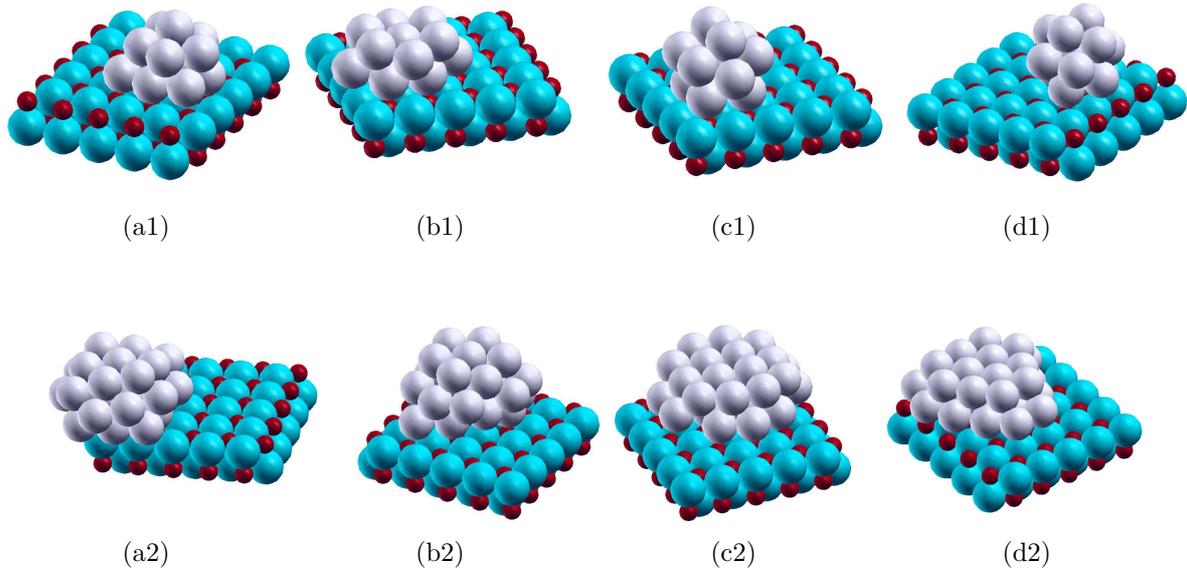


Figura 3.7: motivi alternativi ad fcc pseudomorfici a taglie 13 (prima riga) e 30 (seconda riga)

fondamentale  $9 + 4$ , e questo grazie al rinforzato legame metallico ed al fatto che la struttura interagisca con 7 atomi (anche se non pseudomorfici). Le strutture (b1) e (c1) sono invece basate su un motivo decaedrico: in (c1) il decaedro è completo ed appoggia al supporto attraverso una faccetta  $2 \times 2$  di 4 atomi; la scarsa adesione fa sì che questa struttura si trovi  $0.92 \text{ eV}$  al di sopra dello stato fondamentale; nella struttura (b1), che invece si trova  $0.41 \text{ eV}$  sopra la  $9 + 4$ , sia il legame metallico che l'adesione sono migliorati prendendo i due atomi apicali del decaedro ed assorbendoli sulla superficie lateralmente in maniera simmetrica. Da notare che la struttura (b1) è stata proposta come migliore del cluster  $\text{Pd}_{13}$  in fase gassosa. Infine, nella struttura (d1), il cluster ha la forma di un icosaedro ed interagisce con la superficie appoggiandosi con una faccia triangolare: poichè la faccetta non è in registro con la superficie, gli atomi che possono interagire con ioni ossigeno sono solo due, ed infatti questa struttura si trova ben  $1.71 \text{ eV}$  sopra lo stato fondamentale.

- **taglia 30:** le strutture (a2) e (c2) sono caratterizzate da un'epitassia (100) ed aderiscono al supporto attraverso una faccia (100)  $3 \times 3$  di 9 atomi; la crescita presenta però stacking fault hcp ed il risultato è che esse si trovano più in alto in energia rispetto allo stato fondamentale di  $0.48 \text{ eV}$  ed  $1.29 \text{ eV}$ , rispettivamente; la destabilizzazione di (c2) rispetto ad (a2) è dovuta ad un indebolimento del legame metallico. Al di sopra dello stato fondamentale di  $0.80 \text{ eV}$  si trova poi la struttura (b2), caratterizzata da un'epitassia (111) - notevolmente distorta verso la (100) - ed una crescita disordinata, al punto di presentare regioni non-cristalline con assi quinari di simmetria. Infine, la struttura (d2) consiste in una bilayer con epitassia (111) e crescita fcc; nonostante il gran numero di atomi a contatto con il supporto, ben 18, il fatto che non ci sia pseudomorficità, unito all'indebolimento del legame metallico, fa sì che questa struttura si trovi  $1.83 \text{ eV}$  al di sopra dello stato fondamentale.

### 3.4 Proprietà strutturali statiche dei cluster metallici assorbiti sul difetto $F_s$

Un possibile candidato come centro di nucleazione sulle terrazze regolari è dato dalla singola vacanza di ossigeno: questo difetto è indicato come  $F_s$  e corrisponde all'estrazione dallo strato superficiale di un atomo di ossigeno neutro con conseguente creazione di una cavità; i due elettroni che costituiscono la carica negativa dello ione ossigeno restano intrappolati e ben localizzati nella cavità grazie all'effetto della stabilizzazione dovuta al potenziale di Madelung del solido cristallino. Nonostante questo effetto di localizzazione, i due elettroni risultano comunque destabilizzati in energia rispetto a quando è presente l'atomo di ossigeno, e perciò la loro energia aumenta venendosi a trovare nel mezzo del gap del solido a circa 2.74 eV dal livello LUMO (a livello DFT-BP). L'eccitazione di uno di questi elettroni al livello LUMO cade perciò nel range della luce visibile, e da qui l'origine del nome *centro di colore* per questo difetto ed il simbolo  $F_s$  usato per indicarlo: il pedice  $s$  sta ad indicare il fatto che il difetto è superficiale, mentre la  $F$  deriva dal tedesco *farbig*, parola che significa appunto colore. Nel caso in cui uno dei due elettroni, oppure entrambi, vengano rimossi dalla cavità, si ha la formazione dei difetti  $F_s^+$  e  $F_s^{2+}$  rispettivamente; in maniera analoga, esistono anche difetti cationici, derivati dall'estrazione di un atomo neutro di magnesio (difetto  $V_s$ ) e di una successiva riduzione mediante uno o due elettroni (difetti  $V_s^+$  e  $V_s^{2+}$  rispettivamente). Tornando ai difetti anionici, ed in particolare al difetto  $F_s$  (l'unico difetto, fra quelli appena citati, considerati in questo lavoro di tesi), si ha che, a seguito della rimozione dell'atomo di ossigeno, il rilassamento del reticolo di MgO attorno alla cavità è molto piccolo: dal punto di vista strutturale, i 5 ioni magnesio primi vicini del difetto rilassano in modo da allargare la cavità mediante spostamenti dell'ordine di 0.03-0.05 Å, mentre il rilassamento degli altri atomi è addirittura inferiore; questo rilassamento strutturale è accompagnato da un abbassamento dell'energia totale del sistema dell'ordine di 0.1 eV. L'allargamento della cavità tende a destabilizzare leggermente i due elettroni nella vacanza attraverso un aumento dell'energia del loro livello energetico di 0.1 eV (la distanza dal LUMO decresce da 2.74 eV a 2.64 eV).

Le stime quantitative riportate sono prese da risultati presenti in letteratura [64], in cui le singole vacanze (ed in particolare i difetti anionici) sono stati studiati profusamente; calcoli diretti da noi eseguiti sul difetto  $F_s$  hanno riprodotto i suddetti risultati a meno di differenze quantitative dovute all'utilizzo di altri funzionali (il PW91 ed il PBE invece che il BP) e all'utilizzo di modelli leggermente diversi (differenze nella dimensione del *cluster* di MgO e nel set delle funzioni di base, nel caso di modello a *cluster*, o adozione di un modello periodico, piuttosto che un altro).

#### 3.4.1 Considerazioni generali

*Per un approfondimento dei risultati esposti nella presente sezione si faccia riferimento agli articoli V [119] e VI [120], allegati al presente lavoro di tesi.*

La presenza del difetto  $F_s$  cambia in maniera notevole le caratteristiche dell'assorbimento di atomi metallici sulla superficie (100) di MgO; tali modifiche si possono riassumere nei seguenti tre punti:

1. aumento dell'energia di adesione
2. invarianza rotazionale
3. doppia frustrazione

Per quanto riguarda il primo punto, anche per atomi che interagiscono debolmente con la superficie regolare (come gli atomi dei metalli coinage), la presenza di un difetto  $F_s$  aumenta notevolmente l'energia

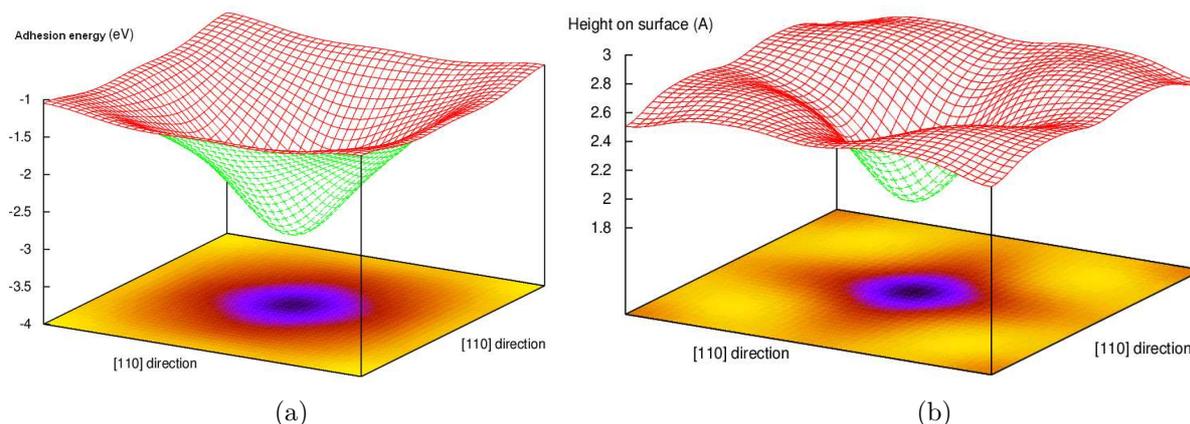


Figura 3.8: topografia della superficie (100) dell'MgO contenente un difetto  $F_s$  studiata mediante assorbimento di un atomo isolato di oro; (a) andamento dell'energia di adesione, (b) andamento della distanza di equilibrio

di interazione, fino a 1.6 eV (nel caso dell'argento) o 3.04 eV (nel caso dell'oro): ciò fa sì che questo difetto sia in grado di agire da centro di intrappolamento per atomi e piccoli cluster che diffondono sulla superficie regolare; mediante la cattura di ulteriori unità, il difetto funziona da centro di nucleazione per la crescita di aggregati metallici sempre più grandi.

L'aumento dell'energia di interazione con la vacanza può essere razionalizzato in termini di due effetti concorrenti: in primo luogo, la riduzione della repulsione elettronica determinata dall'assenza dell'atomo di ossigeno; in secondo luogo, il fatto che gli elettroni confinati nella buca sono meno legati dal potenziale cristallino e quindi si dimostrano maggiormente polarizzabili e disponibili a formare legame chimico con l'atomo metallico. La diminuzione della repulsione, in particolare, determina una notevole riduzione della distanza di equilibrio dell'atomo metallico dalla superficie.

La peculiarità dell'interazione del metallo con il difetto  $F_s$ , però, non riguarda soltanto l'assorbimento *on-top* al difetto, ma anche l'intera topografia dell'adesione in un intorno della vacanza che si estende fino a distanze di 4-6 Å. Ciò può essere verificato in maniera abbastanza suggestiva dai risultati riportati in Figura (3.8): in maniera analoga a quanto fatto per ricavare la topografia della superficie regolare, riportata in Figura (3.3), anche in questo caso è stato eseguito un calcolo dell'energia di adesione e della distanza di equilibrio dalla superficie su un certo numero di siti in un intorno del difetto, utilizzando un atomo di oro come specie *sonda*. L'utilizzo di un atomo metallico diverso non determina cambiamenti qualitativi, ma solo quantitativi (come è stato verificato direttamente utilizzando, al posto dell'atomo di oro, un atomo di argento).

Come si può osservare dalla figura, la presenza del difetto produce un grande bacino di attrazione a simmetria approssimativamente cilindrica intorno alla vacanza. Si noti anche che l'energia di adesione di un atomo di oro su uno dei quattro atomi di magnesio primi vicini assume un valore di 1.62 eV (da confrontarsi con il valore di 0.5 eV proprio dell'interazione dell'atomo di oro con un sito di magnesio della superficie regolare). Inoltre, mentre *on-top* al difetto l'aumento dell'energia di adesione si accompagna ad una notevole diminuzione della distanza di equilibrio (da 2.3 Å circa a 1.8 Å circa), ciò non si verifica in corrispondenza dei siti vicini, sui quali l'aumento dell'energia di adesione corrisponde anche ad un aumento della distanza di equilibrio.

La sostanziale simmetria cilindrica dell'energia di adesione attorno al difetto, a causa della quale possiamo dire che questi siti perdono in certa misura la loro identità chimica, si verifica non solo in corrispondenza dell'assorbimento del singolo atomo, ma anche per piccoli cluster, ed implica una *invarianza rotazionale* grazie alla quale i cluster possono ruotare attorno ad un asse perpendicolare alla superficie facendo perno

sull'atomo metallico fisso assorbito direttamente *on-top* al difetto.

Infine, la forte variazione della distanza di equilibrio dalla superficie in un intorno del difetto  $F_s$  implica che la crescita degli aggregati metallici è frustrata non solo *orizzontalmente* rispetto alla superficie (a causa del mismatch fra costante reticolare del supporto e parametro reticolare del metallo), ma anche *verticalmente* a causa della sensibile differenza nell'altezza di equilibrio dell'atomo che interagisce direttamente con il difetto rispetto a quella degli atomi assorbiti sui siti vicini. Tale peculiarità è stata da noi denominata *doppia frustrazione*. Per un approfondimento delle ragioni che determinano questo comportamento si faccia riferimento all'articolo allegato VI [120].

Questi concetti di carattere generale riguardanti la vacanza  $F_s$  saranno ora verificati ed utilizzati nell'analisi dell'assorbimento di piccoli cluster puri e bimetallici cresciuti attorno al difetto. Per ogni struttura considerata, di norma verranno riportati i seguenti quattro valori di energia:

- **energia di adesione ( $E_{adh}$ )**, calcolata sottraendo l'energia della superficie di ossido e del cluster metallico (entrambi congelati nella loro configurazione interagente) dal valore dell'energia totale del sistema
- **energia del cluster metallico ( $E_{met}$ )**, calcolata sottraendo l'energia degli atomi costituenti dall'energia totale del cluster metallico, congelato nella sua configurazione interagente con la superficie
- **energia di distorsione del cluster metallico ( $E_{dist}$ )**, che corrisponde alla differenza fra l'energia del cluster metallico nella sua configurazione interagente con la superficie, e l'energia del cluster nella configurazione di minima energia in fase gassosa
- **energia totale di interazione ( $E_{bnd}$ )**, calcolata come somma dell'energia di adesione ( $E_{adh}$ ) e dell'energia del cluster metallico ( $E_{met}$ ):  $E_{bnd} = E_{adh} + E_{met}$

Si noti che, nelle sezioni successive, a meno di un'esplicita indicazione contraria, il reticolo di MgO attorno al difetto isolato è stato congelato con gli atomi di magnesio ed ossigeno mantenuti fissi nelle posizioni reticolari caratterizzanti la superficie regolare: la sola differenza fra la struttura della superficie regolare e quella del difetto  $F_s$  è la presenza o meno di un atomo di ossigeno. Inoltre, come nel caso dei calcoli eseguiti sulla superficie regolare, la costante reticolare dell'ossido è stata scelta pari al suo valore sperimentale (distanza magnesio-ossigeno lungo [100] pari a 2.104 Å). La scelta di non far rilassare il reticolo attorno alla vacanza è una approssimazione abbastanza buona nel caso di difetto isolato, viste le piccole variazioni che si determinano sia a livello strutturale che a livello energetico in seguito al rilassamento. Nel caso di crescita di cluster metallici, riteniamo che questa ipotesi di lavoro sia ancora valida dal momento che: (i) in alcuni casi abbiamo verificato che il rilassamento del reticolo non introduce cambiamenti qualitativi; (ii) nel caso in cui le differenze introdotte dal rilassamento del reticolo siano invece apprezzabili, non è ancora chiaro se queste siano dovute ad un reale effetto fisico oppure alla sottostima della rigidità del reticolo di MgO conseguente all'utilizzo di un modello DFT che utilizzi funzionali GGA.

Il protocollo che è stato utilizzato nella derivazione dei risultati esposti nelle prossime sezioni si basa sul metodo *Density Functional-Global Optimization* (DF-GO). Per ogni cluster di data composizione e nuclearità, è stata generata una struttura random di partenza, la quale è stata sottoposta ad un run di Global Optimization attraverso l'algoritmo Basin Hopping (BH) con un valore di  $K_B T$  scelto pari a 0.5 eV: il calcolo delle energie, delle forze e la procedura di minimizzazione locale sono stati eseguiti mediante applicazione del metodo DFT/GGA. Ogni simulazione sarà quindi descritta dal numero di run di BH condotti, dalla loro lunghezza (in termini di passi Monte Carlo) e dalle caratteristiche tecniche di implementazione del metodo DFT. Per quanto riguarda queste ultime, i calcoli DFT sono stati di norma condotti utilizzando il software NWChem con un set di base di funzioni gaussiane di qualità doppio- $\zeta$  (DZ) per la fase di ottimizzazione strutturale e con un set di base di funzioni gaussiane di qualità triplo- $\zeta$

più funzioni di polarizzazione (TZ+P) per un calcolo finale di singolo punto sulla geometria ottimizzata con il set di base più piccolo. L'energia derivata dal calcolo di singolo punto è stata utilizzata quale parametro di *fitness* nell'algoritmo Metropolis. Infine, le strutture più basse in energia sono state localmente riottimizzate con il software PWscf al fine di rilevare variazioni qualitative e quantitative delle configurazioni ottenute. Nelle tabelle, saranno perciò talvolta riportati i valori delle energie ottenute con entrambi gli approcci. I dettagli computazionali riguardanti i calcoli ad onde piane sono gli stessi riportati nella sezione 3.3. Per quanto riguarda la dimensione della cella di MgO utilizzata nell'approccio con il modello a *cluster*, è stata scelta una cella composta da due layer, ognuno contenente 18 atomi di magnesio ed ossigeno (12 atomi di magnesio e 6 di ossigeno nel primo layer e viceversa nel secondo layer), dove, ovviamente un atomo di ossigeno del primo layer è stato rimosso per creare il difetto. In taluni casi, soprattutto nel caso di aggregati metallici più grandi, sono state eseguite prove anche con una cella composta da due layer ma con 25 atomi di magnesio ed ossigeno per layer (16 atomi di magnesio e 9 di ossigeno nel primo layer). Il vantaggio della prima cella è dato dalle sue ridotte dimensioni, mentre la seconda cella, essendo simmetrica rispetto al difetto, è garanzia di una maggiore affidabilità. Dai calcoli eseguiti, i risultati ottenuti con la cella più grande sono stati accuratamente riprodotti anche impiegando la cella più piccola. Per la descrizione dei due elettroni intrappolati nel difetto, infine, è stata impiegata una base ausiliaria di funzioni gaussiane centrate nel difetto e comprendenti funzioni *s*, *p* e *d*, contratte in modo da dare un set di qualità doppio- $\zeta$  per il run di ottimizzazione o triplo- $\zeta$  per il calcolo di singolo punto post-ottimizzazione.

### 3.4.2 Cluster $\text{Ag}_N$ ( $N=1-10$ ) assorbiti sul difetto

*I risultati di questa sezione sono oggetto di un articolo inviato alla rivista Chemistry: A European Journal. Per un approfondimento della presente trattazione, si faccia riferimento al pre-print allegato come articolo VII [121] al presente lavoro di tesi.*

In questa sezione viene descritto l'assorbimento di cluster di argento sul difetto  $F_s$ : le nuclearità considerate sono dal singolo atomo al tetramero, ed i cluster  $\text{Ag}_6$ ,  $\text{Ag}_8$  e  $\text{Ag}_{10}$ ; non sono considerate quindi le nuclearità 5, 7 e 9, tenendo conto del fatto che, essendo questi cluster costituiti da un numero dispari di atomi, essi sono caratterizzati, sia in fase gassosa che quando assorbiti sulla superficie, da un guscio elettronico aperto a riempimento parziale e perciò risultano meno stabili delle nuclearità costituite da un numero pari di atomi. I risultati riportati sono ottenuti dal calcolo PWscf che utilizza il funzionale di scambio-correlazione PBE.

Il singolo atomo di argento si assorbe sul difetto  $F_s$ , determinando una topografia analoga a quella mostrata in Figura (3.8). I valori numerici dell'energia di adesione e della distanza di equilibrio di alcuni siti selezionati sono riportati in Tabella (3.3). Lo stato di spin del sistema è chiaramente quello corrispondente ad uno stato di doppietto.

Il secondo atomo di argento si assorbe sul primo in modo tale che l'asse del dimero risulta perpendicolare alla superficie. In maniera analoga a quanto succede sulla superficie regolare, anche questa configurazione è stabilizzata dall'effetto *metal-on-top* e l'energia di adesione totale risulta maggiore di quella del singolo atomo legato al difetto. I dati energetici di questa configurazione sono riportati in Tabella 3.4, mentre una rappresentazione della struttura è mostrata in Figura (3.9a). Lo stato di spin della configurazione corrisponde ad uno stato di singoletto.

L'aggiunta di un terzo atomo porta alla formazione del trimero, il quale si dispone con il piano della molecola perpendicolare rispetto alla superficie con uno dei vertici ancorato al difetto. Quando il piano del cluster si trova orientato lungo la direzione [100], si ottiene una configurazione a simmetria  $C_{2v}$ , vedi

Sito	$E_{adh}$ (eV)	dist. equ. ( $\text{\AA}$ )
$F_s$	1.64	2.02
O (terrace)	0.42	2.44
$Mg_1$	0.74	2.78
Mg (terrace)	0.22	2.90
$O_1$	0.58	2.63
$Mg_2$	0.37	2.98
$O_2$	0.47	2.54

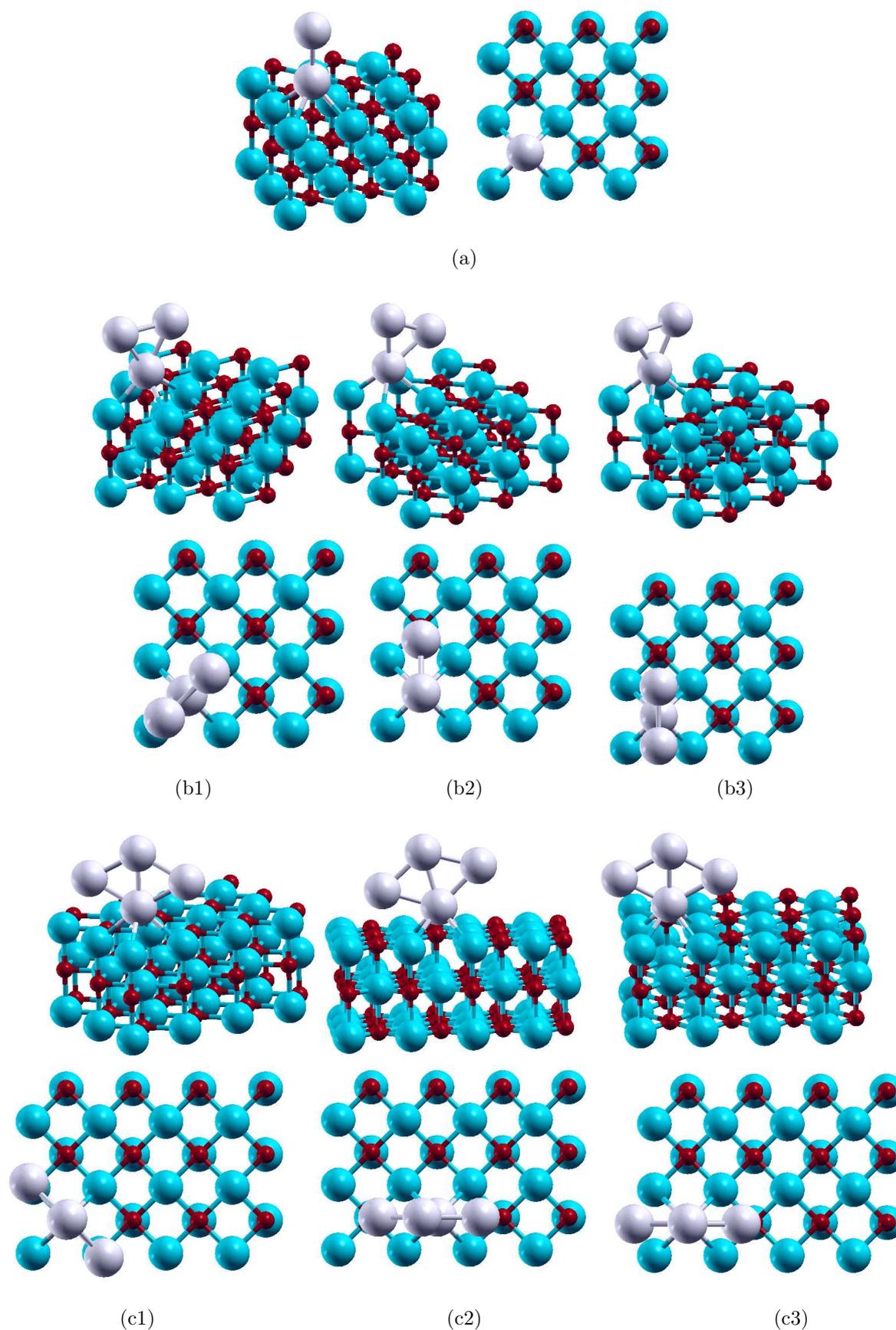
Tabella 3.3: valori dell'energia di adesione relativi all'assorbimento dell'atomo di argento nei dintorni del difetto  $F_s$ ; per confronto, sono riportati anche il valore dell'adesione e l'altezza di equilibrio al di sopra del sito dell'ossigeno e del sito del magnesio su superficie regolare. I siti  $Mg_1$  ed  $O_1$  sono i primi vicini del difetto rispettivamente lungo le direzioni [100] ed [110]; i siti  $O_2$  ed  $Mg_2$  sono i secondi vicini rispettivamente lungo le direzioni [100] ed [110]

Figura (3.9b1); una rotazione di 45 gradi porta il piano del trimero lungo la direzione [110] ed il cluster si piega leggermente appoggiando uno degli atomi on-top ad un ossigeno primo vicino della vacanza, vedi Figura (3.9b2); la differenza fra le due configurazioni è comunque di soli 0.03 eV. La configurazione (b2) può trasformarsi in un'altra configurazione (b2) passando attraverso il punto di sella (b3), in cui la struttura è nuovamente a simmetria  $C_{2v}$  ed il piano della molecola ancora orientato lungo la direzione [110]: questo punto di sella è solo 0.02 eV più in alto in energia della configurazione (b2) e quindi 0.05 eV più in alto della configurazione (b1). Queste piccole differenze di energia confermano l'invarianza rotazionale del trimero intorno ad un asse perpendicolare alla superficie facente perno sull'atomo ancorato alla vacanza. I dati energetici dettagliati delle tre configurazioni descritte sono anch'essi riportati in Tabella 3.4. Si noti che lo stato di spin delle tre configurazioni corrisponde ad uno stato di doppietto e che le energie di distorsione rispetto alla struttura ottimizzata in fase gassosa sono di pochi centesimi di eV.

Il caso del tetramero non presenta grandi novità: il cluster si assorbe in configurazione rombica (che corrisponde alla configurazione di minima energia anche in fase gassosa) in cui uno dei due vertici a coordinazione maggiore si ancora al difetto. Anche in questo caso il cluster riesce ad aderire con minime distorsioni della struttura rispetto allo stato fondamentale in fase gassosa e lo spin corrisponde sempre ad uno stato di singoletto. L'ordinamento energetico delle diverse strutture è del tutto analogo a quello delle strutture del trimero: nella configurazione di minima energia, riportata in Figura (3.9c1), il cluster si dispone con il piano della molecola lungo la direzione [100] e con una simmetria di assorbimento  $C_{2v}$ ; la rotazione di 45 gradi porta il piano del tetramero lungo la direzione [110], in cui il cluster preferisce appoggiarsi con uno dei vertici a coordinazione minore ad un ossigeno della superficie (primo vicino della vacanza), vedi Figura (3.9c2); la transizione fra due configurazioni speculari (c2) passa attraverso il punto di sella dato dalla configurazione (c3), anch'essa a simmetria  $C_{2v}$ . Le differenze fra le energie totali delle tre configurazioni descritte sono ancora più piccole di quelle del trimero a riprova che anche questa nuclearità gode di invarianza rotazionale attorno alla vacanza purché un atomo di argento resti sempre ancorato ad essa. I dati energetici dettagliati delle tre configurazioni descritte sono anch'essi riportati in Tabella 3.4.

Fino a nuclearità quattro, dato il numero molto limitato di possibili configurazioni, la ricerca del minimo globale non è stata condotta attraverso un algoritmo DF-GO ma a partire da configurazioni opportunamente scelte eseguendo un'ottimizzazione locale. Per nuclearità superiori, sono invece stati eseguiti tre run di DF-BH, ciascuno comprendente 10-15 passi Monte Carlo nel caso del cluster  $Ag_6$ , e cinque run di DF-BH, ciascuno comprendente 15 passi Monte Carlo nel caso dei cluster  $Ag_8$  e  $Ag_{10}$ .

I risultati riguardanti i minimi selezionati di  $Ag_6$  sono riportati in Tabella 3.5 mentre le strutture sono mostrate in Figura 3.11. In Figura 3.10, invece, sono riportate tre configurazioni del cluster  $Ag_6$  in fase

Figura 3.9: configurazioni del dimero, del trimero e del tetramero di argento assorbiti sul difetto  $F_s$

	Configurazione	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
Ag <sub>2</sub>	(a)	1.79	1.72	0.01	3.51
	(b1)	2.23	2.57	0.03	4.80
Ag <sub>3</sub>	(b2)	2.18	2.59	0.01	4.77
	(b3)	2.15	2.60	0.00	4.75
Ag <sub>4</sub>	(c1)	2.46	4.55	0.02	7.01
	(c2)	2.48	4.52	0.05	7.00
	(c3)	2.43	4.55	0.02	6.98

Tabella 3.4: valori dell'energia di adesione relativi al dimero, al trimero ed al tetramero di argento assorbiti sul difetto  $F_s$

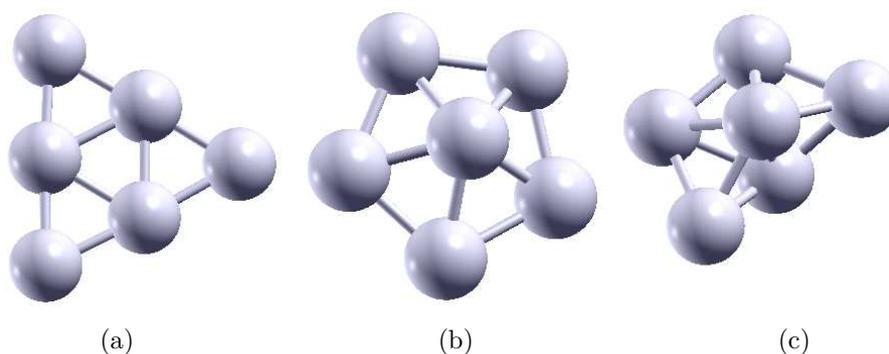


Figura 3.10: configurazioni del cluster Ag<sub>6</sub> in fase gassosa: (a) struttura planare - energia coesiva 8.50 eV; (b) piramide pentagonale - energia coesiva 8.30 eV; (c) bipiramide pentagonale privata di un atomo equatoriale - energia coesiva 7.86 eV

gassosa. Lo stato fondamentale del cluster corrisponde alla struttura planare, struttura (a), ed energia coesiva di 8.50 eV; la piramide pentagonale, struttura (b), si trova circa 0.2 eV più in alto dello stato fondamentale (energia coesiva di 8.30 eV circa), mentre la bipiramide pentagonale privata di un atomo equatoriale, struttura (c), si trova più in alto in energia dello stato fondamentale di circa 0.6 eV (energia coesiva di 7.86 eV). Tutte queste strutture corrispondono a stati di spin di singoletto. A questa nuclearità, la struttura planare risulta particolarmente stabile poiché 6 corrisponde ad un numero magico del modello jellium bidimensionale di forma triangolare [122]; la stabilità è confermata dal notevole gap a livello di Fermi, ben 2.15 eV.

Per quanto riguarda l'assorbimento sulla superficie difettata, le configurazioni da (b) fino a (d) corrispondono alla famiglia strutturale dello stato fondamentale del cluster assorbito: la bipiramide pentagonale priva di un atomo equatoriale che aderisce al difetto con uno dei vertici a coordinazione minore (uno dei due vertici delle piramidi). Come si vede dalla figura e si nota dai risultati in tabella, queste tre configurazioni corrispondono a piccole rotazioni del cluster facenti perno intorno all'atomo ancorato al difetto; il fatto che esse presentino fra loro differenze di energia di pochi centesimi di eV è la riprova della validità dell'invarianza rotazionale attorno al difetto anche a questa nuclearità. Le configurazioni (a) ed (e) rappresentano invece due minimi locali derivati da una leggera distorsione della bipiramide pentagonale: le due strutture si potrebbero descrivere in termini di una piramide quadrata con la base rivolta verso l'alto, configurazione (a), o verso il basso, configurazione (e), più un atomo cresciuto tetraedricamente su una delle facce triangolari; in queste due strutture il legame metallico è migliorato, ma a discapito dell'adesione. La configurazione (f) corrisponde alla piramide pentagonale della fase gassosa; chiaramente

Configurazione	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
(a)	2.74	7.95	0.55	10.70
(b)	2.80	7.88	0.62	10.68
(c)	2.82	7.91	0.59	10.73
(d)	2.83	7.81	0.69	10.64
(e)	2.66	7.85	0.65	10.51
(f)	2.34	8.31	0.19	10.65
(g)	1.88	8.38	0.12	10.26

Tabella 3.5: valori dell'energia di adesione relativi al cluster  $Ag_6$  assorbito sul difetto  $F_s$ 

questa struttura risulta migliore dal punto di vista dell'energia metallica, ma allo stesso tempo è caratterizzata da una minore adesione: globalmente questi due termini quasi si compensano ed anche l'energia totale di questa struttura risulta solo pochi centesimi di eV al di sopra del minimo assoluto dato dalla configurazione (c). Nella configurazione (g), infine, il cluster assume una configurazione quasi-planare ed interagisce con la superficie attraverso tre atomi metallici, uno interagente con la vacanza ed altri due interagenti con due ossigeni primi vicini del difetto. Il piano del cluster risulta leggermente piegato rispetto alla superficie. Questa configurazione risulta circa 0.5 eV sopra lo stato fondamentale; nonostante la notevole stabilità del legame metallico, infatti, il contributo di adesione risulta notevolmente ridotto a confronto con tutte le altre configurazioni: ciò può essere razionalizzato sulla base della forma della topografia di assorbimento attorno al difetto, che suggerisce un migliore accomodamento delle strutture compatte.

Da queste considerazioni, si può quindi notare come la competizione fra legame metallico ed adesione, unita a fenomeni di invarianza rotazionale e doppia frustrazione, possa dare origine a strutture vicine in energia, ma appartenenti a famiglie strutturali diverse, ovvero alla *flussionalità* dei cluster assorbiti sul difetto  $F_s$ . Si noti come l'interazione con il difetto  $F_s$  abbia dato ad una prima transizione strutturale da configurazioni planari a compatte.

Nel caso del cluster  $Ag_8$ , le strutture a più bassa energia e le energie corrispondenti sono riportate rispettivamente in Figura (3.13) ed in Tabella 3.6. In Figura (3.12) sono invece riportati quattro minimi caratterizzanti la struttura del cluster in fase gassosa: in questo caso, lo stato fondamentale del cluster in fase gassosa, struttura (a), corrisponde ad una bipiramide pentagonale in cui uno degli atomi equatoriali è sostituito da un dimero con asse perpendicolare al piano basale (l'energia coesiva è circa 12.35 eV); tale struttura appartiene al gruppo di simmetria puntuale  $D_{2d}$ . La struttura (b) appartiene allo stesso motivo strutturale: la piramide pentagonale è qui completa e l'ottavo atomo è cresciuto tetraedricamente su una delle facce; l'energia coesiva di tale struttura è di 12.21 eV. La struttura (c), praticamente isoenergetica con la struttura (b), energia coesiva di 12.19 eV, è invece un motivo strutturale cristallino: un core ottaedrico di sei atomi, con due ulteriori atomi che crescono tetraedricamente su due facce opposte di una delle due piramidi quadrate che formano l'ottaedro. La struttura (d), infine, è il motivo planare e risulta caratterizzato da un'energia coesiva di 11.67 eV. Come è noto dalla letteratura, infatti, a taglia 8 la struttura planare non rappresenta più lo stato fondamentale della fase gassosa; si è verificata una transizione strutturale verso motivi compatti non-cristallini con assi quinari di simmetria.

Lo stato fondamentale del cluster assorbito sulla superficie, struttura (a), corrisponde alla struttura dello stato fondamentale della fase gassosa, come si nota dalla piccola energia di deformazione del legame metallico: in questa struttura, uno dei due atomi del dimero perpendicolare al piano equatoriale si assorbe sul difetto, mentre il secondo si dispone on-top ad un ossigeno primo vicino della vacanza; questi due atomi sono gli unici del cluster ad essere in contatto con la superficie e ciò determina la scarsa adesione

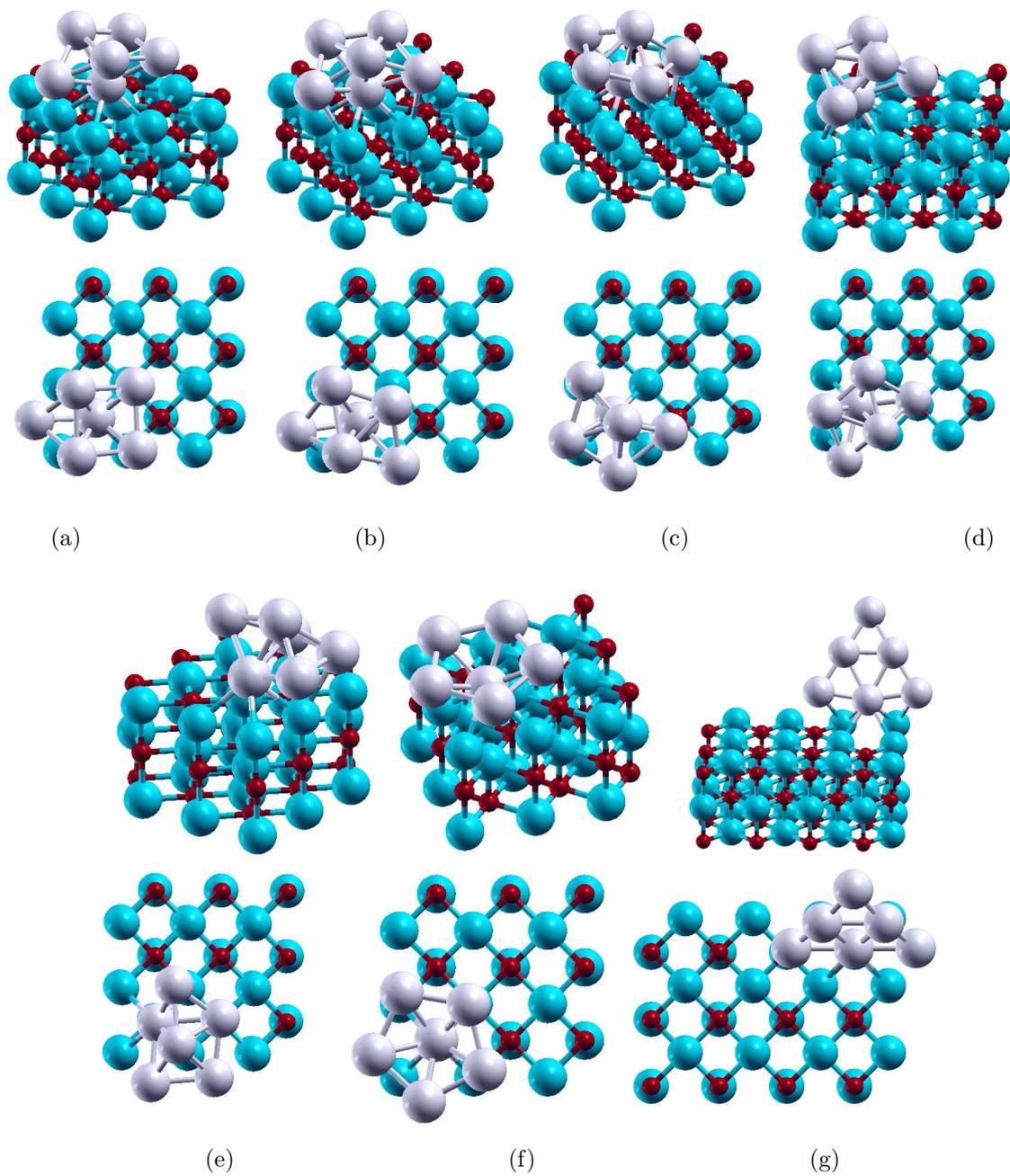


Figura 3.11: configurazioni del cluster  $\text{Ag}_6$  assorbito sul difetto  $F_s$

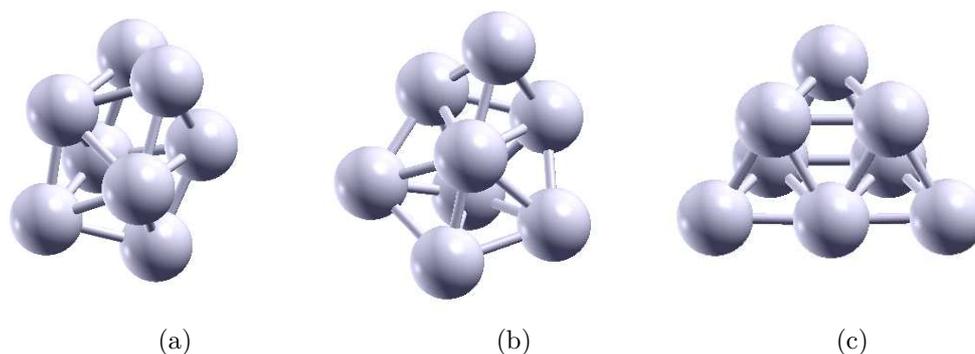
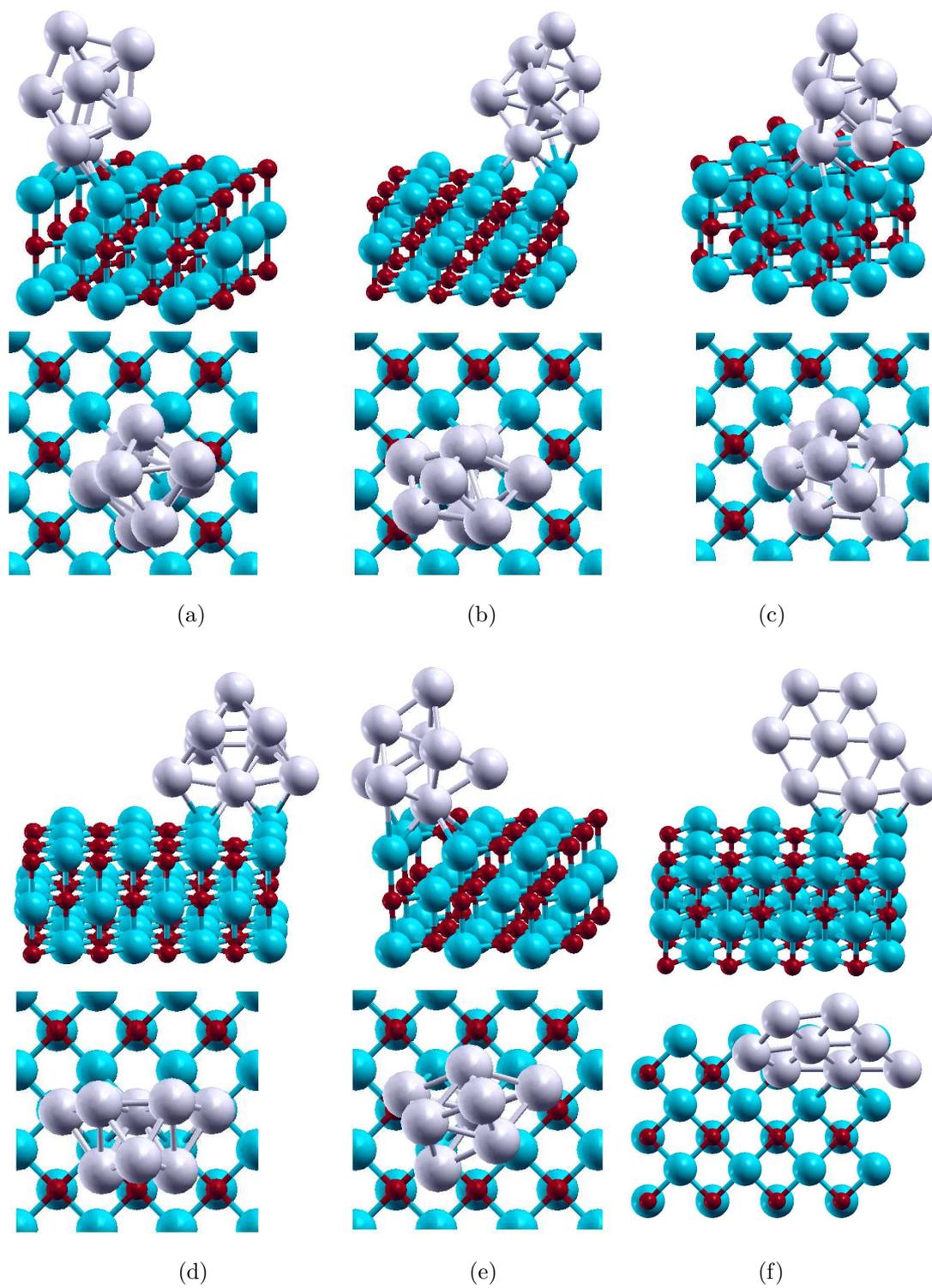


Figura 3.12: configurazioni del cluster  $Ag_8$  in fase gassosa: (a) bipiramide pentagonale in cui uno degli atomi equatoriali è stato sostituito da un dimero con asse perpendicolare al piano basale - energia coesiva 12.35 eV; (b) bipiramide pentagonale con crescita tetraedrica su una delle facce - energia coesiva 12.21 eV; (c) struttura fcc con ottaedro centrale e crescita tetraedrica su due facce opposte della stessa piramide - energia coesiva 12.19 eV

rispetto ad altre configurazioni. La configurazione (b), invece, corrisponde alla struttura (b) della fase gassosa; grazie ad una compensazione fra energia metallica ed adesione, questa configurazione risulta quasi degenera con lo stato fondamentale. Le strutture (c) e (d), poi, sono da ricondurre al motivo fcc della fase gassosa. Nella configurazione (c), la struttura è abbastanza distorta a causa della formazione di una faccetta (100) che con un vertice aderisce al difetto e con gli altri tre aderisce ad altrettanti atomi di ossigeno intorno alla vacanza (due primi vicini lungo [110] ed un secondo vicino lungo [100]); questa struttura può essere anche vista come un tetraedro di 10 atomi metallici cui mancano due atomi alla base: l'epitassia (111) caratterizzante la base del tetraedro è quindi distorta ad una epitassia (100) per aderire quasi-pseudomorficamente alla superficie (100) dell'ossido. La struttura (d) è invece meno distorta rispetto al motivo fcc della fase gassosa, ma, a causa della destabilizzazione del legame metallico in questo motivo strutturale, e a causa di una scarsa adesione con la superficie, questa struttura risulta più in alto in energia di circa 0.3 eV rispetto allo stato fondamentale. La struttura (e) può essere vista sia come una distorsione della struttura (a) della fase gassosa o come variante del motivo fcc, in cui il ricoprimento tetraedrico avviene su due faccette appartenenti a due piramidi diverse ma dalla stessa parte dell'ottaedro. Sta di fatto che questa configurazione prevede un rafforzamento del legame metallico ed un miglioramento dell'adesione, per cui a livello di energia totale, essa diviene competitiva con lo stato fondamentale allo stesso modo delle strutture (b) e (c). Nell'ultima configurazione considerata, la (f), il cluster assume la forma planare ed aderisce alla superficie tramite tre atomi (in maniera analoga alla configurazione (g) del cluster  $Ag_6$ ): rispetto alle altre configurazioni, questa ha una migliore adesione, ma, a causa del ridotto valore dell'energia metallica, globalmente essa si trova circa 0.5 eV al di sopra dello stato fondamentale. Per concludere, è da sottolineare ancora una volta che la flessibilità di questa nuclearità determina che quattro delle cinque strutture riportate in Figura (3.13), pur appartenendo a diversi motivi strutturali, siano caratterizzate da energie totali che variano in un range inferiore a 0.05 eV.

Nel caso del cluster  $Ag_{10}$ , le strutture a più bassa energia e le energie corrispondenti sono riportate rispettivamente in Figura (3.15) ed in Tabella 3.7. In Figura (3.14) sono invece riportati quattro minimi caratterizzanti la struttura del cluster in fase gassosa. Delle quattro configurazioni riportate, quella più bassa in energia e che individuiamo come minimo globale putativo è la (a), con un'energia coesiva di 15.65 eV: questa struttura è basata sul motivo della bipiramide pentagonale ed è perciò un motivo non-cristallino. Più in particolare, 9 atomi appartengono ad un frammento di icosaedro di 13 atomi,

Figura 3.13: configurazioni del cluster  $\text{Ag}_8$  assorbito sul difetto  $F_s$

Configurazione	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
(a)	2.02	12.29	0.06	14.31
(b)	2.19	12.09	0.25	14.28
(c)	2.14	12.13	0.22	14.27
(d)	2.03	11.99	0.35	14.02
(e)	2.07	12.21	0.14	14.28
(f)	2.30	11.53	0.82	13.83

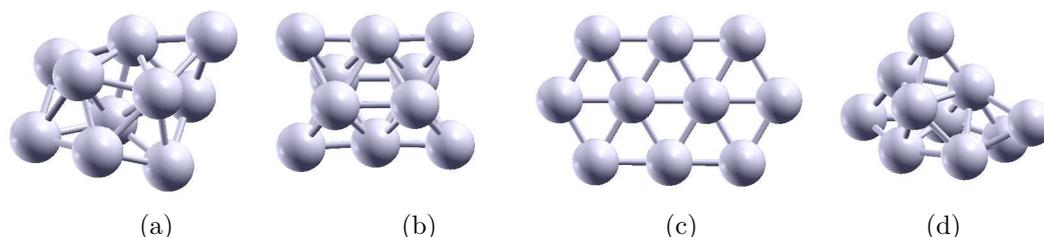
Tabella 3.6: valori dell'energia di adesione relativi al cluster  $Ag_8$  assorbito sul difetto  $F_s$ 

Figura 3.14: configurazioni del cluster  $Ag_{10}$  in fase gassosa: (a) 9 atomi appartengono ad un frammento di icosaedro 13 ed il decimo atomo è cresciuto su una delle faccette (111) - energia coesiva di 15.65 eV; (b) struttura fcc a core ottaedrico e quattro atomi laterali cresciuti tetraedricamente sulle facce in maniera simmetrica - energia coesiva di 15.30 eV; (c) struttura planare (111) - energia coesiva di 15.53 eV; (d) struttura fcc distorta - energia coesiva di 15.53 eV

mentre il decimo, esterno, è cresciuto su una delle facce (111) di tale struttura. La struttura (b), invece, caratterizzata da un'energia coesiva di 15.30 eV, appartiene ad un motivo cristallino in cui 4 atomi sono cresciuti tetraedricamente in maniera simmetrica attorno al core centrale ottaedrico. La struttura (c), energia coesiva di 15.53 eV, rappresenta il motivo planare, mentre la struttura (d), praticamente isoenergetica con la (c), può essere vista come una struttura fcc distorta. Da notare che a questa taglia, nuovamente la struttura planare è sensibilmente stabilizzata, anche se non abbastanza da rappresentare il minimo globale. Ciò è dovuto al fatto che anche la taglia 10 corrisponde ad un numero magico di un modello jellium bidimensionale.

A questa nuclearità, possiamo osservare che la struttura caratterizzante lo stato fondamentale del cluster assorbito sulla superficie non *corrisponde* alla struttura a più bassa energia della fase gassosa. Per quanto riguarda le strutture assorbite, infatti, passando da  $Ag_8$  ad  $Ag_{10}$  si osserva una *transizione strutturale* da motivi con assi quinari di simmetria (basati sul motivo della bpiramide pentagonale) a motivi fcc

Configurazione	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
(a)	2.43	15.60	0.05	18.03
(b)	2.61	15.57	0.08	18.18
(c)	2.24	15.07	0.58	17.31
(d)	2.52	15.37	0.29	17.89
(e)	2.56	15.44	0.21	18.00
(f)	2.82	15.47	0.18	18.29

Tabella 3.7: valori dell'energia di adesione relativi al cluster  $Ag_{10}$  assorbito sul difetto  $F_s$

(distorti) e la struttura (f) è caratterizzata da un'energia totale maggiore (sempre in valore assoluto) delle strutture (a) e (b). Al contrario, nella fase gassosa, la struttura (a) di Figura (3.14), costituita da un frammento di icosaedro 13 più un atomo laterale, è più stabile della struttura (d) fcc distorta di circa 0.12 eV. La struttura (f) del cluster assorbito può essere vista come un tetraedro di 10 atomi che aderisce al difetto tramite un vertice basale ed in cui un altro vertice basale si sposta su una faccia contigua alla vacanza per migliorare l'energia di adesione; come nel caso della struttura (c) del cluster  $Ag_8$ , la faccia basale (111) è distorta a faccia (100) per aderire al difetto e ai tre atomi di ossigeno più vicini alla vacanza. Strutturalmente simile è la struttura (e), che differisce dalla struttura (f) perché il tetraedro distorto e ricostruito aderisce alla vacanza tramite un edge invece che tramite un vertice; la perdita che ne consegue è quasi interamente dovuta alla diminuzione dell'energia di adesione di circa 0.3 eV. Anche la struttura (c) è di tipo fcc, ma è caratterizzata da un'energia totale molto inferiore a quella dello stato fondamentale (circa 1 eV) a causa della simultanea destabilizzazione del legame metallico e della perdita di adesione; questa struttura è analoga alla struttura (d) del cluster  $Ag_8$ . La struttura (d), poi, rappresenta il motivo strutturale planare, tipo monolayer (111), e si trova circa 0.5 eV più in alto dello stato fondamentale: strutture planari rappresentano lo stato fondamentale dei cluster di argento solo fino a nuclearità sei, da cui la destabilizzazione del legame metallico. Strutture basate sul motivo della bipiramide pentagonale, quali le strutture (a) e (b), infine, che rappresentano lo stato fondamentale in fase gassosa a questa nuclearità e che rappresentavano lo stato fondamentale delle strutture assorbite a taglia 6 ed 8, sono ora ad energia leggermente più alta del motivo fcc (0.1-0.3 eV). Siamo quindi in presenza di una transizione strutturale causata dalla presenza del difetto.

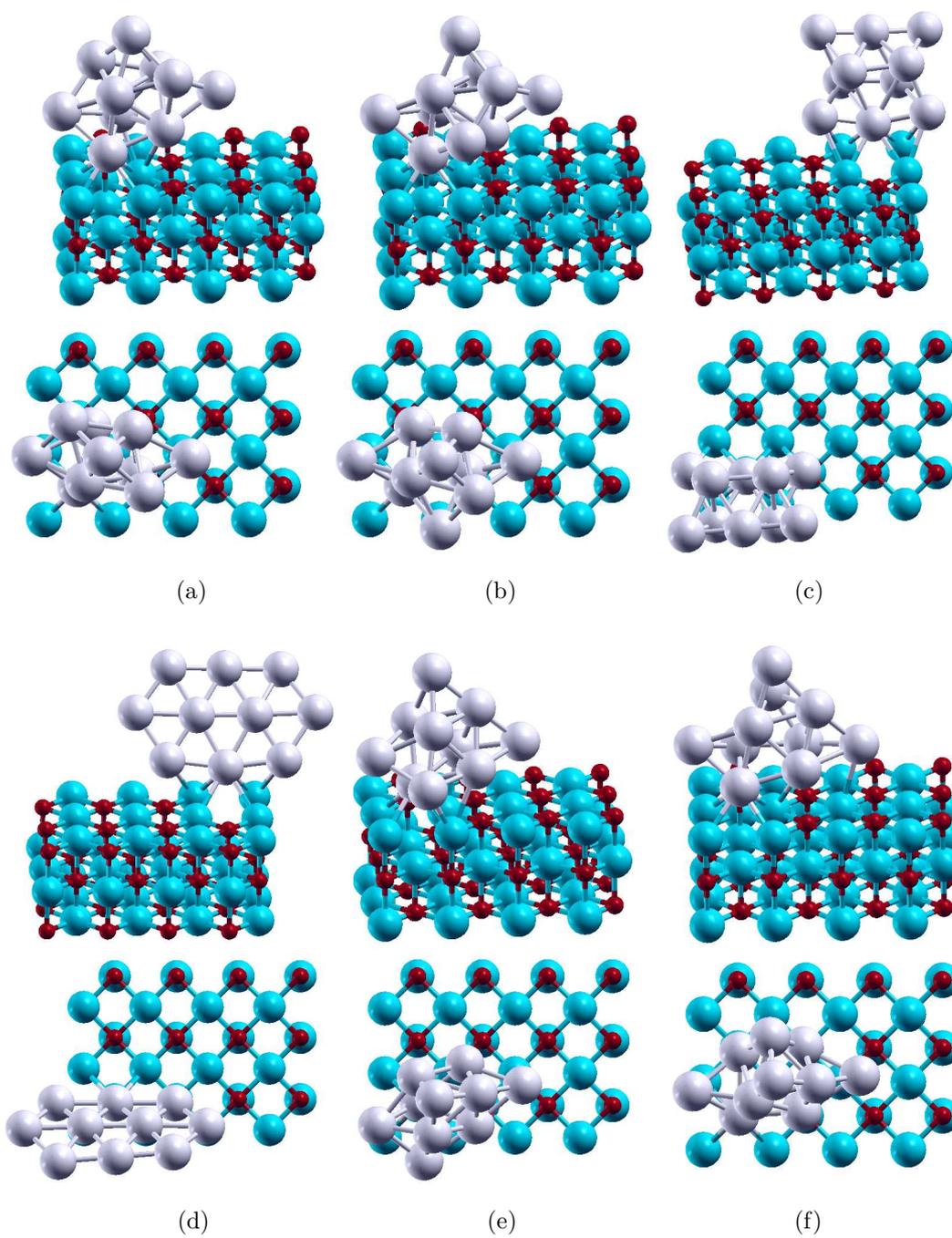
E' interessante notare quindi che la presenza del difetto  $F_s$  induce in questi piccoli cluster ben due transizioni strutturali: la prima si ha fra taglia 4 e 6, e consiste nella stabilizzazione di motivi compatti anziché planari; la seconda si ha in corrispondenza di taglia 10, e consiste nella stabilizzazione di un motivo cristallino (distorto) a discapito di strutture non-cristalline con assi quinari di simmetria. Da notare che in fase gassosa, la transizione da motivi non-cristallini a cristallini si realizza per taglie dell'ordine di  $10^4$  atomi. Una possibile spiegazione risiede nel fatto che la doppia frustrazione indotta dal difetto  $F_s$  allunga le distanze fra l'atomo metallico direttamente legato alla vacanza e gli atomi metallici circostanti: questa elongazione delle distanze metallo-metallo destabilizza le strutture non-cristalline (decaedriche ed icosaedriche) nelle quali le distanze interatomiche sono già tensionate per loro natura. Nonostante il fenomeno della notevole flussionalità, la transizione strutturale messa in luce da questa analisi può forse spiegare l'evidenza sperimentale secondo la quale le strutture dei cluster di argento prodotte da esperimenti MBE (Molecular Beam Epitaxy), anche per taglie molto piccole (altezza  $\approx 1$  nm e larghezza  $\approx 1-2$  nm) assumono struttura di ottaedri troncati.

E'interessante anche notare come la taglia 8 corrisponda ad un numero magico elettronico del modello jellium sferico: ci si aspetterebbe quindi una particolare stabilità associata a questa nuclearità, per lo meno in fase gassosa. In Figura (3.16) è riportato l'andamento dell'energia in eccesso per i cluster  $Ag_N$  ( $N=4-10$ ) sia in fase gassosa che assorbiti su superficie difettata. Ricordiamo che l'energia in eccesso è valutata facendo ricorso alla seguente espressione:

$$\Delta(N) = \frac{E_b(N) - N\epsilon_{coh}}{N^{2/3}} \quad (3.1)$$

dove, nel caso dell'argento,  $\epsilon_{coh}=2.50$  eV è il valore dell'energia coesiva a livello DF/PW, e  $E_b(N)$  rappresenta il valore dell'energia metallica dei cluster (per i cluster in fase gassosa) o l'energia totale somma dell'energia metallica e dell'adesione (per il caso dei cluster supportati).

Dalla figura risulta che già in fase gassosa  $Ag_8$  è sì stabile, ma non in maniera drammatica; si ricordi infatti che l'orbitale  $5s$  dell'argento è troppo espanso rispetto alle distanze interatomiche caratteristiche dei piccoli cluster, per cui la stabilizzazione dovuta alla chiusura di shell elettronica di jellium è contra-

Figura 3.15: configurazioni del cluster Ag<sub>10</sub> assorbito sul difetto F<sub>s</sub>

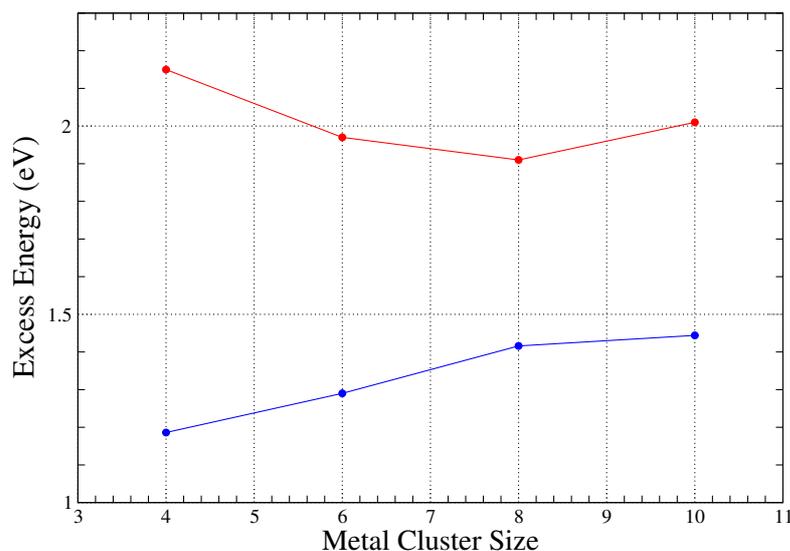


Figura 3.16: andamento dell'energia in eccesso per cluster di argento in fase gassosa (linea superiore) e per cluster di argento assorbiti sul difetto  $F_s$  (linea inferiore)

stata da un'interferenza distruttiva di lunghezza d'onda elettronica. Quando il cluster viene appoggiato sulla superficie, la situazione è ulteriormente peggiorata dal basso valore dell'energia di adesione rispetto ai cluster di taglia 6 e 10, cosicché l'energia in eccesso ha un andamento monotono in funzione della nuclearità (nell'intervallo considerato).

Per concludere l'analisi dei risultati ottenuti, consideriamo ora l'energetica dei processi in cui un cluster assorbito sul difetto  $F_s$  si dissocia in due cluster più piccoli, uno ancora assorbito sul difetto e l'altro assorbito sulla superficie regolare. Queste frammentazioni possono essere importanti per capire il meccanismo di detrapping dal difetto e quindi il processo di *Ostwald ripening* di piccoli cluster da parte di cluster più grandi osservato in esperimenti MBE a temperature sufficientemente elevate. In tabella 3.8 vengono riportate le differenze di energia che corrispondono a svariati processi di frammentazione di cluster  $Ag_N$  assorbiti sul difetto.

Un risultato di un certo interesse è che il processo a più bassa energia è rappresentato ad ogni nuclearità dalla frammentazione con distacco di un dimero: si noti inoltre che l'energia di distacco cresce in maniera quasi monotona passando da  $Ag_3$  ad  $Ag_{10}$  ed è compresa nell'intervallo circa 0.8 eV/1.6 eV. Con l'eccezione dei cluster più piccoli, quindi, sembra che questi processi possano essere attivi solo a temperature superiori a quelle ambiente.

$Ag_N$	$E_{ads}(F_s)$ (eV)	$E_{ads}(reg)$ (eV)	$E_{b1}(Ag_n)$ $Ag_1 / F_s$	$E_{b2}(Ag_n)$ $Ag_2 / F_s$	$E_{b3}(Ag_n)$ $Ag_3 / F_s$	$E_{b4}(Ag_n)$ $Ag_4 / F_s$	$E_{b6}(Ag_n)$ $Ag_6 / F_s$	$E_{b8}(Ag_n)$ $Ag_8 / F_s$
1	1.64	0.42	-	-	-	-	-	-
2	3.51	2.39	1.45	-	-	-	-	-
3	4.80	3.51	<b>0.77</b>	0.87	-	-	-	-
4	7.01	5.56	1.86	<b>1.11</b>	1.79	-	-	-
6	10.74	-	-	1.67	2.43	<b>1.34</b>	-	-
8	14.31	-	-	-	-	1.74	<b>1.18</b>	-
10	18.29	-	-	-	-	-	1.99	<b>1.59</b>

Tabella 3.8: energetica dei processi di distacco: uno dei due frammenti resta ancorato al difetto  $F_s$ , mentre il secondo frammento aderisce alla superficie regolare in prossimità del difetto; le prime due colonne riportano i valori delle energie totali del cluster assorbito su difetto e su superficie regolare (per questi ultimi lo studio arriva solo fino a nuclearità quattro); le altre colonne riportano le differenze di energia necessarie per frammentare il cluster lasciando sul difetto un aggregato di dimensioni pari alla nuclearità riportata in cima ad ogni colonna. Per ogni taglia, è evidenziato il processo a minore energia, che consiste sempre nel distacco di un dimero

### 3.4.3 Cluster $Au_N$ ( $N=1-4$ ) assorbiti sul difetto

Per un approfondimento dei risultati esposti nella presente sezione si faccia ancora riferimento all'articolo V [119].

I piccoli cluster di oro che interagiscono con il difetto  $F_s$  si comportano in maniera molto simile ai cluster di argento, a parte di alcune differenze che andiamo qui a discutere. In Tabella 3.9 ed in Figura (3.17) sono riportate le energie e le strutture considerate per i cluster fino al tetramero assorbiti sul difetto; in figura non viene riportata la struttura del dimero, in cui, in maniera analoga al dimero di argento, il secondo atomo di oro si posiziona esattamente sopra il primo in maniera che l'asse della molecola sia perpendicolare alla superficie.

Per quanto riguarda il monomero ed il dimero non ci sono differenze qualitative: l'atomo di oro si lega molto saldamente alla vacanza (con un'energia di interazione di più di 3 eV) ed il secondo atomo preferisce disporsi sopra il primo piuttosto che interagire direttamente con la superficie: l'effetto *metal-on-top* si fa sentire, dal momento che anche in questo caso, l'energia di adesione totale del dimero è maggiore di quella del singolo atomo.

Per quanto riguarda il trimero, le configurazioni (a) e (b) sono isoenergetiche, mentre la configurazione (c), che corrisponde al punto di sella fra due configurazioni (a) fra loro speculari, si trova solo 0.02 eV più in alto delle altre due, in accordo con l'invarianza rotazionale evidenziata dallo studio topografico.

Per quanto riguarda poi il tetramero, nonostante che anche in questo caso la flessibilità del cluster faccia in modo che tutte e quattro le configurazioni si trovino comprese in un range inferiore a 0.15 eV, si può evidenziare che, rispetto al caso dell'argento, le strutture sono caratterizzate da valori dell'energia di distorsione metallica più grandi: questo è dovuto al fatto che l'oro interagisce più fortemente con la superficie (sia essa difettata o regolare) e perciò alcune configurazioni risultano destabilizzate nel loro legame metallico perché tale perdita è compensata da una migliore adesione alla superficie. L'esempio lampante è offerto dal confronto fra le configurazioni (a) e (b), in cui una perdita di circa 0.3 eV del legame metallico nella configurazione (a) è esattamente riguadagnata della stessa quantità dal contributo di adesione. Le distanze di legame riportate nelle strutture di Figura (3.17) evidenziano poi chiaramente il fenomeno della *frustrazione verticale* in concomitanza all'assorbimento sul difetto: le distanze fra l'ato-

Configurazione		$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
Au <sub>1</sub>		3.07	-	-	3.07
Au <sub>2</sub>		3.55	2.31	0.02	5.86
Au <sub>3</sub>	(a)	3.95	3.57	0.02	7.52
	(b)	3.96	3.56	0.03	7.52
	(c)	3.93	3.57	0.02	7.50
Au <sub>4</sub>	(a)	4.57	5.80	0.46	10.37
	(b)	4.25	6.12	0.15	10.37
	(c)	4.04	6.20	0.06	10.24
	(d)	4.13	6.09	0.17	10.22

Tabella 3.9: valori dell'energia di adesione relativi all'atomo, al dimero, al trimero ed al tetramero di oro assorbiti sul difetto  $F_s$

Configurazione		$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
Au <sub>20</sub>	(a)	4.33	46.25	0.72	50.58
Au <sub>20</sub>	(b)	4.14	46.41	0.56	50.55

Tabella 3.10: valori dell'energia di adesione relativi al cluster Au<sub>20</sub> assorbito sul difetto  $F_s$

mo direttamente adeso alla vacanza e gli atomi adesi in posizione periferica al difetto sono notevolmente maggiori (di 0.1-0.2 Å) delle distanze fra gli atomi periferici e l'atomo più in alto del cluster; ciò si verifica a causa della notevole differenza fra l'altezza di equilibrio dell'atomo direttamente ancorato al difetto e l'altezza di equilibrio degli atomi che assorbono su siti vicini alla vacanza.

Dal momento che la flussionalità dell'assorbimento è valida fino al caso del tetramero, ci siamo chiesti se essa può essere valida anche nel caso di cluster decisamente più grandi. Per cercare di dare una risposta a questa domanda, abbiamo considerato il cluster Au<sub>20</sub> nella sua configurazione tetraedrica di minima energia della fase gassosa e abbiamo provato ad assorbire tale struttura ponendo l'atomo centrale di una delle facce (111) del cluster in corrispondenza del difetto  $F_s$ . Abbiamo considerato quindi due possibili orientazioni che si originano l'una dall'altra per effetto di una rotazione attorno ad un asse perpendicolare alla superficie e passante per il difetto. Le due strutture sono riportate in Figura (3.18) e le energie corrispondenti in Tabella 3.10. Come si vede dai risultati, l'energia totale delle due strutture è sorprendentemente simile (la differenza è di soli 0.03 eV) e, come nei cluster più piccoli, anche in questo caso le due strutture compensano la perdita di energia metallica per guadagno in termini di adesione. Questi risultati dimostrano che l'invarianza rotazionale sopravvive fino a taglie ben maggiore di quelle considerate fino ad ora: la ragione è che questo effetto dipende dalla forma della topografia e che l'influenza del difetto si estende a lungo raggio rispetto alla posizione della vacanza.

### 3.4.4 Cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>N</sub> (N=1-8) assorbiti sul difetto

*I risultati esposti (in via confidenziale) in questa sezione sono oggetto di un articolo in corso di preparazione.*

Nelle precedenti sezioni abbiamo osservato come i cluster di argento e di oro che crescono sulla vacanza di ossigeno presentino un carattere estremamente flussionale dovuto al fenomeno della doppia frustrazione e della invarianza rotazionale, e come il cluster Ag<sub>8</sub> risultasse destabilizzato da una scarsa adesione alla superficie. Ci siamo allora chiesti se l'uso di cluster non puri ma binari potesse ovviare a questi problemi

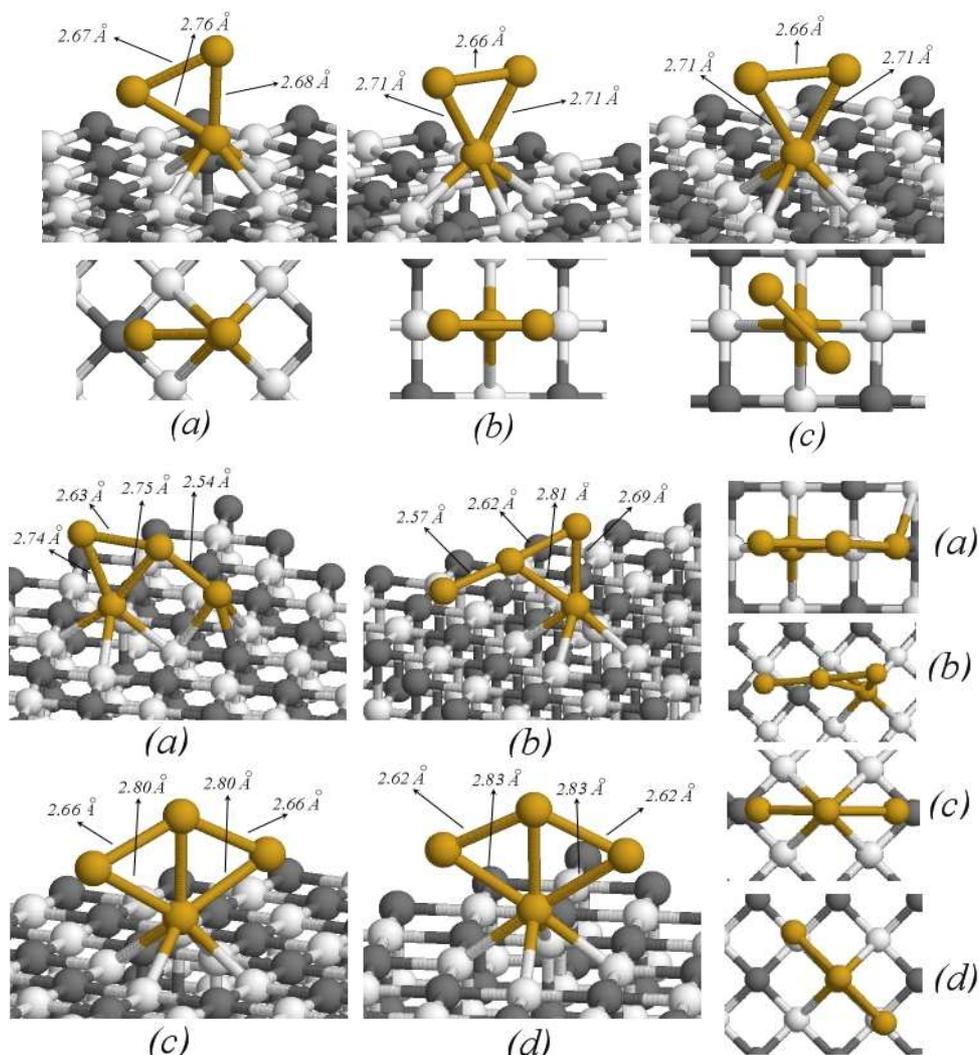


Figura 3.17: configurazioni del trimero e del tetramero di oro assorbiti sul difetto  $F_s$ .

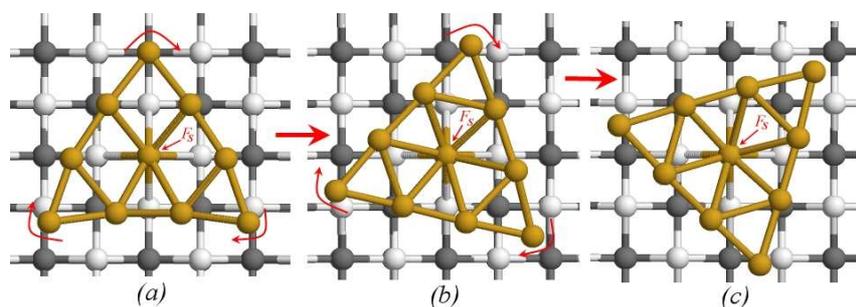


Figura 3.18: configurazioni del cluster  $Au_{20}$  assorbito sul difetto  $F_s$ : in questa immagine viene visualizzata solo la faccia del tetraedro adagiata sulla superficie. Osservando con attenzione la figura, si nota che la configurazione (b) e la configurazione (c) sono speculari l'una rispetto all'altra mediante riflessione attraverso un piano perpendicolare alla superficie lungo la direzione [100] e passante per l'atomo centrale della faccia adesa del cluster. Le due configurazioni sono perciò analoghe dal punto di vista energetico.

e dare origine a cluster di particolare stabilità assorbiti sulla superficie difettata. Si potrebbe infatti pensare ad una analogia con quanto si verifica in fase gassosa per il sistema AgCu, in cui la tendenza dell'argento a dare fasi icosaedriche (frustrate dallo strain associato con la compressione dei legami interni e la elongazione dei legami superficiali) può essere favorita sostituendo gli atomi di core con atomi di una specie diversa di minore raggio atomico, il rame. In questo caso la presenza della doppia frustrazione impone un requisito opposto, cioè un aumento della distanza di legame fra l'atomo direttamente legato alla vacanza e gli atomi esterni, nonché una maggiore interazione dell'atomo interno con la vacanza stessa. Inoltre, per avere un cluster magico dal punto di vista elettronico, il numero degli elettroni di valenza del cluster deve risultare tale da realizzare una chiusura di shell elettronica: a seconda della maggiore o della minore elettronegatività dell'atomo direttamente legato al difetto (cioè a seconda della maggiore o minore tendenza ad attirare densità elettronica su di esso), in tale conta possono entrare in gioco o meno i due elettroni confinati nella vacanza.

La nostra scelta si è orientata verso cluster metallici costituiti da un unico atomo di palladio, circondato da atomi di argento. L'atomo di palladio, infatti, soddisfa al requisito di legarsi molto fortemente al difetto  $F_s$ , con un'energia di interazione di quasi 4 eV (ben più fortemente dell'atomo di argento - energia di interazione di circa 1.6 eV). Questo atomo metallico, inoltre, quando assorbito sul difetto come singolo atomo, mantiene la configurazione elettronica  $4d^{10}5s^0$  che contraddistingue la fase gassosa, favorendo un processo di donazione di carica da parte della vacanza all'orbitale  $5s$  vuoto del metallo. La necessità di una promozione dallo stato  $4d^{10}5s^0$  allo stato  $4d^95s^1$ , con la conseguente perdita di 0.5 eV per atomo, spiega la debolezza del legame Pd-Pd nel dimero (sia in fase gassosa che assorbito sul difetto), da cui l'incapacità del difetto  $F_s$  di agire come centro di nucleazione per i cluster di palladio. Questo però ci favorisce in questo caso, perché si può pensare di saturare i siti  $F_s$  con soli atomi di palladio selettivamente. Inoltre, nella formazione dei cluster assorbiti  $Pd_1Ag_{2N}$ , cioè costituiti da un solo atomo di palladio e da un numero pari di atomi di argento, ci si può aspettare che la presenza dell'argento non muti la configurazione elettronica  $4d^{10}5s^0$  dell'atomo di palladio e che l'interazione palladio/argento avvenga principalmente mediante parziale compartecipazione di densità elettronica dagli atomi di argento all'orbitale  $s$  vuoto del palladio (a causa della maggiore elettronegatività del palladio rispetto all'argento); la relativa debolezza di questa interazione nella banda di conduzione dovrebbe allora determinare un'elongazione delle distanze palladio/argento rispetto alla somma dei raggi atomici, rispondendo alla perfezione al requisito imposto dalla doppia frustrazione.

Prima di addentrarci nello studio dei cluster  $Pd_1Ag_N$  assorbiti sul difetto  $F_s$ , è però necessario intraprendere uno studio preliminare di questi sistemi metallici in fase gassosa. In Figura (3.19) sono riportate le strutture di minima energia dei cluster  $Pd_1Ag_N$  in fase gassosa nel range  $N=1-8$  e sotto è anche riportato l'andamento della funzione  $\Delta_2$ . La ricerca delle strutture di minimo è stata effettuata mediante l'algoritmo BH-GO utilizzando il metodo DFT per il calcolo delle energie e delle forze; i calcoli sono stati eseguiti con il software NWChem adottando set di base gaussiani di qualità triplo- $\zeta$  più funzioni di polarizzazione (di tipo  $f$ ) e potenziali effettivi di core per la descrizione dei gusci interni delle due specie metalliche; i conti sono stati eseguiti spin-unrestricted adottando un procedimento di smearing gaussiano dei livelli energetici con ampiezza 0.001 a.u. (0.03 eV). per migliorare la convergenza del calcolo. Data la taglia modesta dei cluster in esame, il procedimento di Basin Hopping è stato realmente utilizzato solo nel caso dei cluster contenuti da 5 ad 8 atomi di argento; su tali nuclearità, sono stati eseguiti tre run di Global Optimization ognuno comprendente 20-30 passi Monte Carlo. Lo stato di spin dei cluster è sempre risultato di singoletto nel caso delle nuclearità dispari, caratterizzate cioè da un numero pari di atomi di argento, e di doppietto nel caso delle nuclearità pari. La presenza di un guscio solo parzialmente riempito è causa di destabilizzazione energetica delle strutture contenenti un numero dispari di atomi di argento, come si può osservare dal fatto che in corrispondenza di queste nuclearità la funzione  $\Delta_2$  presenta valori di minimo; al contrario, i massimi si trovano in corrispondenza dei cluster

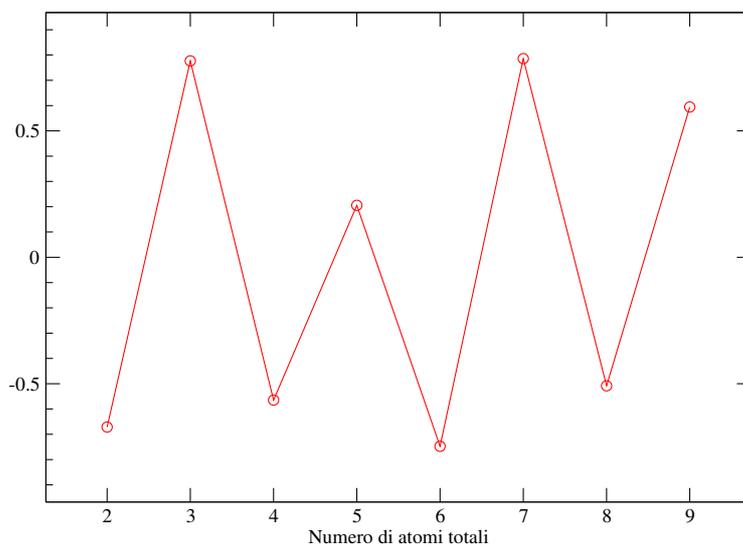
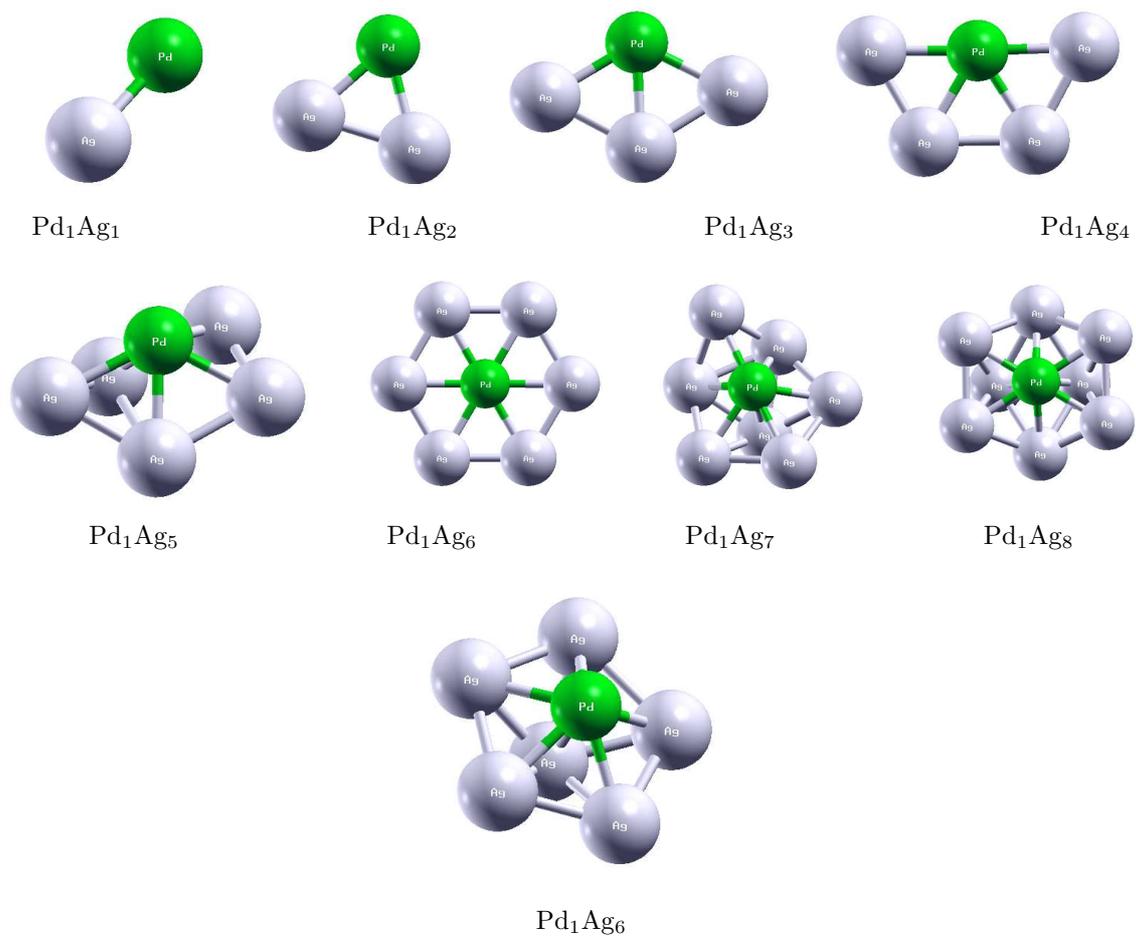


Figura 3.19: strutture di minima energia dei cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>N</sub> per N=1-8 in fase gassosa; nel grafico sottostante è riportato l'andamento della funzione  $\Delta_2$

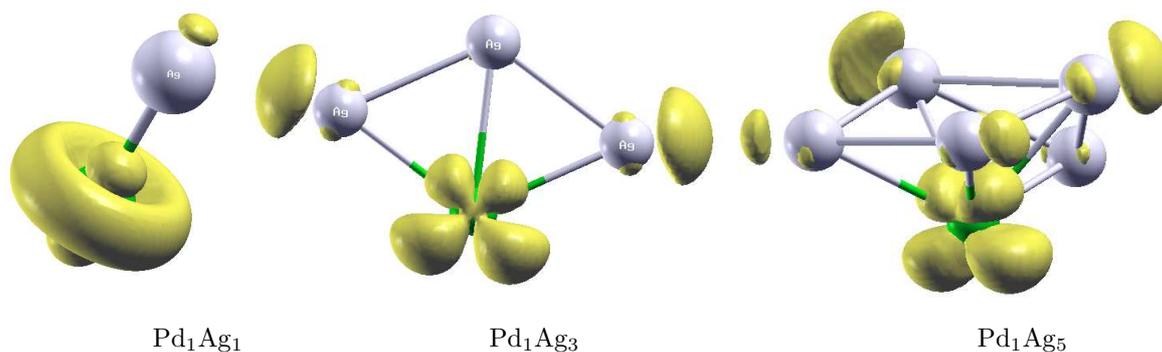


Figura 3.20: isosuperfici di densità di spin nel caso dei cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>1</sub>, Pd<sub>1</sub>Ag<sub>3</sub> e Pd<sub>1</sub>Ag<sub>5</sub>. La concentrazione di densità sull'atomo di palladio è indicazione del fatto che questo atomo è passato dallo stato  $4d^{10}5s^0$  allo stato  $4d^95s^1$

caratterizzati da un numero pari di atomi di argento: fra di essi, la struttura più stabile risulta il cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>6</sub>, escludendo il caso del cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>2</sub>, fortemente stabilizzato dall'energia coesiva del dimero di argento. La particolare *magicità* di questa struttura è confermata anche dal valore particolarmente alto della differenza di energia HOMO-LUMO (gap elettronico al livello di Fermi): nel cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>6</sub> il gap è di 1.51 eV, notevolmente maggiore del valore 0.87 eV del cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>4</sub> e 0.97 eV del cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>8</sub>. Per quanto riguarda l'analisi strutturale, vediamo che fino a nuclearità 7, praticamente tutte le strutture sono planari; nel caso del cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>5</sub>, la differenza in energia fra la struttura planare e quella mostrata in figura è circa 0.15 eV. La nuclearità 7 vede invece una *transizione* da motivi planari a motivi compatti; in particolare, poi, le nuclearità 8 e 9 a motivi icosaedrici: le due strutture corrispondono infatti a frammenti dell'icosaedro di 13 atomi, in cui l'atomo di palladio occupa la posizione centrale, in analogia al caso dei cluster AgCu (anche in questo caso le minori dimensioni del palladio rispetto all'argento stabilizzano una struttura core-shell icosaedrica con parziale rilascio dello strain dei legami metallo-metallo). Si noti che la contiguità con la transizione da strutture planari a strutture icosaedriche fa sì che il cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>6</sub> possieda un primo stato eccitato a struttura icosaedrica a soli 0.05 eV più in alto dello stato fondamentale. Tale struttura, anch'essa riportata in Figura (3.19) consiste di una bipiramide pentagonale con l'atomo di palladio che occupa uno dei due vertici; la buona stabilità di questa struttura è anche confermata dal valore della differenza HOMO-LUMO, 1.07 eV. La *magicità* del cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>6</sub> sembra però realizzare una chiusura di shell con un numero di elettroni di valenza pari a 6, e non a 8 come previsto dal modello jellium sferico; la spiegazione è che la distribuzione di carica dei cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>N</sub> è ben lungi dall'essere sferica (il cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>6</sub> è addirittura planare) e le taglie a cui si realizza la chiusura di shell sono pertanto differenti. Prima di chiudere la discussione sui cluster in fase gassosa, soffermiamoci sui cluster contenenti un numero dispari di atomi di argento e caratterizzati da un elettrone spaiato al livello di Fermi. In Figura (3.20) è riportata una isosuperficie di densità di spin, che evidenzia come essa sia prevalentemente concentrata sull'atomo di palladio: ciò significa che in questi cluster l'atomo di palladio passa dallo stato  $4d^{10}5s^0$  allo stato  $4d^95s^1$  (con perdita di circa 0.5 eV). In questo caso, il legame con l'atomo di argento si realizza mediante accoppiamento degli elettroni *s* di valenza e l'elettrone spaiato resta nell'orbitale *d* del palladio.

Passiamo quindi ora alla discussione di come questi cluster si assorbono sulla superficie difettata: in Figura (3.21) sono riportate le strutture di minima energia dei cluster assorbiti, mentre in Tabella 3.11 sono riportati i parametri energetici dell'assorbimento. La determinazione delle strutture di minima energia

Cluster	$N$	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)	$E_{bnd(N)} - E_{bnd(N-1)}$ (eV)	$E_{bnd(N)} - E_{bnd(N-2)}$ N dispari (eV)
$Pd_1Ag_1$	2	3.48	1.50	0.05	4.98	-	-
$Pd_1Ag_2$	3	3.35	3.60	0.18	6.95	1.97	-
$Pd_1Ag_3$	4	3.21	5.20	0.03	8.41	1.46	-
$Pd_1Ag_4$	5	3.85	6.85	0.50	10.70	2.29	3.75
$Pd_1Ag_5$	6	3.64	8.83	0.22	12.47	1.77	-
$Pd_1Ag_6$	7	3.63	11.47	0.14	15.10	2.63	4.40
$Pd_1Ag_7$	8	3.53	12.99	0.40	16.52	1.42	-
$Pd_1Ag_8$	9	4.26	14.34	1.32	18.60	2.08	3.50

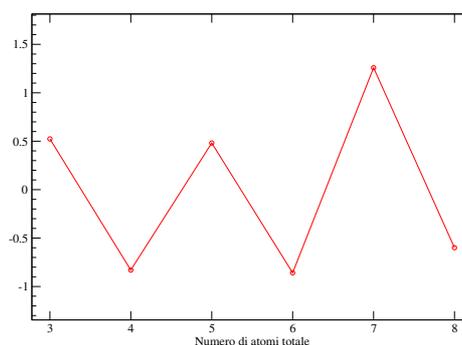
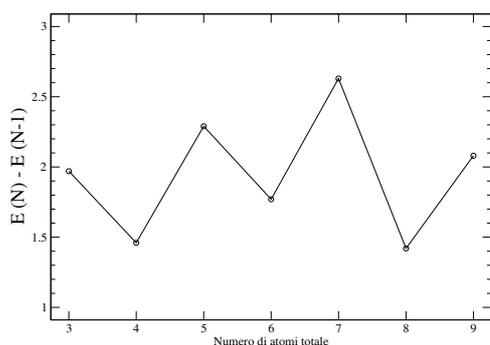
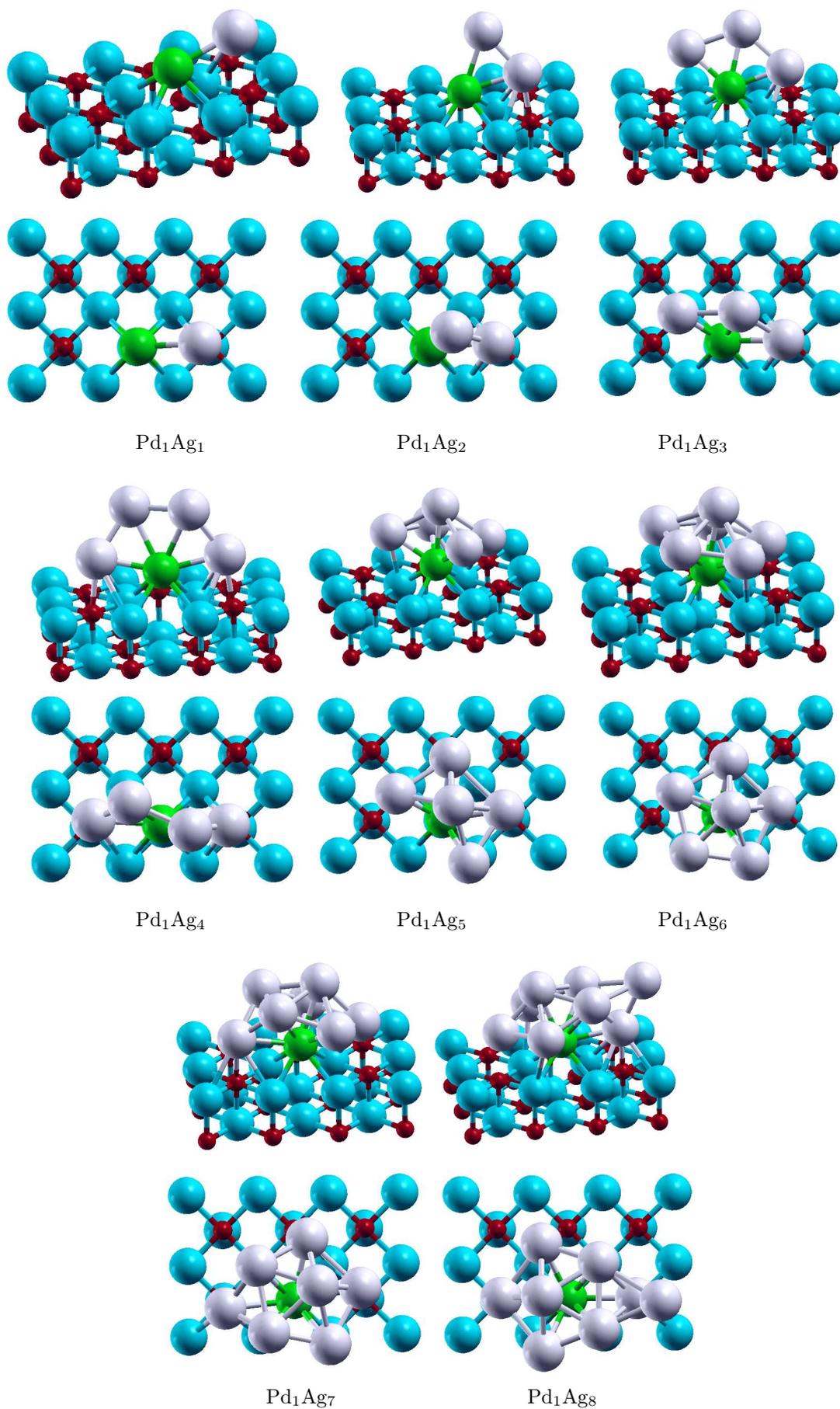


Tabella 3.11: parametri energetici relativi alle configurazioni di minima energia dei cluster  $Pd_1Ag_N$  assorbiti sul difetto  $F_s$ . Sotto alla tabella, sulla sinistra, è graficato l'andamento di  $E_{bnd(N)} - E_{bnd(N-1)}$ : si noti come il valore massimo dell'incremento dell'energia totale si registri in corrispondenza del cluster  $Pd_1Ag_6$ , mentre il valore minimo in corrispondenza della nuclearità successiva,  $Pd_1Ag_7$ ; sulla destra è poi riportato il valore della funzione  $\Delta_2$

ad ogni nuclearità ha in questo caso fatto ricorso all'algoritmo BH-GO. Nel caso delle taglie più piccole (fino a nuclearità 5) sono stati eseguiti solo 2 run di circa 10-15 passi ciascuno, ma ampiamente sufficienti ad individuare il minimo; nel caso delle taglie maggiori, il numero di run è stato esteso a 3/4 ognuno composto da 10-15 passi Monte Carlo.

Per quanto riguarda le nuclearità da  $Pd_1Ag_1$  fino a  $Pd_1Ag_4$ , vediamo che le configurazioni assorbite corrispondono allo stato di minima energia del cluster metallico in fase gassosa: l'atomo di palladio del cluster si ancora al difetto, mentre gli atomi di argento si dispongono attorno ad esso in maniera tale che il piano del cluster risulta perpendicolare rispetto alla superficie, in modo tale da sfruttare l'effetto stabilizzante *metal-on-top*.

Per quanto riguarda il cluster  $Pd_1Ag_1$ , vediamo che, a differenza del dimero di argento e di oro, la configurazione più stabile corrisponde al cluster con l'atomo di argento adeso ad un ossigeno primo vicino della vacanza lungo la direzione [110]. Inoltre, mentre la distanza di equilibrio nel dimero in fase gassosa è di 2.57 Å, in seguito all'assorbimento essa aumenta fino al valore 2.71 Å. Poiché lo stato di spin del sistema è di doppietto (come nella fase gassosa), possiamo anche in questo caso graficare una isosuperficie della densità di spin, vedi Figura (3.22). Dalla figura risulta evidente che, a seguito dell'assorbimento, il

Figura 3.21: strutture di minima energia dei cluster Pd<sub>1</sub>Ag<sub>N</sub> assorbiti sul difetto F<sub>s</sub>

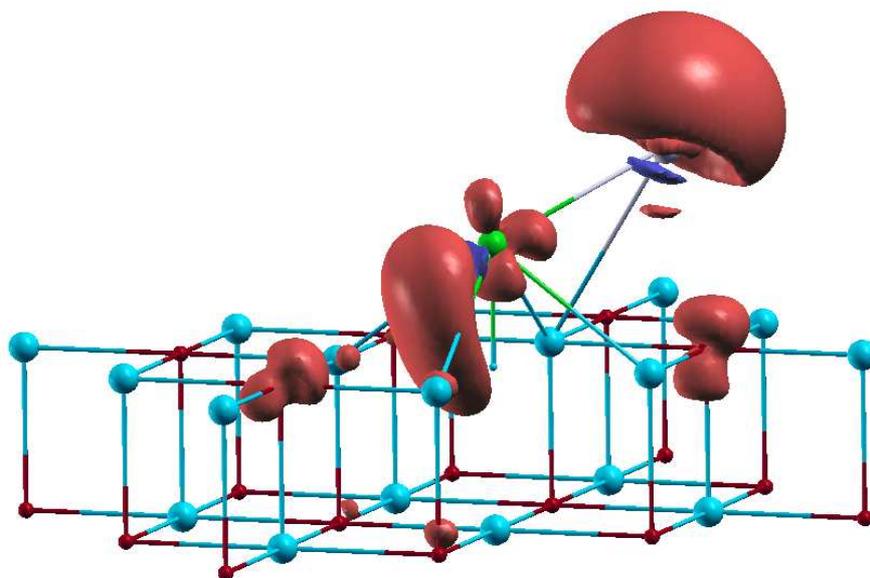


Figura 3.22: isosuperficie della densità di spin per il dimero  $\text{Pd}_1\text{Ag}_1$  assorbito sul difetto  $F_s$ .

palladio preferisce rimanere nella sua configurazione elettronica nativa  $4d^{10}5s^0$ , indebolendo quindi la sua interazione con l'argento, sul quale resta confinata la densità di spin dell'elettrone  $5s$  (che in fase gassosa è prevalentemente concentrata sull'atomo di palladio). L'argento cerca quindi di recuperare l'interazione persa con il palladio interagendo con un atomo di ossigeno vicino alla vacanza. La cosa significativa, però, è che l'indebolimento dell'interazione con il conseguente aumento della distanza palladio-argento, è in linea con il requisito posto della doppia frustrazione, quindi questa specie si assorbe favorevolmente sulla topografia del difetto  $F_s$ . Infine possiamo notare che il palladio accetta parte della densità elettronica dalla vacanza, creando quindi la già citata interazione chimica basata sulla donazione di densità elettronica dalla superficie agli orbitali del metallo; come nel caso dell'assorbimento dei metalli coinage sulla superficie regolare, l'assorbimento dell'atomo di metallo si accompagna ad una ibridazione degli orbitali  $d$  e  $s$ .

Le stesse considerazioni risultano valide anche nel caso dei cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_3$ ,  $\text{Pd}_1\text{Ag}_5$  e  $\text{Pd}_1\text{Ag}_7$ ; nel caso dei primi due, le densità di spin sono riportate nella Figura (3.23). Per quanto riguarda invece i sistemi contenenti un numero pari di atomi di argento, lo stato di spin dei cluster assorbiti corrisponde sempre ad uno stato di singoletto.

Per quanto riguarda la struttura dei cluster da  $\text{Pd}_1\text{Ag}_5$  a  $\text{Pd}_1\text{Ag}_8$ , vediamo che solo nel caso di  $\text{Pd}_1\text{Ag}_7$  la struttura del cluster assorbito è la stessa della fase gassosa; nel caso di  $\text{Pd}_1\text{Ag}_5$  e  $\text{Pd}_1\text{Ag}_6$ , il motivo stabilizzato dalla topografia della superficie difettata è quello basato sulla bipiramide pentagonale e le strutture mostrate in Figura (3.21) sono le stesse trovate per i cluster puri di argento alle medesime nuclearità. Partendo dalla struttura del cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_5$ , l'atomo successivo si dispone a completare le strutture della bipiramide, mentre l'atomo successivo si dispone lateralmente a continuare il frammento di icosaedro di 13 atomi; la topografia della superficie, però, fa sì che il cluster di otto atomi si distorca apprezzabilmente rispetto alla struttura della fase gassosa (circa 0.4 eV). L'atomo ancora successivo, che dà il cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_8$ , non può disporsi secondo la struttura migliore della fase gassosa per problemi di ingombro sterico, ma può solo crescere tetraedricamente sopra una faccetta: ciò determina una notevole destabilizzazione del legame metallico (circa 1.4 eV), che è solo parzialmente recuperata dal guadagno in termini di adesione alla superficie (la sua energia di adesione è infatti superiore a quella delle nuclearità

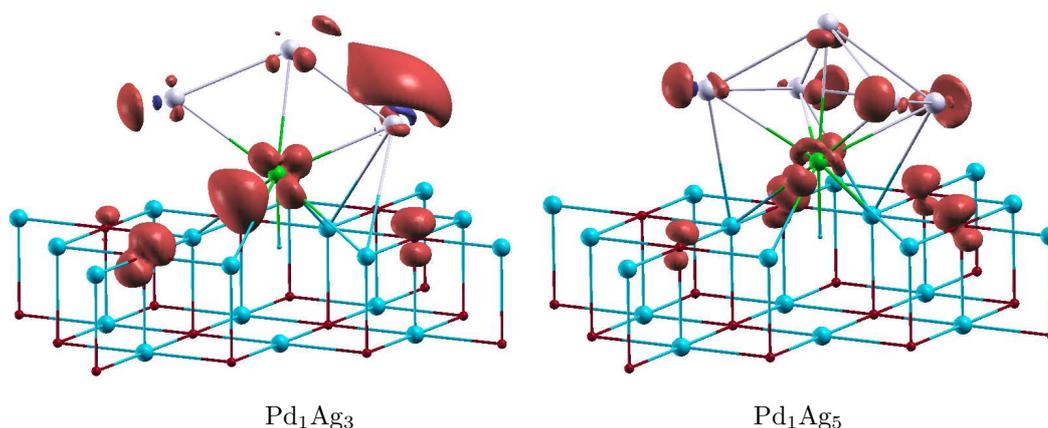


Figura 3.23: isosuperficie della densità di spin per i cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_3$  e  $\text{Pd}_1\text{Ag}_5$  assorbiti sul difetto  $F_s$

precedenti di 0.6/0.7 eV).

Per valutare la stabilità dei cluster assorbiti, possiamo guardare l'andamento della funzione  $\Delta_2$ : anche in questo caso ritroviamo l'andamento pari/dispari dovuto alla destabilizzazione dei cluster a guscio aperto; per quanto riguarda i cluster a guscio pari, troviamo che il sistema  $\text{Pd}_1\text{Ag}_6$  risulta molto favorito rispetto ai cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_4$  e  $\text{Pd}_1\text{Ag}_8$ : il valore della funzione  $\Delta_2$  in corrispondenza del cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_6$  è infatti sostanzialmente maggiore che per il cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_4$ . Per valutare la maggiore stabilità rispetto al cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_8$ , invece, non possiamo ricorrere alla funzione  $\Delta_2$  perchè non conosciamo il valore dell'energia del cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_9$  adeso al difetto; possiamo però fare riferimento all'ultima colonna della Tabella 3.11, dove viene riportata la differenza di energia fra un cluster a nuclearità dispari ed il cluster a nuclearità dispari precedente: in tabella figurano quindi i valori per la differenze 5-3, 7-5 e 9-7: come si vede dai valori numerici, questa differenza ha un massimo in corrispondenza della nuclearità 7. Se non ci fossero effetti di chiusura di guscio, questa differenza dovrebbe invece aumentare in maniera monotona all'aumentare delle dimensioni del cluster, vista la natura *greedy* dell'interazione metallica che tende a far crescere l'aggregato in maniera indefinita. La conclusione è perciò che il cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_6$  è magico sia in fase gassosa sia assorbito sulla superficie. Ciò è anche confermato dal notevole gap al livello di Fermi, circa 1.6 eV, superiore di circa 0.5 eV al valore del gap caratterizzante la struttura della bipiramide nella fase gassosa. Questo alto valore del gap è conseguente all'entrata in gioco dei due elettroni della vacanza nel computo degli elettroni totali di valenza del cluster: ciò determina che la taglia a cui si realizza la chiusura del guscio è nuovamente otto, come previsto dal modello jellium sferico.

Per completare questo studio, è importante sottolineare che i risultati ottenuti con l'impiego di set di funzioni gaussiane sono stati riprodotti anche con calcoli di ottimizzazione locale utilizzando il software PWscf. In Tabella 3.12 sono riportati i valori analoghi a quelli della Tabella 3.11; le differenze che emergono dal confronto fra i valori riportati nelle due tabelle sono piccole e solo di carattere quantitativo e non qualitativo: in particolare, il funzionale PBE tende leggermente a sottostimare l'energia di adesione rispetto al funzionale PW91. Quello che è importante sottolineare è che utilizzando il modello periodico è stato anche possibile eseguire un rilassamento delle coordinate del reticolo di MgO attorno al difetto, operazione che non è stata eseguita in altri casi per le motivazioni esposte precedentemente. Nell'ultima colonna della Tabella 3.12 figura il guadagno energetico conseguente al rilassamento delle due layer più esterne di ossido; come si può apprezzare, tale guadagno è praticamente costante al variare della nuclearità ad indicare che questo tipo di effetto non può avere effetti di stravolgimento qualitativo dei risultati ottenuti. Inoltre, ribadiamo che non è chiaro se tale guadagno energetico è fisicamente realistico, o se è

Cluster	$N$	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)	$E_{bnd(N)} - E_{bnd(N-1)}$ (eV)	$E_{bnd(N)} - E_{bnd(N-2)}$ N dispari (eV)	$\Delta E(\text{MgO})$ (eV)
$\text{Pd}_1\text{Ag}_1$	2	3.21	1.56	4.77	-	-	0.56
$\text{Pd}_1\text{Ag}_2$	3	3.22	3.47	6.69	1.92	-	0.47
$\text{Pd}_1\text{Ag}_3$	4	3.10	5.01	8.11	1.42	-	0.55
$\text{Pd}_1\text{Ag}_4$	5	3.59	6.65	10.24	2.13	3.55	0.55
$\text{Pd}_1\text{Ag}_5$	6	3.42	8.78	12.20	1.96	-	0.52
$\text{Pd}_1\text{Ag}_6$	7	3.46	11.30	14.76	2.56	4.52	0.56
$\text{Pd}_1\text{Ag}_7$	8	3.23	12.84	16.07	1.31	-	0.62
$\text{Pd}_1\text{Ag}_8$	9	3.96	14.02	17.98	1.91	3.22	0.64

Tabella 3.12: parametri energetici relativi alle configurazione di minima energia dei cluster  $\text{Pd}_1\text{Ag}_N$  assorbiti sul difetto  $F_s$ . Questi valori sono ottenuti utilizzando un set di base di onde piane ed il funzionale PBE. Manca la colonna relativa all'energia di distorsione dal legame metallico dal momento che con questo set di base non è stata eseguita un'ottimizzazione dei cluster in fase gassosa. Nell'ultima colonna, però, figura il guadagno energetico relativo al rilassamento del reticolo di MgO attorno alla vacanza

solo una conseguenza della descrizione troppo soft che i funzionali GGA danno dell'ossido di magnesio.

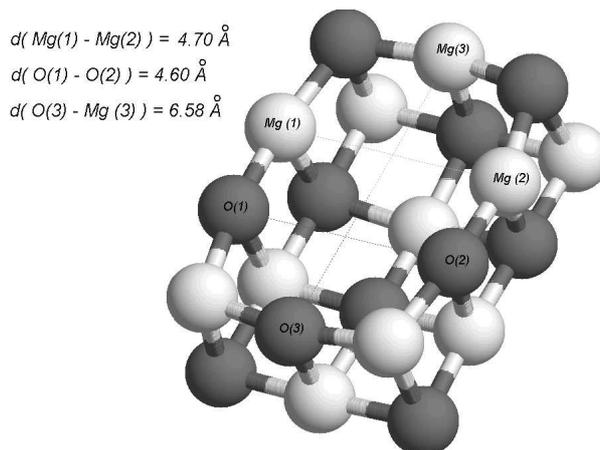


Figura 3.24: rilassamento del reticolo di MgO attorno alla doppia vacanza; il rilassamento si accompagna ad un allargamento della cavità e ad un guadagno energetico di circa 2.90 eV

### 3.5 Proprietà strutturali statiche di cluster metallici assorbiti sulla doppia vacanza

*Per un approfondimento dei risultati esposti nella presente sezione si faccia ancora riferimento all'articolo III [60].*

Un altro difetto della superficie (100) di MgO che si dimostra un buon candidato come centro di nucleazione è la doppia vacanza. Questo difetto neutro corrisponde alla rimozione di un dimero MgO lungo la direzione [100] con conseguente creazione di una cavità dalle dimensioni circa doppie rispetto al caso del difetto  $F_s$ . La differenza fra la singola vacanza di ossigeno e la doppia vacanza è che la rimozione di due atomi induce un notevole rilassamento del reticolo circostante di MgO, che consiste nell'ulteriore allargamento della cavità ed in una stabilizzazione energetica dell'ordine di 2.90 eV. La geometria del difetto rilassata è riportata in Figura (3.24) e, come si può apprezzare anche visivamente, le distanze fra atomi prospicienti della cavità sono aumentate fino al 10 % rispetto ai valori corrispondenti al reticolo non rilassato. Questo notevole rilassamento non può quindi essere trascurato nello studio di questo difetto, dal momento che esso può avere una apprezzabile influenza sul meccanismo di nucleazione e crescita degli aggregati metallici assorbiti.

Lo studio dei piccoli cluster assorbiti si è limitato per ora al caso dei cluster dei metalli coinage dal monomero fino al trimero. Per cercare di capire l'influenza del difetto sull'assorbimento di aggregati metallici estesi, abbiamo studiato nel caso dei tre metalli anche l'assorbimento di una monolayer (100) pseudomorfa e di una bilayer (100) pseudomorfa cresciuta fcc. Per eseguire i calcoli, abbiamo adottato una descrizione periodica del sistema ed utilizzato il software di calcolo PWscf con celle di dimensione (3x3); dei tre layer utilizzati per modellizzare la superficie di ossido lungo al direzione perpendicolare alla superficie, il layer più profondo è stato congelato con gli atomi nelle posizioni reticolari del cristallo bulk, mentre i primi due layer (quello a contatto con il metallo e quello sottostante) sono stati lasciati liberi di rilassare. Gli altri parametri del calcolo sono gli stessi utilizzati per studiare l'assorbimento dei piccoli cluster sulla superficie regolare, esposti nella sezione 3.3.1.

	Cu	Ag	Au
$E_{int}$ (eV)	2.83	1.95	2.34
$E_{adh}$ (eV)	3.94	2.47	2.90
$\Delta E_{MgO}$ (eV)	1.11	0.52	0.56
$h_o$ (Å)	0.19	0.55	0.50
distanza dal sito Mg (Å)	0.18	0.58	0.78

Tabella 3.13: parametri energetici e strutturali relativi all'assorbimento dei metalli coinage in corrispondenza della doppia vacanza

### 3.5.1 Aggregati dei metalli coinage assorbiti sul difetto

I risultati riguardanti l'assorbimento dei singoli atomi sono riportati in Tabella 3.13, in cui figurano parametri sia energetici che geometrici. Fra le energie riportate in tabella compaiono due nuove quantità, entrambe legate alla necessità di eseguire il rilassamento del reticolo sia per il difetto isolato che per il difetto in presenza di cluster assorbiti: l'energia di interazione ( $E_{int}$ ) è calcolata sottraendo dal valore dell'energia totale del sistema ossido+metallo l'energia dell'atomo metallico isolato e l'energia del difetto *isolato rilassato*. La differenza fra l'energia di interazione e l'energia di adesione è proprio l'energia di rilassamento del reticolo di MgO ( $\Delta E_{MgO}$ ) a seguito dell'assorbimento del cluster metallico; anche se questa quantità è ridondante, viene riportata in tabella per chiarezza.

Tutti e tre i metalli presentano due caratteristiche in comune: (i) l'assorbimento preferenziale in corrispondenza del sito lasciato libero dall'atomo di magnesio ad altezze tali dalla superficie da essere praticamente allo stesso livello del layer superficiale di MgO; (ii) l'ordine di grandezza delle energie di interazione è lo stesso caratterizzante la singola vacanza, a riprova del fatto che anche questo difetto è un buon candidato come centro di intrappolamento, nucleazione e crescita. Il rame è dei tre metalli quello che interagisce più fortemente, e questo grazie alle sue ridotte dimensioni: esso, infatti, riesce a disporsi il più vicino possibile al sito lasciato libero dal magnesio e ad interagire sia con i tre atomi di ossigeno del primo layer sia con l'atomo di ossigeno sottostante. D'altro canto, argento e oro sono più ingombranti, si muovono più verso il centro della cavità ed anche ad altezze maggiori e di conseguenza interagiscono più debolmente con il difetto. Questa tendenza è ulteriormente verificata dai valori dell'energia di rilassamento del reticolo di MgO attorno all'atomo metallico: nel caso del rame, il reticolo si richiude notevolmente attorno ad esso con un'apprezzabile differenza di energia rispetto alla configurazione *aperta* di difetto isolato; nel caso dell'argento e dell'oro, il maggiore ingombro sterico dei metalli impedisce una richiusura completa del reticolo di ossido attorno ad essi.

Nel caso dei dimeri e dei trimeri non riportiamo esplicitamente i risultati, ma facciamo riferimento alle Tabelle 10, 12 e 13 dell'articolo [60]. Per quanto riguarda i dimeri, in tutti e tre i casi, essi si dispongono con i due atomi al di sopra dei due siti della cavità: questa configurazione è favorita dal fatto che i due atomi metallici possono interagire con i tre atomi di magnesio ed i tre atomi di ossigeno che si trovano al bordo della cavità; problemi di ingombro sterico del cluster metallico, uniti al fatto che l'adesione verso il magnesio è più debole e si realizza a distanze di equilibrio maggiori giustificano la notevole differenza di altezza (1.5-2.0 Å) dei due atomi metallici sui due diversi siti della cavità. L'ordine dell'interazione è il medesimo registrato nel caso dei singoli atomi, con  $Cu > Au > Ag$ ; le ridotte dimensioni del dimero di rame sono nuovamente causa di un maggiore rilassamento del reticolo di MgO attorno al cluster metallico. I risultati del trimero non introducono particolari novità, se non che, come nel caso dell'assorbimento su superficie regolare e su difetto  $F_s$ , la notevole flussionalità metallica di questa nuclearità determina piccole differenze fra le energie totali delle due configurazioni considerate a partire dalla geometria di assorbimento del dimero.

Più interessante è il caso di assorbimento degli aggregati metallici estesi. Nel caso del monolayer, l'argento è il metallo che si comporta nel modo più semplice: a causa del minimo mismatch fra costante reticolare del metallo e del supporto, della debole interazione sia con il difetto che con la superficie regolare e del legame metallico più debole (rispetto agli altri metalli del gruppo), il rilassamento del reticolo sottostante non determina un sostanziale spostamento delle coordinate degli atomi di argento dalle posizioni iniziali on-top agli atomi di ossigeno, vedi Figura (3.25a). Il rilassamento del reticolo di ossido è abbastanza piccolo (0.29 eV) e l'unico sintomo della presenza del difetto è che l'atomo più vicino semplicemente diminuisce un po' la sua altezza; se stimiamo che il contributo all'interazione totale degli atomi non sul difetto sia circa 0.16 eV (dai risultati dell'assorbimento su superficie regolare), si ottiene che l'adesione dell'atomo al difetto è dell'ordine di 0.9-1.0 eV, più piccola del valore caratterizzante il singolo atomo. Nel caso dell'oro, vedi Figura (3.25b), la costante reticolare del metallo è all'incirca la stessa dell'argento, ma l'interazione con il difetto ed il legame metallico sono più forti: queste differenze determinano una clusterizzazione all'interno della cella per rafforzare il legame metallico ed al contempo per avvicinare un atomo di oro al difetto; la maggiore interazione con il reticolo è confermata dalla sua maggiore distorsione (0.67 eV). Nel caso del rame, il fenomeno della clusterizzazione si fa ancora più forte a causa della ridotta costante reticolare di questo metallo appartenente alla prima serie di transizione e a causa della sua maggiore interazione con la vacanza. Come si vede in Figura (3.25c), la rugosità del film è molto maggiore che non nei primi due casi e la clusterizzazione dei 9 atomi della cella decisamente pronunciata. Il fenomeno della clusterizzazione dell'aggregato è da aspettarsi anche nel caso di assorbimento sulla superficie regolare, dal momento che la driving force del rilassamento è il mismatch fra le costanti reticolari. Ciò che però è significativo è che la doppia vacanza si va a porre ad un corner del cluster, dal momento che l'atomo di rame sopra di essa tende a spostarsi verso il sito lasciato libero dal magnesio. Questa tendenza sembra quindi polarizzare la crescita del cluster ponendo il difetto in posizione periferica rispetto ad esso. L'assorbimento di una seconda layer metallica al di sopra della prima determina per tutti e tre i metalli un aumento dell'energia di deformazione del reticolo di MgO ed aumento dell'energia di adesione per effetto *metal-on-top*. Nel caso dell'argento, la geometria della bilayer è molto simile a quella che si osserva nell'assorbimento pseudomorfico perfetto sulla superficie regolare ed infatti anche il guadagno in termini di adesione risulta dello stesso ordine di grandezza. Nel caso di oro e rame, l'assorbimento del secondo layer fa regredire il fenomeno di clusterizzazione quasi al punto di annullarlo: ciò determina un aumento dell'adesione diretta con i siti ossigeno e del guadagno derivante dalla polarizzazione della densità di carica metallica interlayer; l'aumento di energia di adesione è così apparentemente maggiore che non nel caso della superficie regolare, ma questo solo a causa del fatto che la clusterizzazione aveva diminuito il contributo di adesione della prima layer assorbita.

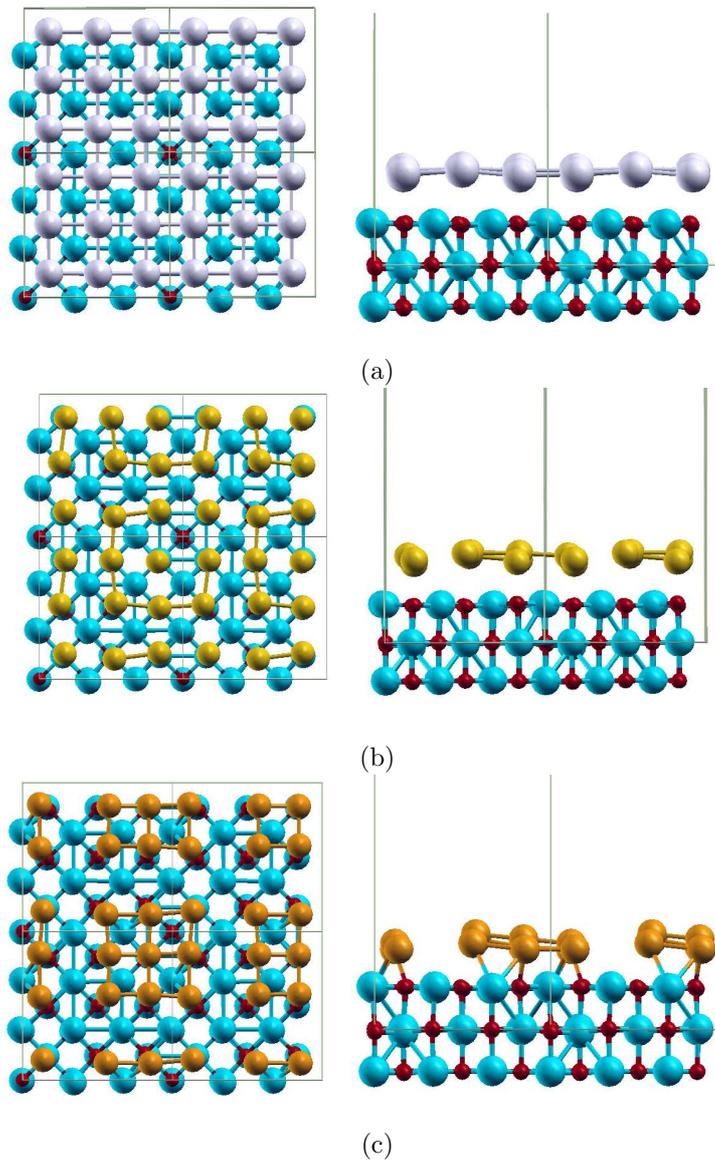


Figura 3.25:

### 3.6 Proprietà strutturali dinamiche dei cluster metallici assorbiti sulla superficie regolare (100) di MgO

In questa sezione ci concentreremo sullo studio dei processi di diffusione e crescita di piccoli cluster di palladio, oro e argento sulla superficie regolare (100) di MgO. In tutti e tre i casi abbiamo trovato che i cluster fino al tetramero possono diffondere altrettanto facilmente (ed in taluni casi anche più facilmente) del singolo atomo assorbito sulla superficie. Le barriere di diffusione calcolate razionalizzano l'evidenza di crescita basata sulla nucleazione sui difetti e risultano sostanzialmente in buon accordo con le stime sperimentali.

Dal punto di vista dell'approccio computazionale, le barriere di diffusione sono state calcolate con il metodo DFT applicando il metodo CI-NEB (sezione 1.3.2) per l'individuazione del punto di sella fra due configurazioni di minimo note a priori. Secondo una pratica consueta, anche in questo caso l'ottimizzazione ha interessato solo le coordinate del cluster metallico, mentre le coordinate degli atomi di magnesio e di ossigeno dell'ossido sono state congelate nelle posizioni cristalline con un parametro reticolare pari al valore sperimentale. La descrizione periodica del sistema mediante uso di onde piane è stata realizzata facendo ricorso al software PWscf; per quanto riguarda i dettagli computazionali del calcolo, essi sono gli stessi adottati nella sezione 3.3.1.

Per quanto riguarda almeno la mobilità dei cluster di palladio, è stato verificato che il rilassamento del reticolo (sia a livello di breathing della costante reticolare, sia a livello di riaggiustamenti a seguito dell'assorbimento di cluster metallici) non introduce variazioni qualitative nella visione d'insieme del processo [57].

#### 3.6.1 Diffusione di piccoli cluster di palladio

*Per una descrizione più dettagliata dei risultati presentati in questa sezione, si faccia riferimento all'articolo VIII [56] allegato alla tesi.*

**Singolo atomo:** il singolo atomo di palladio risulta diffondere attraverso un meccanismo di hopping fra siti di ossigeno primi vicini lungo la direzione [110] distanti fra loro circa 2.97 Å: il punto di sella del movimento corrisponde al sito *hollow* ed il valore della barriera è perciò ricavabile dalla differenza in energia di adesione fra il sito ossigeno ed il sito hollow: il valore trovato è di 0.39 eV.

**Dimero:** la configurazione più bassa in energia del dimero assorbito è quella in cui il cluster è adeso alla superficie con i due atomi adesi sopra due atomi di ossigeno primi vicini lungo [110], in configurazione quasi-pseudomorfa. Al contrario dei metalli coinage, infatti, nel palladio, l'interazione diretta con la superficie risulta competitiva con l'effetto stabilizzante *metal-on-top* al punto di stabilizzare la configurazione adesa rispetto a quella perpendicolare al supporto. In fase gassosa il dimero è caratterizzato da uno stato di tripletto originato dalla promozione dei due atomi alla configurazione  $4d^95s^1$  (che costa circa 0.5 eV per atomo di palladio). Nel processo di adesione, il sistema ossido+metallo va incontro ad uno spin-crossing con quench dello stato di spin totale da tripletto a singoletto, ulteriore indebolimento del legame metallo-metallo e conseguente aumento della distanza palladio-palladio: la perdita di legame metallico è recuperata da un miglioramento dell'adesione del dimero con il supporto. Il movimento diffusivo di questa specie si realizza allora mediante una rotazione di 45 gradi in cui il dimero, mantenendo l'asse del legame parallelo alla superficie, fa perno su uno dei suoi atomi; nella sua configurazione finale, il dimero è orientato con l'asse di legame lungo la direzione [100], a cavallo di un atomo di magnesio. Una rotazione successiva di altri 45 gradi, porta il dimero in una configurazione analoga a quella di partenza ma orientata a 90 gradi rispetto a quella iniziale. Una successione di movimenti di questo tipo, facenti perno alternativamente sull'uno o sull'altro degli atomi metallici, determina la diffusione del cluster sulla

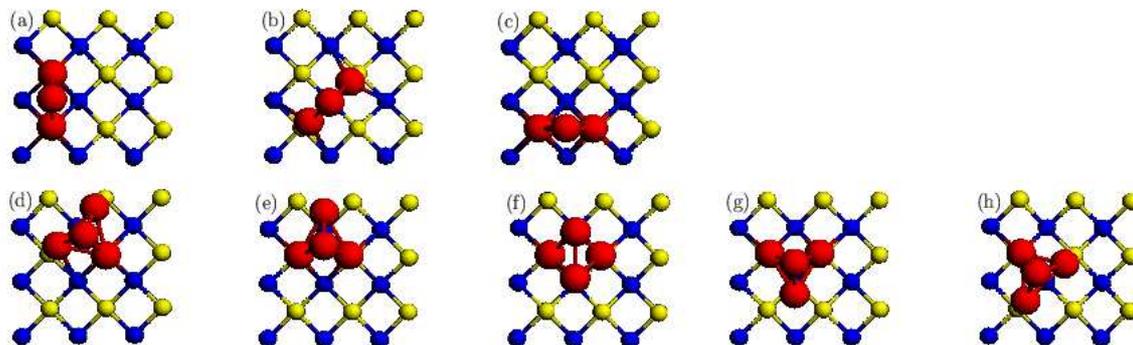


Figura 3.26: rappresentazione schematica del movimento di *trimer walking*, configurazioni (a)  $\rightarrow$  (c) di *tetramer rolling*, configurazioni (d)  $\rightarrow$  (h)

superficie. La barriera di questo movimento risulta pari a 0.39 eV, valore fortuitamente uguale a quello del singolo atomo.

**Trimero:** come già discusso nella sezione 1.1.4, il trimero di palladio si assorbe in configurazione  $V_1$ , perpendicolare rispetto alla superficie con due atomi metallici basali che interagiscono con due ossigeni primi vicini nella direzione [110]. La configurazione  $V_2$ , con il trimero ancora perpendicolare ed i due atomi basali che interagiscono con due ossigeni primi vicini nella direzione [100] risulta più in alto in energia di 0.16 eV. Il trimero risulta così diffondere con un meccanismo da noi denominato *trimer walking* analogo a quello del dimero: la diffusione si realizza mediante interconversione delle configurazioni  $V_1$  e  $V_2$ . La barriera di tale processo risulta più bassa di quella del monomero e pari a 0.30 eV.

**Tetramero:** il tetramero di palladio, sia in fase gassosa che assorbito sulla superficie, assume la forma di un tetraedro: le due configurazioni più basse in energia (stato fondamentale e prima configurazione eccitata) sono indicate come (d) ed (e) in Figura (3.26): il passaggio dall'uno all'altro minimo locale si ottiene mediante una piccola rotazione, a cui infatti corrisponde una piccola differenza di energia (circa 0.12 eV) ed una barriera di poco superiore (circa 0.15 eV). Nello stato fondamentale, il triangolo di base del tetraedro ha un lato a cavallo di un atomo di magnesio, mentre nello stato a più alta energia lo stesso lato punta con due vertici su due atomi di ossigeno primi vicini. A partire da questa configurazione a più alta energia, la diffusione può realizzarsi in due diversi modi:

- **Tetramer rolling:** partendo dalla configurazione di minima energia (d), il tetramero ruota e si trova nella configurazione (e); quindi si ha il passaggio ad una configurazione analoga, (g), passando per il punto di sella dato dalla configurazione (f); la rotazione finale verso la configurazione (h) completa il meccanismo diffusivo. La barriera di questo processo corrisponde alla somma della differenza di energia fra la configurazione (d) e la configurazione (e), 0.12 eV, e la differenza di energia fra il minimo (e) ed il punto di sella (f), 0.26 eV, per un totale di 0.38 eV. Da notare che nel punto di sella il tetramero è adeso alla superficie con soli due atomi di palladio: la stabilizzazione di questa configurazione è perciò dovuta all'effetto di *metal-on-top*.
- **Tetramer sliding:** partendo dalla configurazione (d), il tetramero ruota e si trova nella configurazione (e); quindi, mediante una traslazione rigida lungo la direzione [110], si ha il passaggio verso una configurazione (e) analoga, ma traslata. La barriera di questo movimento di scivolamento è pari a 0.45 eV.

Cluster	Mechanism	Barrier (eV)
Pd <sub>1</sub>	Monomer Hopping	0.39
Pd <sub>2</sub>	Dimer Rotation	0.39
Pd <sub>3</sub>	Trimer Walking	0.30
Pd <sub>4</sub>	Tetramer Rolling	0.38
Pd <sub>4</sub>	Tetramer Sliding	0.45

Tabella 3.14: valori delle barriere di diffusione per i cluster di palladio dal singolo atomo al tetramero

In Tabella 3.14 sono riassunti i valori delle barriere di diffusione per i cluster di palladio dal singolo atomo al tetramero secondo i meccanismi descritti.

Le barriere così ottenute sono state utilizzate in simulazioni di Monte Carlo Cinetico (vedi sezione 1.3.5) del processo di crescita. Nelle simulazioni è stata considerata una terrazza (100) di MgO con una densità di difetti puntuali corrispondente al valore determinato sperimentalmente [123]. Su questa terrazza sono stati fatti incidere singoli atomi di palladio con una frequenza proporzionale al flusso di deposizione dell'esperimento; gli atomi metallici sono in grado di diffondere, di aggregarsi, e di diffondere ancora come cluster metallici più grandi, con un coefficiente di diffusione calcolato sulla base di una dinamica all'Arrhenius caratterizzata dai valori delle barriere calcolate con il metodo DFT; i prefattori presenti nell'equazione sono stati invece calcolati utilizzando il potenziale semi-empirico Pd/MgO di letteratura (il potenziale Mottet). Il ruolo dei difetti è quello di agire da pozzi di energia potenziale in grado di bloccare i cluster in maniera permanente, una volta avvenuto l'intrappolamento. Svariate simulazioni sono state condotte al variare dei parametri caratterizzanti il calcolo: la temperatura, il flusso incidente, la densità e la distribuzione dei difetti. Inoltre, per simulare in maniera più realistica le condizioni sperimentali, è stato anche considerato un tempo di attesa (pari a 3 minuti) fra il termine della deposizione ed il calcolo della densità dei cluster sulla superficie; l'attesa di 3 minuti corrisponde al lasso di tempo che passa fra l'interruzione del flusso degli atomi metallici e la realizzazione dell'immagine STM per la determinazione del numero di isole formatesi. I risultati hanno mostrato come la mobilità di dimero, trimero e tetramero sia necessaria per ottenere un accordo fra la predizione teorica ed il risultato sperimentale: considerando infatti la diffusione dei cluster fino al tetramero ed un tempo di post-deposizione di 3 minuti, si ottiene una densità di cluster di palladio costante per ogni temperatura al di sopra dei 200 K; ciò risulta in perfetto accordo con il dato sperimentale, come mostrato in Figura (3.27).

### 3.6.2 Diffusione di piccoli cluster di oro ed argento

*I risultati di questa sezione sono oggetto di un articolo in corso di pubblicazione sulla rivista New Journal of Physics. Per un approfondimento della presente trattazione, si faccia riferimento al pre-print IX [117] allegato al presente lavoro di tesi.*

I calcoli NEB-DFT condotti sui cluster Pd<sub>N</sub> (N=1-4) sono stati realizzati anche per cluster di oro ed argento alle stesse nuclearità (dal monomero al tetramero): siamo stati motivati a condurre questo studio dai risultati presentati in letteratura [124] riguardanti la variazione con la temperatura della densità di isole metalliche formate in esperimenti di MBE (Molecular Beam Epitaxy) nel caso di questi tre metalli (palladio, oro ed argento). In questa sezione vengono presentati i risultati riguardanti la diffusione dell'oro e dell'argento; abbiamo deciso di discutere in parallelo questi due metalli al fine di evidenziare la spiccata somiglianza fra di essi, sia a livello di configurazioni di minima energia, che a livello di barriere di

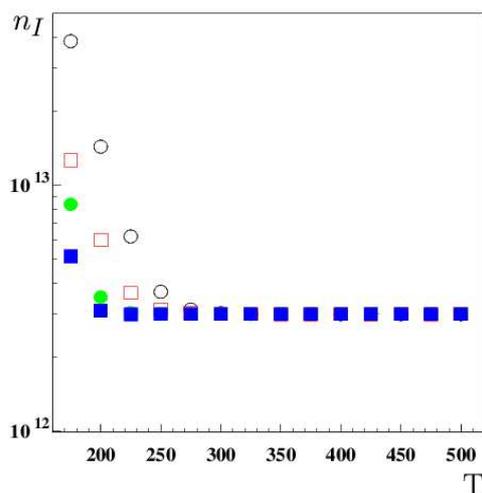


Figura 3.27: risultati della simulazione Monte Carlo Cinetico per il calcolo della densità di isole di palladio,  $n_I$  sulla superficie localmente difettata (100) di MgO in funzione della temperatura. I cerchi vuoti fanno riferimento all'ipotesi di sola mobilità dei singoli atomi; i quadrati vuoti ipotizzano il caso di diffusione del solo monomero ma con un tempo di 3 minuti di post-deposizione; i cerchi pieni ipotizzano il caso di diffusione di piccoli cluster; i quadrati pieni, infine, ipotizzano il caso di diffusione di piccoli cluster con un tempo di 3 minuti di post-deposizione

diffusione. L'analisi energetica delle configurazioni di minima energia è riportata nel caso dei due metalli in Tabella 3.15. L'analisi energetica si basa sulle stesse quantità definite nella sezione 3.4.1.

**Singolo atomo:** per quanto riguarda il singolo atomo assorbito sulla superficie, per entrambe le specie, esso può diffondere con un classico movimento di hopping, passando per il sito hollow, che rappresenta il punto di sella fra due siti di ossigeno primi vicini nella direzione [110]: la barriera risulta pari a 0.22 eV nel caso dell'oro e a 0.10 eV nel caso dell'argento.

**Dimero:** come motivato nella sezione 3.3.1, a differenza del caso del palladio, i dimeri dei metalli coinage si dispongono perpendicolarmente rispetto alla superficie al di sopra di un atomo di ossigeno grazie all'effetto stabilizzante *metal-on-top*. Il cluster non può quindi diffondere con un meccanismo di rotazione analogo a quello di Pd<sub>2</sub>, ma ha due possibilità (mostrate in Figura 3.28): (i) muoversi con un meccanismo di hopping mantenendosi perpendicolare rispetto alla superficie e spostandosi lungo la direzione [110] fra due siti di ossigeno primi vicini: questo meccanismo, che è analogo al movimento del singolo atomo, è caratterizzato da una barriera che corrisponde esattamente alla differenza di energia fra le configurazioni (a) e (c): 0.62 eV nel caso dell'oro e 0.25 eV nel caso dell'argento; (ii) muoversi mediante un meccanismo di *leapfrog*: partendo dalla configurazione perpendicolare alla superficie, il dimero si adagia passando per il punto di sella dato dalla configurazione (b), in cui i due atomi di oro aderiscono a due atomi di ossigeno primi vicini lungo [110], per poi risalire on top ad un atomo di ossigeno primo vicino dell'ossigeno di partenza. La barriera di questo movimento non è stata esplicitamente calcolata ma corrisponde circa alla differenza di energia fra la configurazione (a) e la configurazione (b): 0.87 eV nel caso dell'oro e 0.22 eV nel caso dell'argento. Possiamo quindi concludere che, per entrambi i metalli, la diffusione del dimero avviene con una barriera di diffusione decisamente maggiore di quella del monomero.

**Trimero:** In analogia con la specie Pd<sub>3</sub>, i trimeri di oro ed argento sono stabilizzati dall'effetto *metal-on-top* in configurazioni perpendicolari rispetto alla superficie: nello stato di minima energia, i due atomi metallici in contatto con il supporto interagiscono con due atomi di ossigeno primi vicini nella direzione [110] a distanza di 2.97 Å - caso di Ag<sub>3</sub> - oppure con due atomi di ossigeno primi vicini nella direzione [100] a distanza di 4.21 Å - caso di Au<sub>3</sub>. Le due configurazioni sono comunque, per entrambi i metalli,

molto competitive, come si può osservare dai dati in tabella: ciò è dovuto al fatto che la specie trimero, essendo caratterizzata da un elettrone spaiato che occupa un orbitale di anti-legame, si rivela un sistema Jahn-Teller con una notevole flussionalità [125]. La diffusione del trimero avviene tramite un'interconversione fra queste due configurazioni tramite un meccanismo di walking analogo a quello di Pd<sub>3</sub>. Le barriere calcolate risultano 0.19 eV nel caso di Au<sub>3</sub> e 0.12 eV nel caso di Ag<sub>3</sub>: l'ordine di grandezza è perciò lo stesso delle barriere che caratterizzano il singolo atomo, anzi, nel caso dell'oro, si osserva addirittura un valore leggermente inferiore.

Cluster	Conf.	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
Au <sub>1</sub>	oxygen	0.91	-	-	0.91
Au <sub>1</sub>	hollow	0.69	-	-	0.69
Ag <sub>1</sub>	oxygen	0.43	-	-	0.43
Ag <sub>1</sub>	hollow	0.33	-	-	0.33
Au <sub>2</sub>	(a)	1.41	2.33	0.00	3.74
	(b)	0.56	2.31	0.02	2.87
	(c)	0.79	2.33	0.00	3.12
Ag <sub>2</sub>	(a)	0.66	1.73	0.00	2.39
	(b)	0.44	1.73	0.00	2.17
	(c)	0.41	1.73	0.00	2.14
Au <sub>3</sub>	(a)	1.52	3.58	0.01	5.10
	(b)	1.72	3.52	0.07	5.24
Ag <sub>3</sub>	(a)	0.90	2.60	0.01	3.50
	(b)	0.91	2.58	0.03	3.49
Au <sub>4</sub>	(a)	1.86	6.03	0.16	7.89
	(b)	2.18	5.86	0.32	8.04
	(c)	0.85	5.33	0.86	6.18
	(d)	1.44	6.16	0.03	7.60
	(e)	1.46	6.18	0.01	7.64
Ag <sub>4</sub>	(a)	1.00	4.55	0.03	5.55
	(b)	1.11	4.40	0.18	5.51
	(c)	0.87	3.72	0.85	4.60
	(d)	0.92	4.58	0.00	5.50
	(e)	0.89	4.57	0.00	5.46

Tabella 3.15: Analisi energetica di alcune configurazioni di minima energia per cluster Au<sub>N</sub> e Ag<sub>N</sub>(N=1-4). I valori sono ottenuti utilizzando il funzionale PBE di scambio-correlazione

**Tetramero:** le configurazioni di minima energia prese in considerazione nel caso del tetramero sono mostrate in Figura (3.29): i risultati trovati sono abbastanza simili a quelli trovati nel caso del trimero, ma con alcune interessanti differenze.

Iniziamo con il discutere il caso dell'oro: le due configurazioni più stabili sono la (a) e la (b), in cui il tetramero ha la forma di un rombo (la stessa che caratterizza questa nuclearità in fase gassosa) ed interagisce con la superficie attraverso due atomi metallici basali. Se il piano del cluster è orientato nella direzione [100], configurazione (b), si ha il minimo globale, mentre se il piano è orientato lungo la direzione [110], configurazione (a), si ha un minimo locale più alto in energia di 0.15 eV. Queste due configurazioni sono

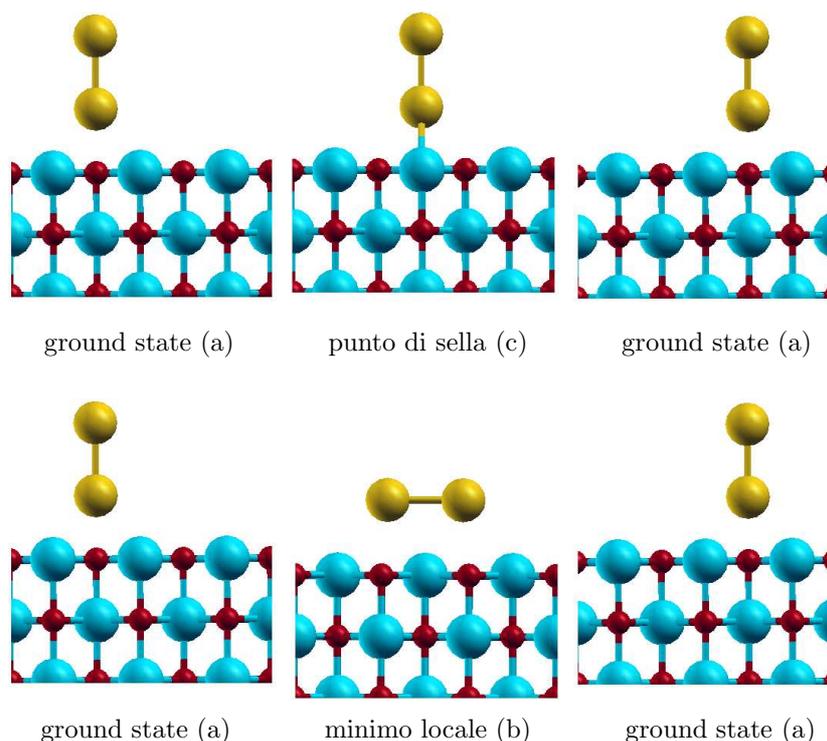


Figura 3.28: Rappresentazione dei meccanismi di diffusione delle specie  $\text{Au}_2$  e  $\text{Ag}_2$ : meccanismo di hopping (prima riga) e di leapfrog (seconda riga)

ottenibili dalle configurazioni (a) e (b) del trimero assorbendo un quarto atomo in posizione on-top; anche la differenza di energia è molto simile (0.15 eV per il tetramero e 0.14 eV per il trimero). La differenza più significativa fra le due nuclearità si registra a livello di energia di distorsione del legame metallico: il tetramero va incontro a distorsioni significativamente maggiori rispetto al trimero, a causa del fatto che il sistema è un guscio chiuso con una flussionalità ridotta. Un altro minimo locale è rappresentato dalla configurazione (c), in cui il tetramero è assorbito su 4 atomi di ossigeno della superficie ai vertici di un quadrato. Questa configurazione è destabilizzata sia dal punto di vista dell'energia di adesione che del legame metallico. Le due ultime configurazioni considerate, (d) ed (e), sono due punti di sella: caratterizzate da una simmetria  $C_{2v}$ , aderiscono con un solo atomo metallico ad un ossigeno della superficie; sono orientate, rispettivamente, lungo la direzione  $[100]$  e  $[110]$ .

Il caso dell'argento è qualitativamente molto simile: da notare, innanzitutto, che tutte le configurazioni, tranne la (c), si trovano in un intervallo di energia di soli 0.1 eV, grazie ad una compensazione fra contributo metallico e di adesione. In questo caso il minimo globale è rappresentato dalla configurazione (a), mentre la configurazione (b), a causa di una distorsione del legame metallico che non viene recuperata dall'adesione, è più in alto di solo 0.04 eV.

La diffusione del tetramero può avvenire attraverso una varietà di meccanismi:

- **Tetramer walking:** corrisponde ad un'interconversione fra le configurazioni (a) e (b) ed è analogo al meccanismo di walking del trimero. La differenza rispetto al caso del trimero è che la rotazione di  $45^\circ$  avviene con barriere diverse se fa perno attorno all'atomo basale a coordinazione più alta o all'atomo basale a coordinazione più bassa: la barriera corrispondente a questo secondo movimento risulta infatti più alta a causa di una maggiore perdita di legame metallico e stabilizzazione *metal-on-top* che accompagna la rotazione. Entrambi i movimenti sono però necessari per una reale

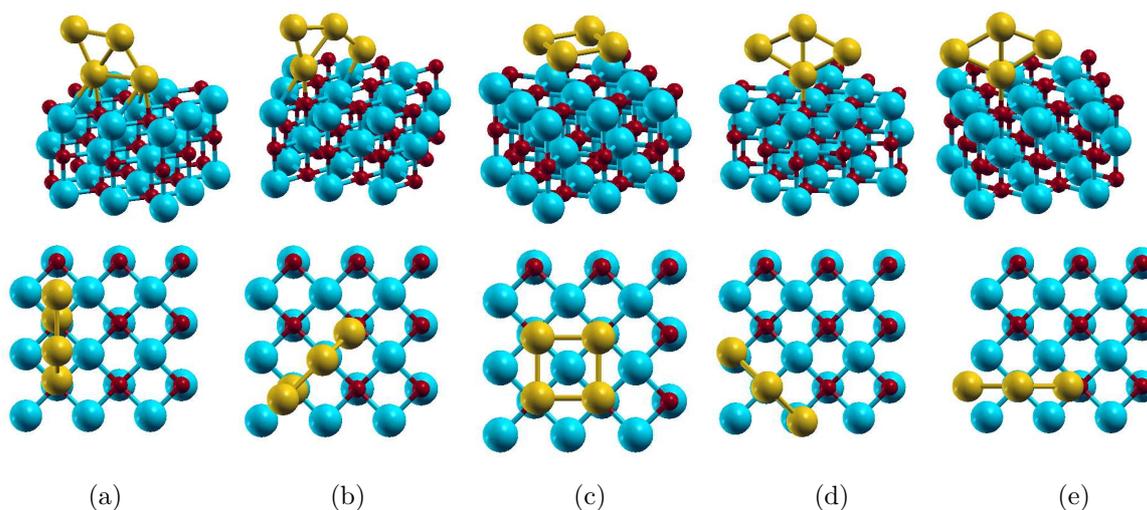


Figura 3.29: le configurazioni del cluster  $\text{Au}_4$  assorbito sulla superficie (100) di MgO regolare: (a) il cluster si dispone perpendicolare rispetto alla superficie lungo la direzione [110] con due atomi adesi a due atomi di ossigeno primi vicini; (b) il cluster si dispone perpendicolare rispetto alla superficie lungo la direzione [100] con due atomi adesi a due atomi di ossigeno secondi vicini; (c) il cluster si dispone parallelo rispetto alla superficie aderendo a quattro atomi di ossigeno; (d) il cluster si dispone perpendicolare rispetto alla superficie lungo la direzione [100] ed interagisce con un solo atomo adeso; (e) il cluster si dispone perpendicolare rispetto alla superficie lungo la direzione [110] ed interagisce con un solo atomo adeso. Da sottolineare è che le configurazioni (d) e (e) corrispondono a punti di *sella* e non a minimi locali, come dimostrato dall'analisi dei percorsi diffusivi del cluster

diffusione del cluster. La barriera effettiva del meccanismo di walking è perciò data dal valore di questo secondo tipo di rotazione e corrisponde a 0.60 eV nel caso di  $\text{Au}_4$  e 0.21 eV nel caso di  $\text{Ag}_4$ . Nel caso dell'argento, questo meccanismo è quello che si verifica con la barriera più bassa.

- **Tetramer rocking/rolling:** analizziamo questo meccanismo nel caso dell'oro. Nella Figura (3.30) sono mostrati i movimenti che compongono i meccanismi di rocking/rolling lungo le direzioni [100] e [110]. L'interconversione lungo la direzione [100] fra due configurazioni (b) si verifica attraverso un meccanismo di rocking, passando per il punto di sella (1) e barriera di 0.39 eV, oppure attraverso un meccanismo di rolling, passando per il punto di sella (d) e barriera di 0.44 eV. La combinazione di questi due movimenti determina la diffusione del tetramero lungo la direzione [100]; la barriera corrisponde al più alto dei due valori, cioè 0.44 eV. In maniera del tutto analoga, la diffusione per rocking/rolling si può verificare anche lungo la direzione [110] fra configurazioni (a). Nel caso dell'oro, poichè (a) non è il minimo globale, la barriera è data dalla somma della differenza di energia fra (a) e (b), 0.15 eV, e la maggiore delle barriere del rocking/rolling, 0.27 eV: la barriera totale è perciò di 0.42 eV, un valore circa uguale a quello del rocking/rolling lungo [100], ed entrambi molto inferiori alla barriera caratterizzante il tetramer walking. Questo meccanismo non è invece competitivo nel caso dell'argento, perchè si accompagna ad una eccessiva distorsione del legame metallico che non viene recuperata dall'adesione con la superficie.

In Tabella 3.16 sono riassunti i valori delle barriere di diffusione per i cluster di argento ed oro dal singolo atomo al tetramero. Dai risultati ottenuti, si può osservare in entrambi i metalli un'oscillazione pari/dispari nei valori delle barriere di diffusione, dove i monomeri ed i trimeri diffondono più rapidamente dei dimeri e dei tetrameri. La notevole flessibilità delle nuclearità dispari (dovuta alla presenza di un elettrone spaiato) si traduce in una capacità di riarrangiamento che minimizza le perdite di legame metallico, al contempo ottimizzando l'adesione con la superficie.

Cluster	Mechanism	Barrier (eV)
Au <sub>1</sub>	Monomer Hopping	0.22
Au <sub>2</sub>	Dimer Hopping	0.62
Au <sub>2</sub>	Dimer Leapfrog	> 0.87
Au <sub>3</sub>	Trimer Walking	0.19
Au <sub>4</sub>	Tetramer Walking	0.60
Au <sub>4</sub>	Tetramer Rocking/Rolling along [100]	0.44
Au <sub>4</sub>	Tetramer Rocking/Rolling along [110]	0.42
Ag <sub>1</sub>	Monomer Hopping	0.10
Ag <sub>2</sub>	Dimer Hopping	0.25
Ag <sub>2</sub>	Dimer Leapfrog	0.22
Ag <sub>3</sub>	Trimer Walking	0.12
Ag <sub>4</sub>	Tetramer Walking	0.21
Ag <sub>4</sub>	Tetramer Rocking/Rolling along [110]	0.58
Ag <sub>4</sub>	Tetramer Rocking/Rolling along [100]	0.55

Tabella 3.16: valori delle barriere di diffusione per i cluster di argento ed oro dal singolo atomo al tetramero

Per concludere questa discussione sulla diffusione dei piccoli cluster metallici sulla superficie regolare, possiamo innanzitutto riassumere i risultati ottenuti sui tre metalli considerati: i valori trovati suggeriscono che l'ordine di mobilità sulla superficie regolare MgO(100) sia  $\text{Pd} \approx 0.38 \text{ eV} < \text{Au} \approx 0.22 \text{ eV} < \text{Ag} \approx 0.10 \text{ eV}$ ; appare quindi che la mobilità diminuisca al crescere della forza dell'interazione della specie metallica con la superficie di ossido. L'ordine trovato è in accordo qualitativo con le "barriere di diffusione effettive" derivate da recenti esperimenti MBE, in cui la densità delle isole metalliche cresciute sulla superficie per deposizione è misurata in funzione della temperatura. I valori ottenuti dalle misure sono interpolati con una legge di Arrhenius, che corrisponde ad una decrescita esponenziale della densità di isole in funzione della temperatura. I valori così determinati sono 0.22/0.16 eV per il palladio, 0.12 eV per l'oro e 0.08 eV per l'argento. Anche se l'interpretazione di queste barriere energetiche non è immediata, dal momento che numerosi processi contribuiscono alla crescita delle isole metalliche (diffusione, detrapping da difetti, Ostwald ripening, ecc.), possiamo concludere che l'accordo ragionevole fra questi valori misurati e le barriere trovate in questo studio suggerisce che i valori determinati sperimentalmente siano intimamente collegate a processi di diffusione di piccoli cluster sulla superficie regolare.

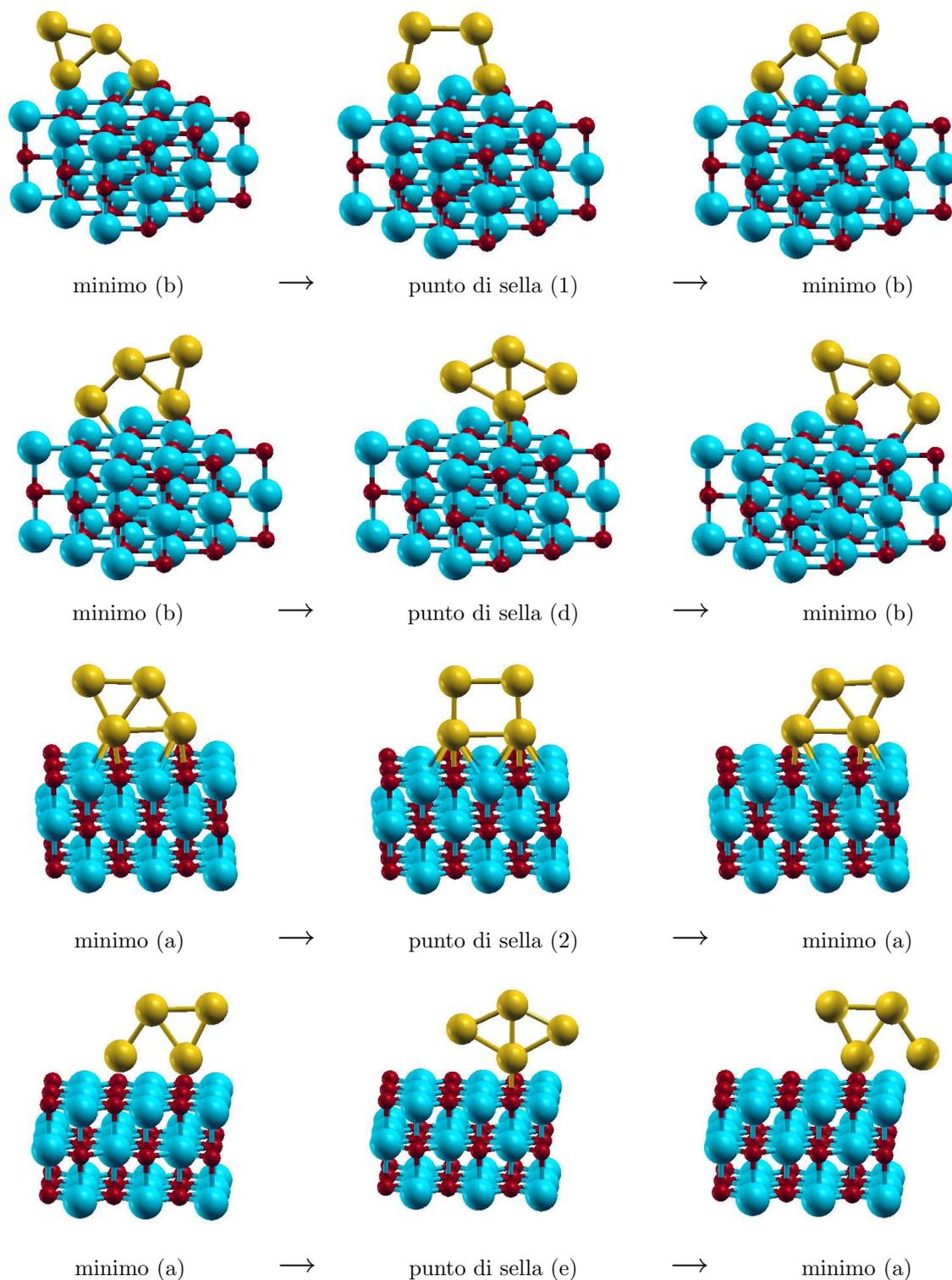


Figura 3.30: componenti della diffusione del tetramero sulla superficie. Prima riga: barriera di 0.39 eV; seconda riga: barriera di 0.44 eV; terza riga: barriera di 0.27 eV; quarta riga: barriera di 0.25 eV

## Capitolo 4

# Cluster metallici in soluzione

### 4.1 Introduzione

Sospensioni colloidali di metalli di transizione, nel corso della storia, hanno richiamato particolare attenzione a causa del loro intenso colore, grazie al quale potevano essere impiegate come pigmenti per vetri e ceramiche. Oggi sappiamo che tali sospensioni sono in realtà formate da particelle metalliche di dimensione comprese fra 1 e 50 nm, stabilizzate da gusci protettivi in modo da evitare fenomeni di coalescenza. Ad esse si può fare anche riferimento anche con il termine “hydrosols”, nel caso in cui le particelle siano solubili in solventi acquosi, oppure “organosols”, nel caso in cui le particelle siano solubili in solventi organici apolari. La possibilità di stabilizzare efficacemente in soluzione particelle metalliche nanometriche caratterizzate da un alto rapporto superficie/volume fa sì che il numero delle possibili applicazioni tecnologiche delle sospensioni colloidali stia crescendo sempre più rapidamente: nanoparticelle mono- e bi-metalliche trovano classicamente applicazione nell’ambito della catalisi omogenea ed eterogenea [126, 127, 128], ma studi recenti hanno dimostrato come questi materiali possano trovare anche applicazione come catalizzatori in celle a carburante [129, 130, 131].

Una veloce carrellata sui meccanismi di sintesi di queste sospensioni colloidali di metalli può partire con il suddividere le tecniche preparative fra metodi *top-down* da una parte e *bottom-up* dall’altra.

I metodi *top-down* sono basati sulla frammentazione del metallo nello stato massivo e nella stabilizzazione delle nanoparticelle così ottenute mediante utilizzo di agenti protettivi colloidali [132, 133].

I metodi *bottom-up*, invece, si basano sulla sintesi di particelle metalliche a partire da costituenti elementari, cioè singoli atomi, o ioni, o piccoli cluster. Questi metodi consistono principalmente nella riduzione di sali metallici per via chimica, sull’impiego di tecniche elettrochimiche, sulla decomposizione controllata di composti organometallici metastabili o sulla aggregazione di specie metalliche a basso stato di ossidazione. Un gran numero di specie stabilizzanti, ligandi donatori, polimeri e specie surfattanti sono impiegate per controllare la crescita delle particelle metalliche formatesi inizialmente e per proteggere le unità in crescita dalla coalescenza.

La riduzione chimica di sali di metalli di transizione in presenza di agenti stabilizzanti per generare sospensioni colloidali di atomi in stato di ossidazione 0 in solventi acquosi o organici fu per la prima volta pubblicata da Faraday nel 1857 [134] e questa tecnica è divenuta nel corso del tempo una delle vie sintetiche più utilizzate in questo campo [1, 135]. Il meccanismo di formazione delle nanoparticelle secondo questa tecnica [136] è basato sull’idea che i centri di nucleazione (formati da pochi atomi metallici) siano formati nell’urto di atomi metallici ridotti con altri atomi metallici ridotti o ioni metallici. La taglia critica del centro di nucleazione (che determina l’ulteriore crescita dell’unità) dipende dalla forza del legame metallico e dalla differenza fra i potenziali di riduzione fra il sale metallico e la specie riducente utilizzata.

I gusci protettivi che impediscono la coalescenza possono funzionare secondo due diversi meccanismi. Nel caso, ad esempio, di riduzione di  $[\text{AuCl}_4]^-$  con citrato di sodio [137], sulla superficie del cluster di oro in crescita si osserva la formazione di uno doppio strato di cariche opposte, il quale esercita, a corto raggio, un'interazione altamente repulsiva verso le altre particelle in soluzione; in tal caso si parla di stabilizzazione per via *elettrostatica*. Un secondo tipo di stabilizzazione, di tipo *sterico*, si realizza invece nel caso di assorbimento sulla superficie del cluster di molecole organiche di notevole ingombro (ad esempio con lunghe catene alifatiche) che impediscono l'avvicinamento delle varie particelle in crescita fra loro. Il principale vantaggio di procedere attraverso la tecnica di riduzione di sali metallici in soluzione è che essa risulta ben riproducibile ed è in grado di produrre particelle metalliche con distribuzione in dimensioni poco dispersa. Per questo motivo, nel corso degli ultimi decenni, sono state messe a punto strategie per la sintesi della quasi totalità delle specie metalliche in presenza di un numero enorme di specie stabilizzanti, e mediante i più svariati agenti riducenti.

La sintesi per via elettrochimica è invece riassumibile nei seguenti processi [138]: (1) dissoluzione ossidativa del metallo  $M$  che forma l'anodo della cella; (2) migrazione degli ioni  $M^{n+}$  verso il catodo; (3) formazione per riduzione di specie  $M^0$  al catodo; (4) formazione di unità  $M_N$  di piccola taglia attraverso meccanismi di nucleazione e crescita; (5) interruzione della crescita e stabilizzazione del cluster metallico mediante l'azione di agenti colloidali protettivi; (6) precipitazione delle nanoparticelle (metallo + guscio protettivo) così formate. La tecnica elettrochimica offre il vantaggio di ottenere particelle non contaminate da prodotti secondari nel processo di riduzione di sali metallici; le nanoparticelle sintetizzate sono inoltre facilmente separabili dal precipitato. Un ulteriore vantaggio offerto da questa tecnica consiste nella possibilità di controllare le dimensioni della particelle metalliche variando parametri quali la densità di corrente, la distanza fra gli elettrodi, il tempo di reazione, la temperatura e la polarità del solvente [139]. La sintesi per via elettrochimica è stata applicata con successo nella preparazione di un gran numero di organosols e hydrosols monometallici (di Pd, Ni, Co, Fe, Ti, Ag e Au) e bimetallici (Pd/Ni, Fe/Co, Fe/Ni) [140].

Infine, la tecnica della *Metal Vapour Deposition* [141, 142, 143] è basata sulla co-condensazione dei vapori di un metallo e di uno o più solventi organici sulle pareti fredde (-196 gradi Celsius) di opportuni reattori, in ultra alto vuoto ( $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  mbar). Il successivo riscaldamento determina lo scongelamento del solvente a dare soluzioni in cui atomi o piccolissimi cluster metallici (contenenti non più di 10 atomi, ma di norma meno di 4) sono solvatati dalle molecole del solvente. Un inconveniente non trascurabile di questa tecnica è però costituito dalla bassa stabilità termica dei solvatati, i quali, molto spesso, anche se mantenuti a basse temperature, decompongono lentamente con formazione di aggregati insolubili. Questo fatto determina una variazione sia della concentrazione del metallo in soluzione sia della dimensione delle particelle e, di conseguenza, delle proprietà catalitiche. Una possibilità per rendere i solvatati stabili anche a temperatura ambiente consiste nell'impiegare specie emulsionanti (quali ammine a lunga catena alifatica e leganti addizionali o sistemi olefinici) in grado di coordinare gli atomi metallici impedendo la coalescenza degli aggregati.

In questo lavoro di tesi, l'impulso per affrontare uno studio teorico di sospensioni metalliche colloidali è derivato da risultati sperimentali ottenuti applicando la tecnica della Metal Vapour Deposition. Utilizzando questa tecnica, infatti, sono state ottenute sospensioni colloidali di platino in presenza di molecole di benzene deuterato ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) come specie solvente e molecole di composti vinil-silossanici come specie stabilizzanti [144]. Più in particolare, le specie surfattanti utilizzate sono state l'1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisilossano (DVTMDS) ed il 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametil-ciclotetrasilossano (TVTMCTS), la struttura dei quali è riportata in Figura (4.1). In entrambi questi composti, l'interazione con il platino avviene attraverso i gruppi olefinici terminali. L'evidenza sperimentale ha mostrato come, in presenza delle sole molecole di solvente, la stabilità di queste sospensioni sia, a temperatura ambiente, limitata a

pochi giorni, mentre, grazie all'utilizzo delle specie surfattanti, la stabilità degli aggregati metallici sia estesa ad alcuni mesi.

L'approccio computazionale utilizzato per lo studio di questi sistemi si è svolto secondo due linee parallele: (i) nella prima, è stato sviluppato un potenziale di interazione metallo/emulsionante (vedi sezione 1.1.5) e sono state condotte simulazioni di dinamica molecolare al fine di stimare il valore dei coefficienti di diffusione di complessi di platino in soluzione (sezione 4.2); (ii) nella seconda, sono stati eseguiti calcoli DFT su atomi o piccoli cluster di platino in presenza di leganti vinilici o arilici al fine di elucidare la natura dell'interazione, la struttura delle specie solvate e l'energetica del distacco metallo/legante in tali sistemi (sezione 4.3).

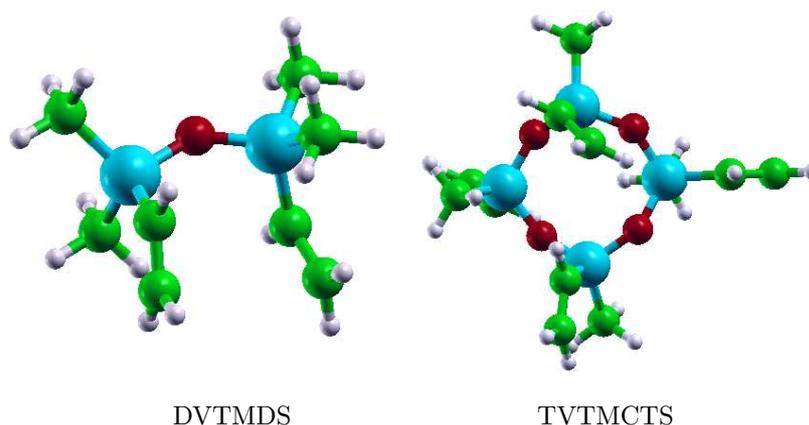


Figura 4.1: due specie emulsionanti: l'1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisilossano (DVTMDS), a sinistra, ed il 1,3,5,7-tetravinil-1,3,5,7-tetrametil-ciclotetrasilossano (TVTMCTS), a destra. Gli atomi di carbonio sono mostrati in verde, quelli di silicio in azzurro, quelli di ossigeno in rosso e quelli di idrogeno in bianco

## 4.2 Diffusione di complessi metallorganici di platino

I coefficienti di diffusione in benzene deuterato di diverse specie chimiche (contenenti e non contenenti atomi di platino) sono stati calcolati attraverso l'analisi di simulazioni di Dinamica Molecolare Classica eseguite in un ensemble di tipo canonico a temperatura e volume costante (ensemble NVT). Il valore della temperatura è stato fissato al valore ambiente di 298 K, la pressione al valore di 1 atm ed il volume pari a quello di una cella cubica di lato 40 Å. Il numero di molecole di solvente all'interno della cella (433 molecole) è stato scelto in modo da riprodurre il valore sperimentale della densità del benzene deuterato (pari a 0.9454 g cm<sup>-3</sup>) in condizioni di pressione e temperatura ordinarie. Il force-field utilizzato è stato l'MM3; l'interazione platino/specie organica è stata descritta mediante l'impiego del potenziale di interazione derivato nella sezione 1.1.5 da calcoli DFT.

Come prima prova, è stato calcolato il coefficiente di auto-diffusione del benzene non deuterato (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): secondo un protocollo di procedura standard, una volta costruita la cella di benzene, il sistema è stato portato ad alta temperatura (500 K) dove è evoluto per un tempo pari a 20 ps (corrispondenti a 20000 passi elementari, ognuno di 1 femtosecondo, 10<sup>-15</sup> s) per avere modo di isotropizzare. Una volta isotropizzato, il liquido è stato lentamente raffreddato fino alla temperatura di 298 K in un arco di tempo di 100 ps; una volta arrivato a questa temperatura, il sistema è stato mantenuto a temperatura costante e ne è stata monitorata l'evoluzione per un arco di tempo pari a 500 ps. Dal momento che ognuna delle 433 molecole contribuisce alla statistica della dinamica, questo arco di tempo risulta largamente sufficiente per stimare il coefficiente di auto-diffusione del benzene. Il valore del coefficiente di diffusione è stato calcolato

applicando la ben nota relazione di Einstein [66], che correla la diffusione al valore dello spostamento quadratico medio per tempi lunghi:

$$D = \frac{\langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle}{6t} \quad (4.1)$$

dove il simbolo di media si riferisce ad una media statistica su tutte le molecole dell'ensemble. Tempi lunghi si realizzano quando il moto diventa diffusivo e si osserva un andamento effettivamente lineare dello spostamento quadratico medio nel tempo del centro di massa delle molecole che costituiscono il sistema. Il valore del coefficiente di diffusione così calcolato è risultato pari a  $2.37 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  in ottimo accordo con i risultati sperimentali che stimano tale coefficiente come compreso fra  $2.3$  e  $2.5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  [145].

Le molecole di benzene sono state quindi sostituite con molecole di benzene deuterato senza modificare il volume della cella (la specie deuterata ha la stessa densità della specie non deuterata); dopo una fase di riequilibrio, si è proceduto ad una dinamica della durata di 200 ps e si è calcolato il coefficiente di auto-diffusione. Il valore trovato è risultato pari a  $2.17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ : il valore più basso della mobilità della specie deuterata è conseguenza dell'inerzia dovuta alla maggiore massa molecolare.

A questo punto, è necessario fare una doverosa precisazione: le simulazioni sono state eseguite a volume costante fissando i parametri del calcolo sulla base del valore sperimentale della densità del benzene. L'ottimo accordo del risultato ottenuto con il dato sperimentale è conseguenza del fatto che i parametri del force field MM3 sono fittati su specifici sistemi organici, fra i quali proprio il benzene. Se, però, eseguiamo un rilassamento della cella elementare in una dinamica non NVT ma NPT (cioè a pressione costante e volume variabile), osserviamo che il valore di equilibrio del lato della cella corrisponde ad un aumento del volume di circa il 20 %: a questo aumento del volume corrisponde un drastico aumento del coefficiente di auto-diffusione del benzene fino a valori più grandi del doppio di quelli sopra registrati: questo significa che, nelle simulazioni che sono state condotte, il benzene si è trovato costretto in uno stato di stress compressivo, il quale ha ridotto la sua mobilità fino ai valori trovati: tali valori sono quindi in accordo con il dato sperimentale solo per un'imposizione dei parametri del calcolo e non come conseguenza di una corretta descrizione modellistica del sistema.

Questo fatto crea non pochi problemi nel caso in cui si vogliano calcolare i coefficienti di diffusione di altri composti in benzene deuterato. Il motivo è il seguente: per costruire la cella elementare, è necessario sostituire alcune molecole di solvente con le molecole di soluto di cui si vuole misurare la mobilità; tale sostituzione determina una variazione della densità del solvente e quindi del suo coefficiente di auto-diffusione, che si ripercuote sulla mobilità della specie soluto. Per correggere questa variazione di densità, non si può ricorrere ad un rilassamento del volume perchè, come è stato detto, ciò determina una eccessiva dilatazione del volume della cella; quello che si può fare è stimare approssimativamente il volume sterico della specie soluto, valutare la variazione di volume conseguente alla cancellazione delle molecole di solvente che fanno spazio al soluto e riscaldare manualmente il volume della cella elementare confidando di riprodurre il coefficiente di auto-diffusione del solvente pari a quello riportato sopra. In Tabella (4.1) sono riportate le specie chimiche di cui si è misurato il coefficiente di diffusione, il volume calcolato che esse occupano, il numero di molecole di solvente cancellate, il valore riscaldato del lato della cella elementare ed il coefficiente di auto-diffusione del solvente al volume riscaldato. Come spiegato più sotto, la nostra predizione del coefficiente di diffusione sarà ottenuta riscaldando i valori trovati per il *rapporto* fra il coefficiente di diffusione del benzene deuterato ottenuto nella simulazione in questione e quello trovato precedentemente (e pari a  $2.17 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ). Un'altra possibilità che dovrebbe fornire risultati migliori, che però in pratica non abbiamo avuto il tempo di indagare, in quanto computazionalmente più impegnativa, sarebbe variare il volume della cella fino ad imporre che il coefficiente di autodiffusione del solvente coincida con quello del solvente puro (standard interno).

Specie	Volume molecolare ( $\text{\AA}^3$ )	Molecole di $\text{C}_6\text{D}_6$ cancellate	Lato riscaldato ( $\text{\AA}$ )	Coeff. Diff. $\text{C}_6\text{D}_6$ $10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$
Mesetilene	234.21	4	39.94	2.39
DVTMDS	350.68	7	39.88	2.09
TVTMCTS	548.01	9	39.85	2.11
Pt(norbornene) <sub>3</sub>	509.09	9	39.85	2.17
Pt(DVTMDS) <sub>2</sub>	626.96	11	39.81	2.18
Pt <sub>2</sub> (DVTMDS) <sub>3</sub>	1002.99	15	39.75	1.88

Tabella 4.1: parametri utilizzati nelle dinamiche per il calcolo dei coefficienti di diffusione in benzene deuterato; i valori dei coefficienti di auto-diffusione del solvente devono essere confrontati con il valore ottenuto precedentemente di  $2.17 \cdot 10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$

Delle specie elencate in Tabella abbiamo già riportato la struttura nelle Figure (4.1), (1.12) e (1.13). Dai risultati riportati, vediamo che l'operazione di riscaldamento del volume ha avuto abbastanza successo, tranne che nel caso delle molecole di mesetilene e del complesso  $\text{Pt}_2(\text{DVTMDS})_3$ , dove il valore ottenuto si discosta abbastanza da  $2.17 \cdot 10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ . Un ulteriore affinamento sui valori dei coefficienti di diffusione delle specie soluto è stato quindi eseguito moltiplicando il valore ottenuto dalle simulazioni per il rapporto fra il valore *esatto* del coefficiente di auto-diffusione del solvente ( $2.17 \cdot 10^{-9}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) ed il valore riportato in Tabella (4.1) per ogni specie considerata. Tale correzione è stata chiaramente significativa solo per le due specie che non hanno ben riprodotto il valore del coefficiente di auto-diffusione del solvente.

I valori dei coefficienti di diffusione ottenuti secondo questa procedura sono riportati in Tabella (4.2), a confronto con i dati sperimentali; i valori teorici sono stati opportunamente riscaldati in maniera da dare lo stesso valore nel caso di coefficiente di diffusione della specie benzene in benzene deuterato. Da un punto di vista tecnico, sottolineiamo come i valori dei coefficienti di diffusione siano comunque molto sensibili alla qualità del potenziale di interazione benzene/benzene e soluto/benzene, alla densità del sistema (come abbiamo appena discusso) e che sia necessario accumulare una statistica consistente (di qualche ns, nel caso di celle contenenti una sola molecola di soluto) per ottenere un regime diffusivo dall'andamento lineare. Le simulazioni sono state tutte condotte nell'ensemble NVT raccogliendo una statistica pari a 1 ns, dopo aver atteso in media 200 ps di calibrazione della cella.

Specie	Coeff Diff. sperimentale ( $\text{\AA}^3$ )	Coeff. Diff. teorico ( $\text{\AA}^3$ )
Benzene	27.0	27.0 (100 %)
Mesetilene	17.7	17.3 ( 98 %)
DVTMDS	13.0	9.8 ( 75 %)
TVTMCTS	11.0	8.8 ( 80 %)
Pt(norbornene) <sub>3</sub>	9.6	8.7 ( 91 %)
Pt <sub>2</sub> (DVTMDS) <sub>3</sub>	6.5	5.2 ( 80 %)

Tabella 4.2: valori teorici e sperimentali dei coefficienti di diffusione delle specie riportate nella prima colonna; i valori teorici sono stati riscaldati al fine di riprodurre il valore sperimentale del coefficiente di diffusione del benzene in benzene deuterato

Dai risultati riportati, risulta che l'accordo risulta meno buono nel caso dei tre sistemi contenenti il gruppo silossano (DVTMDS, TVTMCTS e  $\text{Pt}_2(\text{DVTMDS})_3$ ), per i quali la mobilità è maggiormente sottostimata

rispetto al risultato sperimentale. Questo fatto può essere dovuto ad un'incorretta parametrizzazione di tale gruppo nel force field MM3: in particolare, l'errore potrebbe risiedere nella sovrastima del valore del momento dipolare associato a questo gruppo; un momento dipolare eccessivo dà infatti una maggiore interazione elettrostatica con le molecole di solvente e riduce la mobilità della specie in cui tale gruppo è contenuto. Tale ipotesi è al momento sotto indagine.

Un'ultima considerazione riguarda la procedura sperimentale con cui questi coefficienti di diffusione sono misurati sperimentalmente: la misura sfrutta la tecnica NMR-DOSY (*Nuclear Magnetic Resonance-Diffusion Ordered Spectroscopy*) [146], una tecnica che vede l'applicazione della spettroscopia di risonanza magnetica nucleare allo studio della diffusione. Dal momento che il segnale che viene monitorato è quello del protone ( $^1\text{H}$ ), il solvente non deve interagire con il segnale del soluto e perciò deve essere *invisibile* alle frequenze di risonanza del protone: questo il motivo per cui vengono utilizzati solventi deuterati.

### 4.3 Studio di complessi metallorganici $\text{Pt}_n(\text{ligando})_m$

In questa sezione verranno studiati da un punto di vista teorico i complessi metallorganici  $\text{Pt}_n(\text{ligando})_m$ , al variare del numero di atomi metallici ed al variare della natura e del numero di leganti organici coordinati: in questo studio preliminare consideriamo solo sistemi contenenti al massimo due atomi di platino, coordinati a leganti organici di natura vinilica o arilica. Per ogni sistema, è stata indagata la natura del legame, la struttura e l'energetica dell'interazione metallo/specie organica.

I dettagli computazionali dei calcoli DFT sono gli stessi esposti nella sezione riguardante la derivazione del potenziale di interazione  $\text{Pt}/\text{C}=\text{C}$  (sezione 1.1.5). I calcoli sono stati eseguiti utilizzando il modulo DFT del software NWChem scegliendo di adottare il funzionale B3LYP per la descrizione dell'energia di scambio-correlazione. Il set di base scelto comprendeva funzioni gaussiane di qualità triplo- $\zeta$  più funzioni di polarizzazione ( $f$  sull'atomo di platino,  $d$  sull'atomo di carbonio, di ossigeno e di silicio e  $p$  sull'atomo di idrogeno). I calcoli sono stati eseguiti tutti spin-unrestricted.

#### 4.3.1 Analisi dell'interazione $\text{Pt}/\text{C}=\text{C}$ e descrizione dei sistemi $\text{Pt}_1(\text{ligando})_m$

Prima di addentrarci nello studio delle strutture dei complessi  $\text{Pt}_n(\text{ligando})_m$ , è utile condurre un'analisi preliminare dell'interazione  $\text{Pt}^0/\text{C}=\text{C}$  (doppio legame carbonio-carbonio). Per condurre questa analisi, ci baseremo sui risultati DFT del calcolo dell'interazione di un atomo di platino con una molecola di etilene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) [147]. In fase gassosa, l'atomo di platino si trova in uno stato fondamentale di tripletto contraddistinto dalla configurazione elettronica  $5d^96s^1$ ; quando l'atomo di platino si trova ad interagire con la molecola di etilene, si osserva una transizione dallo stato di tripletto  $5d^96s^1$  allo stato di singoletto  $5d^{10}6s^0$ : tale transizione svuota l'orbitale  $6s$  del platino, rendendolo disponibile per una *donazione* di densità di carica elettronica dalla specie organica. Gli orbitali  $d$ , completamente pieni, sono a loro volta disponibili a *retrodonare* densità elettronica agli orbitali  $\pi^*$  del doppio legame. Tale fenomeno è chiarissimo dall'analisi della densità degli orbitali molecolari del complesso riportati in Figura (4.3).

Il processo di transizione allo stato di valenza è accompagnato da un incremento dell'energia del sistema dell'ordine di 0.5 eV (ottenuto come differenza fra la configurazione di singoletto e di tripletto del platino, mediando il contributo di spin-orbita). Una volta nello stato di valenza, la formazione del legame chimico si accompagna ad un sensibile guadagno di energia, 2.67 eV. Complessivamente, la variazione totale di energia della reazione:



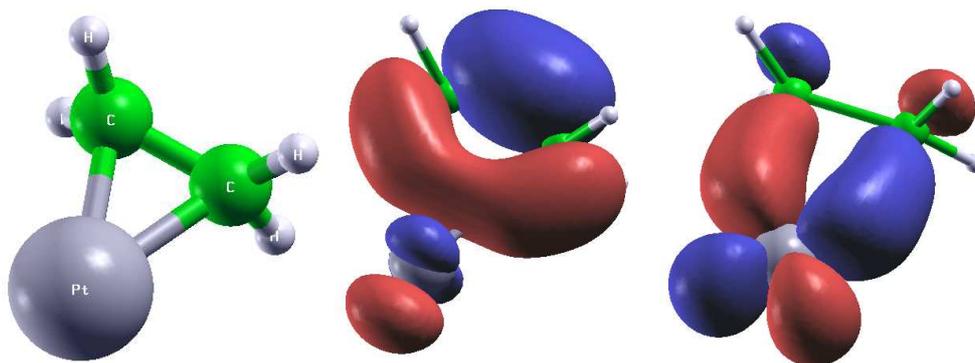


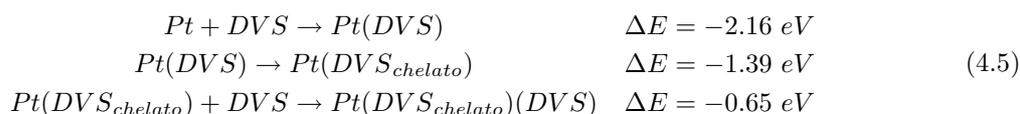
Figura 4.2: la struttura del complesso  $Pt(C_2H_4)$  e due dei suoi orbitali molecolari in cui appare il processo di donazione densità  $\pi \rightarrow$  orbitale ibrido  $ds$  del platino ed il processo inverso di retrodonazione densità  $d$  del platino  $\rightarrow$  orbitale  $\pi^*$  dell'etilene. Le due superfici isopotenziali riportate corrispondono al valore di 0.07 a.u

è pari a 2.17 eV a favore della formazione del complesso metallorganico. All'aumentare della distanza platino-etilene, si osserva uno *spin-crossing* che si accompagna alla rottura del legame chimico: lo stato asintotico (dove i due frammenti si trovano a distanza infinita fra loro) è caratterizzato da uno spin diverso da quello dello stato di legame.

Il complesso  $Pt(C_2H_4)$  può a sua volta legare una seconda ed una terza molecola di etilene a formare nuovi complessi in cui, in buona approssimazione, tutti gli atomi di carbonio si trovano sullo stesso piano dell'atomo di platino. Nel caso di tre leganti, si ottiene il complesso stabile  $Pt(C_2H_4)_3$  che è stato utilizzato per la parametrizzazione del potenziale platino/doppio legame C=C perché corrispondente all'unità metallorganica presente nei complessi riportati nelle Figure (1.12) e (1.13). Il meccanismo di formazione del legame è lo stesso anche in presenza di un numero maggiore di molecole di etilene; il guadagno energetico dovuto all'aggiunta di una seconda e di una terza molecola di legante è comunque minore che non nel caso della reazione (4.2):



Le energie di interazione trovate sono valide in buona approssimazione anche nel caso in cui le molecole di etilene siano sostituite da molecole di leganti a terminazione vinilica: se consideriamo infatti i tre complessi mostrati in Figura (4.4), vediamo che essi corrispondono ai casi in cui l'atomo di platino è coordinato rispettivamente a una, due o tre molecole di etilene; la specie legante è il surfattante 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisilossano (DVTMDS). L'energia delle reazioni corrispondenti alla formazione dei legami metallo/vinile (in cui indichiamo la specie legante semplicemente come DVS) sono molto simili a quelle delle reazioni mostrate precedentemente con le sole molecole di etilene:



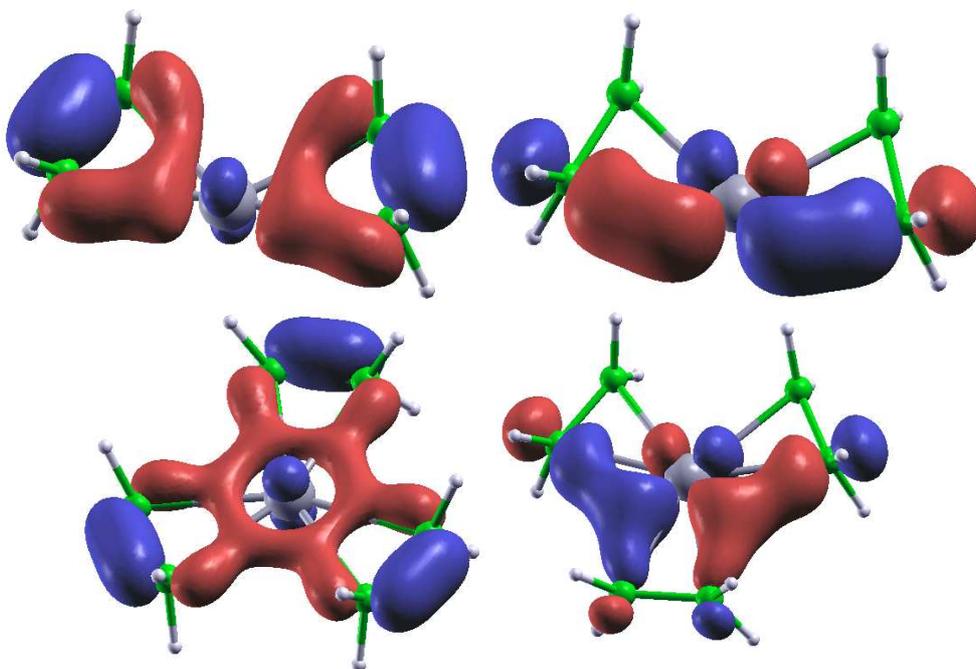


Figura 4.3: la struttura dei complessi  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (prima riga) e  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$  (seconda riga) ed alcuni orbitali molecolari

Questo risultato ci porta alla conclusione che l'utilizzo delle sole molecole di etilene permette una buona modellizzazione dell'interazione di leganti a terminazione vinilica con una notevole riduzione del costo computazionale.

Per completare lo studio, abbiamo anche calcolato la barriera dissociativa corrispondente alla reazione di decomposizione del complesso  $\text{Pt}(\text{DVTMDS})_2$ : come mostrato in Figura (4.5), la reazione corrisponde al distacco di uno dei tre gruppi vinilici dal complesso, più in particolare al distacco della specie DVTMDS non chelata, cioè legata al platino attraverso un solo gruppo vinilico.

La curva di energia riportata in figura è stata ottenuta aumentando progressivamente la distanza fra il centro di massa della parte vinilica del gruppo uscente e l'atomo di platino; tenendo fisso il valore di tale distanza, per ogni punto è stata eseguita un'ottimizzazione locale di tutti gli altri gradi di libertà del sistema. La curva trovata evidenzia che la frammentazione del complesso avviene senza alcuna barriera energetica aggiuntiva rispetto alla perdita dell'energia di legame Pt/vinile. Poiché il valore trovato (0.65 eV) non è elevatissimo, questo processo potrebbe essere già attivo a temperatura ambiente o a temperature leggermente superiori. Come risulta dall'evidenza sperimentale, infatti, la stabilità delle soluzioni contenenti surfattanti vinilici è protratta all'arco di alcuni mesi a temperatura ambiente, ma a tempi molto più brevi, già nel caso di blando riscaldamento. Quello che si verifica è che, una volta che il platino diventa coordinativamente insaturo (perde cioè un legante), esso può creare legami metallo-metallo con altre specie insature presenti in soluzione determinando una progressiva crescita del cluster metallico; una volta raggiunta una taglia critica, si ha una fase di crescita veloce e quindi la precipitazione dell'aggregato metallico con conseguente instabilità della soluzione.

La domanda che può sorgere a questo punto è se, una volta staccatasi la specie surfattante, potrebbe avvenire una sostituzione ad opera di una delle molecole di solvente circostante (benzene o benzene deutero). Se questo avvenisse, infatti, non sarebbe vero che il platino si trova in uno stato coordinativamente insaturo e quindi la crescita dell'aggregato metallico sarebbe ostacolata. Una prima indicazione della

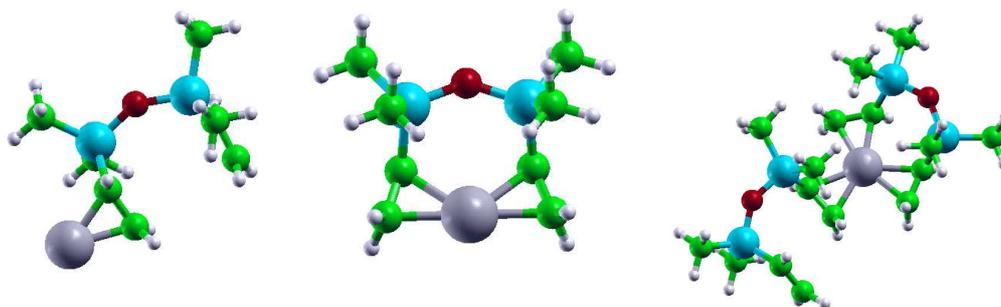


Figura 4.4: strutture dei composti Pt(DVTMDS) con il legante attaccato al platino per mezzo di un solo vinile, Pt(DVTMDS) in cui il legante è chelato e si attacca con due vinili al platino e Pt(DVTMDS)<sub>2</sub>

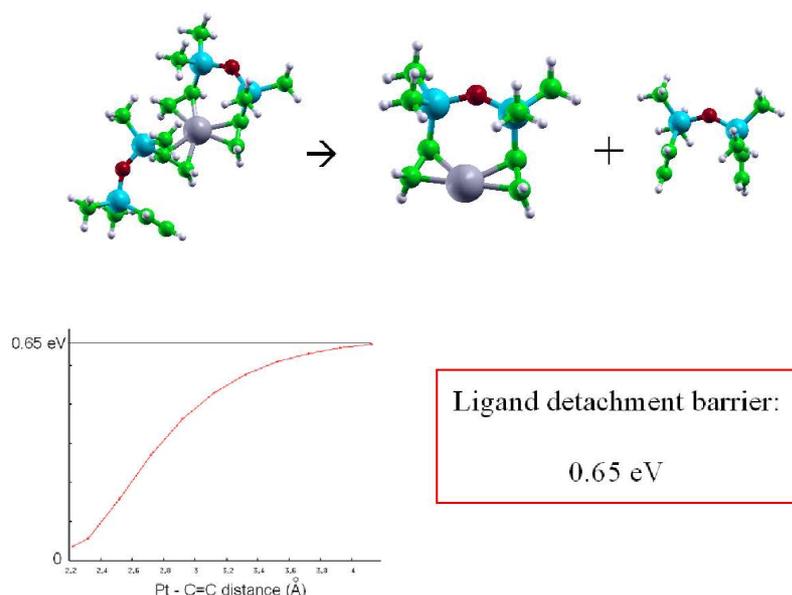


Figura 4.5: reazione di decomposizione del complesso Pt(DVTMDS)<sub>2</sub>: il gruppo DVTMDS legato al platino per un solo gruppo vinilico si allontana dal resto del complesso senza alcuna barriera energetica

risposta a questa domanda la si ha dal fatto che, se nel processo CVD la co-condensazione dei vapori del metallo avviene solo in presenza dei vapori del solvente (e non anche di un surfattante), la stabilità della soluzione ottenuta si protrae per un lasso di tempo di pochi giorni, ad indicare che l'interazione con le sole molecole di solvente è molto più debole che non con le molecole di eventuali specie surfattanti aggiunte. Per fare luce su questo punto, ci è parso comunque opportuno eseguire uno studio diretto dell'interazione di atomi di platino anche con leganti organici di natura arilica. Il primo sistema che abbiamo preso in considerazione è stato il sistema Pt/benzene.

Dai risultati ottenuti su questo sistema, risulta evidente che la modalità di interazione fra metallo e parte organica è molto simile al caso di legame del platino con la molecola di etilene: l'entità energetica del legame chimico è però fortemente ridotta dalla necessità di rompere il sistema aromatico e di localizzare gli elettroni  $\pi$  del benzene; per questa ragione il benzene si dimostra un legante significativamente più debole dell'etilene:



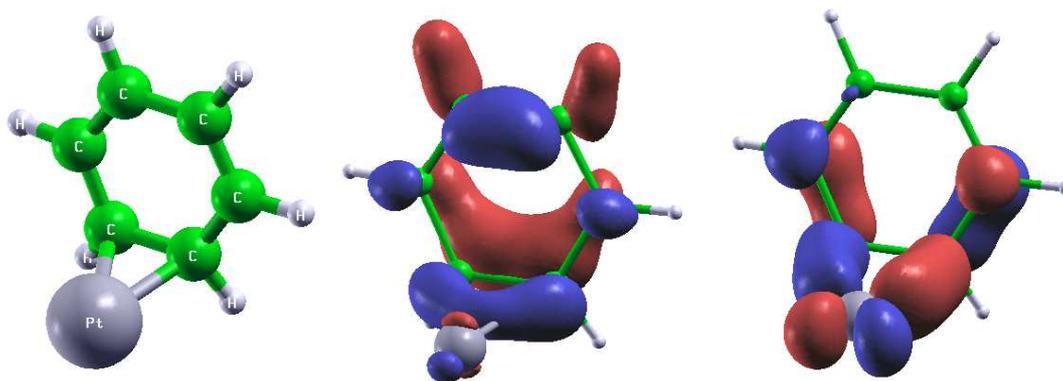


Figura 4.6: struttura del complesso Pt(benzene) e due dei suoi orbitali molecolari che mettono in luce il meccanismo di donazione/retrodonazione di densità elettronica fra metallo e specie organica

La struttura ottimizzata del complesso, insieme a due orbitali molecolari che evidenziano il processo di donazione/retrodonazione sono riportati nella Figura (4.6). Il mesetilene,  $C_6H_3(CH_3)_3$ , che viene spesso utilizzato come specie solvente, si comporta in maniera del tutto analoga al benzene con un'energetica di reazione praticamente identica:



La debolezza del legame Pt/arile è ulteriormente confermata nel momento in cui andiamo a considerare la possibile addizione di un secondo e di un terzo benzene a completare la coordinazione dell'atomo di platino, in analogia con quanto osservato nel caso dei leganti vinilici. Il secondo benzene si lega con un'energia di interazione pari a 1.04 eV, mentre un terzo benzene non riesce a legarsi al complesso: quest'ultimo fatto è significativo, perché significa che, in presenza di un solvente arilico, o anche di un surfattante arilico, non si realizza una completa saturazione della valenza coordinativa del platino, con conseguente possibilità di crescita dei cluster metallici anche a temperatura ambiente. Lo stesso comportamento si realizza anche quando il platino è coordinato a gruppi vinilici ed un gruppo benzenico tenta di attaccarsi: un benzene riesce a legarsi al complesso  $Pt(C_2H_4)$  con un'energia di interazione di 0.80 eV; un benzene non riesce però a legarsi al complesso  $Pt(C_2H_4)_2$ . Questo dimostra che, nel caso di frammentazione del complesso  $Pt(DVTMDS)_2$  considerato poc'anzi, una volta che il platino si trova in uno stato coordinativamente insaturo per perdita di una molecola di surfattante, al posto del legante vinilico non può subentrare una molecola di solvente arilico (benzene o mesetilene) bloccando la coordinazione del metallo: l'unico processo che può verificarsi è l'addizione di un altro frammento che determina la formazione di un legame Pt-Pt e la conseguente crescita dell'aggregato metallico.

Per concludere questa sezione, riassumiamo in Tabella (4.3) tutti i risultati ottenuti sul sistema  $Pt_1(\text{ligando})_m$  (ed anche alcuni risultati non discussi esplicitamente).

### 4.3.2 Descrizione dei sistemi $Pt_2(\text{ligando})_m$

Nel caso dell'interazione di un dimerico di platino con leganti organici la situazione diviene un po' più complicata.

In fase gassosa, il dimerico  $Pt_2$  è caratterizzato da uno stato fondamentale di tripletto: analizzando gli orbitali molecolari della molecola, si vede che gli orbitali  $5d$  si ibridizzano notevolmente con l'orbitale  $6s$  dando un legame di tipo  $\sigma$  a carattere parzialmente misto  $ds$ . A livello B3LYP l'interazione Pt-Pt è stimata 2.15 eV, mentre la distanza di equilibrio risulta pari a 2.53 Å; come ben noto, questo funzionale non descrivere molto bene il legame metallico; se, infatti, utilizziamo il funzionale BPW91, l'energia di

Complesso	Energia di legame (eV)
Pt+Etilene	2.17
Pt+Benzene	1.73
Pt(Etilene)+Etilene	1.36
Pt(Etilene)+Benzene	0.80
Pt(Benzene)+Etilene	1.71
Pt(Benzene)+Benzene	1.04
Pt(Etilene) <sub>2</sub> +Etilene	0.74
Pt(Etilene) <sub>2</sub> +Benzene	< 0
Pt(Benzene) <sub>2</sub> +Etilene	< 0
Pt(Benzene) <sub>2</sub> +Benzene	< 0

Tabella 4.3: tabella riassuntiva dei parametri energetici dell'interazione platino/legante, nel caso di leganti organici vinilici o arilici

legame sale a 3.24 eV (valore che ben si confronta con la misura sperimentale di 3.15 eV circa [148]) e la distanza di equilibrio diminuisce al valore di 2.37 Å. Queste differenze non sono per nulla trascurabili; nonostante questo, come vedremo in seguito, esse non sembrano essere determinanti per sovertire qualitativamente l'entità dell'interazione del dimero metallico con le specie organiche leganti.

Se il dimero Pt<sub>2</sub> interagisce con una molecola di etilene, si possono realizzare due diverse configurazioni: la prima è riportata in Figura (4.7): come si vede dagli orbitali molecolari riportati in figura, in questa configurazione l'interazione metallo/etilene si basa sugli stessi meccanismi di donazione/retrodonazione evidenziati nel caso del singolo atomo di platino; in seguito ci riferiremo a questo tipo di configurazione parlando di interazione  $\pi$ . Il legame platino/etilene è però sostanzialmente più debole che nel caso dell'atomo metallico isolato (1.62 eV invece che 2.67 eV); nella formazione di questo legame, non si osserva lo spin-crossing: lo stato globale risulta di tripletto sia per una maggiore tendenza del sistema ad ottimizzare l'interazione metallo-metallo che non quella metallo/ligando organico, sia perché gli elettroni del legame  $\sigma$  risultano più mobili e si possono spostare sull'atomo di platino lontano dal ligando.

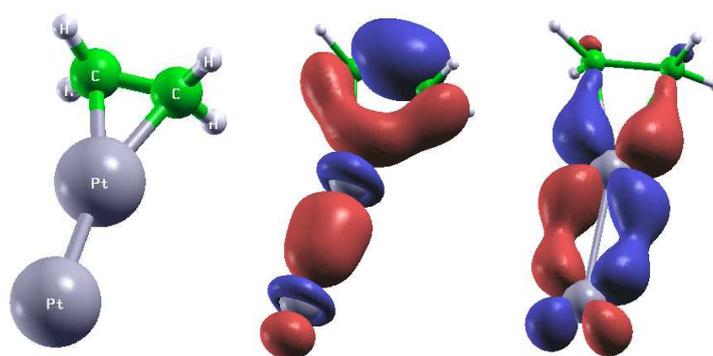


Figura 4.7: una possibile configurazione del complesso Pt<sub>2</sub>(etilene): il meccanismo di formazione del legame coinvolge un processo di donazione di densità  $\pi$  agli orbitali del metallo e di retrodonazione di densità metallica all'orbitale  $\pi^*$  dell'etilene

La seconda configurazione è riportata in Figura (4.8) e risulta più stabile della configurazione di Figura

(4.7) di circa 0.70 eV. In questa configurazione si osserva la formazione di legami di tipo  $\sigma$  fra i due atomi di platino e i due atomi di carbonio; tale processo è accompagnato da una sensibile riduzione delle distanze Pt/C rispetto alla prima configurazione (2.02 Å invece che 2.16 Å) e da un corrispondente aumento della distanza carbonio-carbonio (da 1.40 Å a 1.51 Å) causata del fatto che il doppio legame carbonio-carbonio si trasforma a tutti gli effetti in un legame singolo. A riprova di questo, si nota anche che l'ibridazione dei carboni passa da  $sp^2$  a  $sp^3$  con disposizione tetraedrica dei quattro atomi di idrogeno legati ai carboni. L'accoppiamento dei due elettroni spaiati sul dimero  $Pt_2$  fa sì che lo stato di spin globale di questo sistema sia nullo (singoletto). L'interazione fra il dimero metallico e la specie organica è ovviamente più forte e pari a circa 2.32 eV (1.62 eV + 0.70 eV).

Da un punto di vista del funzionale utilizzato, il BPW91, che, come già sottolineato, attribuisce una

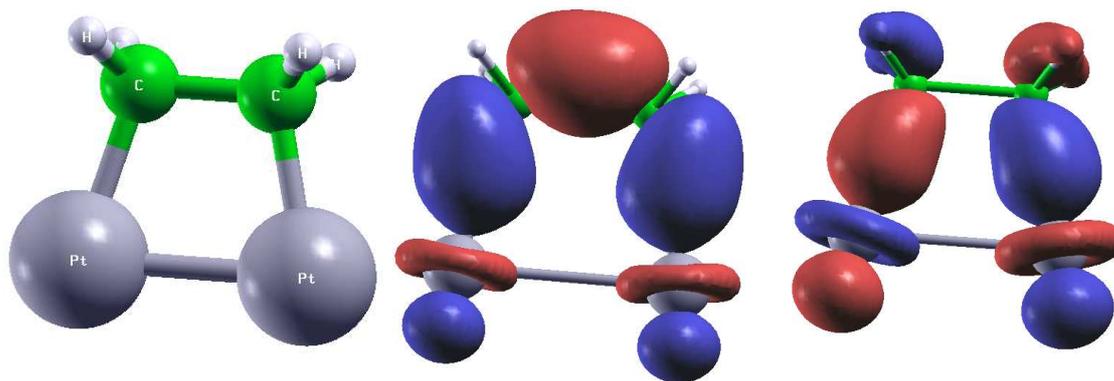


Figura 4.8: la configurazione del complesso  $Pt_2$ (etilene) nel caso di formazione di legami alchilici. Dall'analisi degli orbitali risulta chiara la formazione di legami  $\sigma$  fra carbonio e platino

maggior forza all'interazione metallo-metallo, attribuisce meno importanza al guadagno dall'interazione con la parte organica che si realizza nella formazione di legami alchilici: con questo funzionale, la specie alchilica risulta favorita rispetto alla specie con interazione  $\pi$  di circa 0.46 eV (e non 0.70 eV come nel caso B3LYP); la differenza è quindi quantitativa ma non qualitativa.

Nel caso in cui il dimero interagisca con due molecole di etilene, tenendo conto delle due possibili configurazioni precedenti (formazione di legami alchilici platino/carbonio o semplice interazione  $\pi$ ), si possono realizzare varie possibilità, le più significative delle quali sono riportate in Figura (4.9). Tutte queste configurazioni sono caratterizzate da spin nullo.

Nel momento in cui la configurazione di Figura (4.7) vede l'avvicinamento di una seconda molecola di etilene dalla parte opposta della prima (dando la configurazione (a) della Figura (4.9)), si ha un rimescolamento della densità elettronica del dimero ed uno spin-crossing da stato di tripletto a stato di singoletto; in altre parole, per interagire con due molecole di etilene, il sistema sacrifica parte della stabilità del legame metallo-metallo, come si può apprezzare dall'aumento notevole della distanza platino-platino in questa configurazione (2.78 Å invece che 2.53 Å). L'energia di interazione del secondo etilene appare molto minore di quella del primo, 0.57 eV invece che 1.62 eV, ma bisogna considerare che tale energia di interazione è diminuita dalla spesa necessaria alla promozione del dimero metallico a basso stato di spin. Delle quattro configurazioni mostrate in figura, quella che risulta più bassa in energia è la struttura (b), in cui uno dei due etileni interagisce mediante formazione di legami alchilici con il dimero, mentre il secondo etilene interagisce tramite interazione  $\pi$ . L'energia di interazione dell'etilene che si lega mediante interazione  $\pi$  al complesso di Figura (4.8) è pari a 1.12 eV: questo valore risulta chiaramente più basso del valore di 1.62 eV trovato precedentemente nel caso di interazione  $\pi$ , a causa della presenza dell'etilene

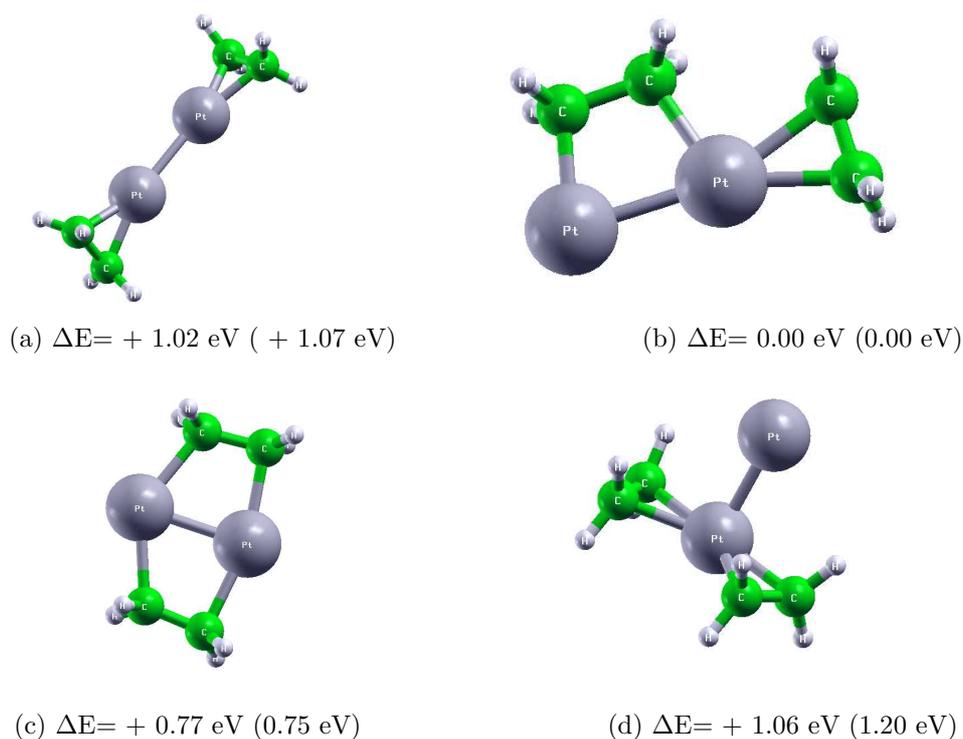


Figura 4.9: le quattro configurazioni del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_2$ : tutte sono caratterizzate da spin nullo. Sotto ad ogni struttura, è riportata la differenza di energia rispetto alla configurazione di minimo calcolata con il funzionale B3LYP; in parentesi è riportata la stessa quantità ma calcolata con il funzionale BPW91

già legato in configurazione alchilica. Anche nel caso del sistema  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_2$ , l'utilizzo del funzionale BPW91 non determina cambiamenti qualitativi nell'ordinamento energetico delle strutture considerate ma solo piccole variazioni quantitative, come riportato in Figura (4.9). È interessante notare come, a partire dalla configurazione di minimo del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})$ , l'aggiunta del secondo gruppo avviene per interazione  $\pi$ , mentre la formazione di nuovi legami alchilici è nettamente sfavorita (la configurazione (c) è più in alto in energia della (a) di circa 0.8 eV).

Consideriamo ora il caso del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_3$ : in questo caso, sulla base della struttura di minimo ottenuta per il complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_2$ , abbiamo provato ad aggiungere una terza molecola di etilene nelle tre configurazioni riportate in Figura (4.10). Come nel caso precedente, tutte le strutture sono caratterizzate da valore nullo dello spin. La configurazione più bassa è risultata la (a), in cui possiamo notare che l'aggiunta della terza molecola di legante ha provocato una riduzione del carattere alchilico dell'interazione anche per il secondo gruppo a favore di un maggiore carattere  $\pi$  dell'interazione globale: ciò è in linea con i risultati ottenuti precedentemente (in cui abbiamo visto che l'aggiunta del secondo gruppo rispetto al primo era favorita in configurazione  $\pi$ ) ed intuitivamente comprensibile se pensiamo che l'interazione  $\pi$  ha un carattere maggiormente delocalizzato e quindi favorisce l'aggiunta e la stabilizzazione di un numero maggiore di gruppi coordinati; d'altronde, l'impossibilità di formare legami direzionali alchilici forti con più di un atomo di carbonio per atomo di platino destabilizza le configurazioni alchiliche in sistemi ad alto numero di leganti coordinati.

Queste considerazioni sono perfettamente confermate dai risultati sul complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_4$ : delle due strutture riportate in Figura (4.11), entrambe corrispondenti a stati di spin nullo, lo stato fondamentale corrisponde alla struttura (a), dove l'interazione del dimero metallico con le quattro molecole di etilene avviene esclusivamente attraverso interazione di tipo  $\pi$ . La struttura (b), invece, che si trova più in alto in energia di 0.43 eV, vede due gruppi etilenici in configurazione  $\pi$  e due gruppi a ponte in configurazione alchilica. Confrontando queste due strutture con quelle riportate in Figura (4.10), si può osservare che lo stato fondamentale del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_3$  produce lo stato fondamentale del com-

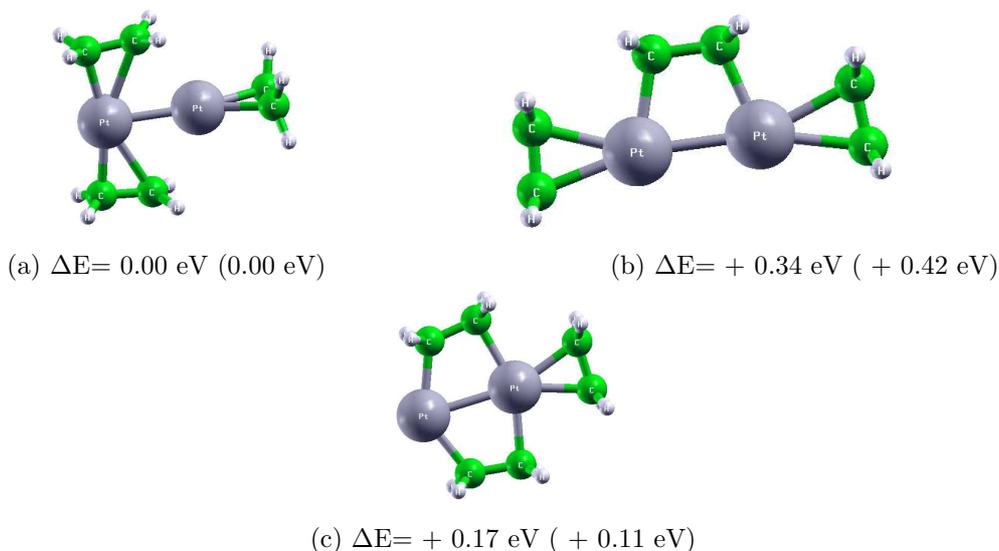


Figura 4.10: le tre configurazioni del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_3$ : tutte sono caratterizzate da spin nullo. Sotto ad ogni struttura, è riportata la differenza di energia rispetto alla configurazione di minimo calcolata con il funzionale B3LYP; in parentesi è riportata la stessa quantità ma calcolata con il funzionale BPW91

plesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_4$  mediante addizione in configurazione  $\pi$  di una molecola di etilene sul platino legato ad un solo gruppo vinilico; inoltre, la configurazione (b) del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_4$  può essere ottenuta dalla struttura (b) del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_3$  per addizione di una molecola di etilene in configurazione alchilica, oppure dalla configurazione (c) del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_3$  per addizione di una molecola di etilene in configurazione  $\pi$  sull'atomo di platino insaturo.

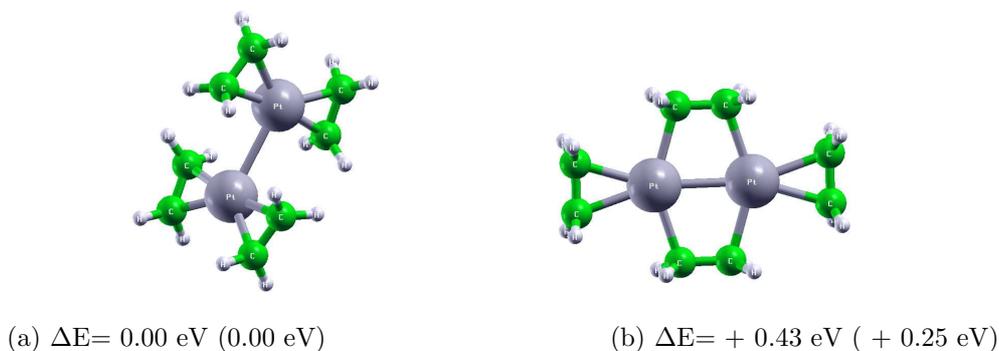


Figura 4.11: le due configurazioni del complesso  $\text{Pt}_2(\text{etilene})_4$ : entrambe sono caratterizzate da spin nullo. Sotto ad ogni struttura, è riportata la differenza di energia rispetto alla configurazione di minimo calcolata con il funzionale B3LYP; in parentesi è riportata la stessa quantità ma calcolata con il funzionale BPW91

Da questa analisi preliminare, quindi, si può concludere che le configurazioni con legame  $\pi$  si realizzano in regime di *saturazione coordinativa*, ossia quando è alto il rapporto fra molecole di legante ed atomi di platino; al contrario, in regime di *insaturazione coordinativa*, ossia quando il rapporto fra molecole di legante ed atomi di platino risulta basso, sono favoriti complessi alchilici con legami  $\sigma$  platino/carbonio, molto più reattivi ad attacchi nucleofili, inserzioni in legami C-H ecc.

# Ringraziamenti

Si ringrazia il progetto SSA-TMN (Supra)-Self-Assemblies of Transition Metal Nanoclusters, afferente ai progetti SONS (Self-Organized Nano-Structures) dell'ESF (European Science Foundation) e guidato dal Dott. Alessandro Fortunelli, per aver finanziato la borsa di dottorato della durata di tre anni nell'ambito delle Scienze Chimiche.

Si ringrazia anche il progetto europeo GSOMEN (Growth and Supra-Organization of noble and transition Metal Nanoclusters) del 6<sup>th</sup> Framework Programme, guidato dal Dott. Alessandro Fortunelli, per avere anch'esso contribuito alle spese del dottorato.

# Bibliografia

- [1] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A*, **145**, 1 (1999)
- [2] P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1695 (1999)
- [3] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.*, **31**, 235, (1998)
- [4] H. J. Freund, *Surf. Sci.*, **500**, 271, (2002)
- [5] C. Binns, *Surf. Sci. Rep.*, **44**, 1, (2001)
- [6] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2455, (2001)
- [7] M. P. Pileni, *C. R. Chimie*, **6**, 965, (2003)
- [8] R. McWeeny, *Coulson's valence*, Oxford University Press, New York, (1979)
- [9] G. Grosso, G. Pastori Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, New York, (2000)
- [10] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science, Springer, Berlin (1995)
- [11] *Nanotechnology*, edited by G. L. Timp, Springer-Verlag, New York (1999)
- [12] Y. Lalatonne, L. Motte, V. Russier, A. T. Ngo, P. Bonville, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1848, (2004)
- [13] M. Walter, H. Häkkinen, *Phys. Rev. B*, **72**, 205440, (2005)
- [14] L. M. Molina, B. Hammer, *Phys. Rev. B*, **69**, 155424, (2004)
- [15] M. Moseler, H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 176103, (2002)
- [16] O. Meerosn, G. Sitja, C. R. Henry, *Eur. Phys. J. D*, **34**, 119, (2005)
- [17] K. Wu, J. Li, C. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 353, (2004)
- [18] R. H. Xie, G. W. Bryant, J. Zhao, T. Karr, V. H. Smith, *Phys. Rev. B*, **71**, 125422, (2005)
- [19] K. Judai, S. Abbet, A. S. Wörz, U. Heiz, C. R. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2732, (2004)
- [20] M. Yulikov, M. Sterrer, M. Heyde, H. P. Rust, T. Risse, H. J. Freund, G. Pacchioni, A. Scagnelli, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 146804, (2006)
- [21] C. Barth, O. H. Pakarinen, A. S. Foster, C. R. Henry, *Nanotechnology*, **17**, S128, (2006)
- [22] C. Barth, C. R. Henry, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 196102, (2003)

- [23] M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H. P. Rust, G. Pacchioni, T. Risse, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **45**, 2630, (2006)
- [24] F. Leroy, G. Renaud, A. Letoublon, R. Lazzari, C. Mottet, J. Goniakowski, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 185501, (2005)
- [25] G. Hamm, C. Barth, C. Becker, K. Wandelt, C. R. Henry, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 126106, (2006)
- [26] E. Aprà, R. Ferrando, A. Fortunelli, *Phys. Rev. B*, **73**, 205414, (2006)
- [27] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.*, **84**, 457 (1927)
- [28] A. Messiah, *Quantum Mechanics*, Vol. 1, Noth Holland, Amsterdam (1961)
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
- [31] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23**, 542 (1927); E. Fermi, *Z. Phys.*, **48**, 73 (1928);
- [32] V. Fock, *Z. Phys.*, **61**, 126 (1930); J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930)
- [33] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.*, **61**, 689 (1989)
- [34] D. M. Ceperley, *Phys. Rev. B.*, **18**, 3126 (1978); D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980);
- [35] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 1665 (1985); J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986);
- [36] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4524 (1986); C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988)
- [37] J. P. Perdew, K. Burke K., M. Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993)
- [39] E. Aprà, A. Fortunelli, *J. Mol. Struct.*, **501-502**, 251 (2000)
- [40] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1988)
- [41] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York (1989)
- [42] A. Fortunelli, O. Salvetti, *J. Comp. Chem.*, **12**, 36 (1990)
- [43] A. Fortunelli, O. Salvetti, *Chem. Phys. Lett.*, **186**, 372 (1991)
- [44] S. Simon, M. Duran, J. J. Dannenberg, *J. Chem. Phys.*, **105**, 11024, (1988)
- [45] S. Goedecker, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1085, (1999)
- [46] C. Elsässer, M. Fähnle, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B*, **49**, 13975, (1994)
- [47] F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**, 22, (1993)
- [48] A. Fortunelli, A. M. Velasco, *Int. J. Mol. Quantum Chem.*, **99**, 654, (2004)

- [49] P. Pyykkö *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 4412, (2004)
- [50] D. J. Wales, J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 5111, (1997)
- [51] E. Aprà, F. Baletto, A. Fortunelli, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 065502, (2004)
- [52] C. Höfner, J. W. Rabalais, *Surf. Sci.*, **400**, 189, (1998)
- [53] J. Li, X. Li, H. J. Zhai, L. S. Wang, *Science*, **299**, 864, (2003)
- [54] W. Vervisch, C. Mottet, J. Goniakowski *Phys. Rev. B*, **65**, 245411, (2002)
- [55] L. Giordano, G. Pacchioni, *Surf. Sci.*, **575**, 197, (2005)
- [56] G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Nita, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 246103, (2005)
- [57] L. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 146103, (2005)
- [58] L. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell, H. Jónsson, *Surf. Sci.*, **600**, 1351, (2006)
- [59] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, D. Fuchs, S. Dorfman, *Superlattices Microstruct.*, **36**, 63, (2004)
- [60] G. Barcaro, A. Fortunelli, *J. Chem. Theory Comput.*, **1**, 972, (2005)
- [61] A. Del Vitto A., G. Pacchioni, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 8040, (2005)
- [62] C. Inntam, L. Moskaleva, I. V. Yudanov, K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* **417** 515, (2006)
- [63] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2786, (1997)
- [64] A. V. Matveev, K. Neyman, I. Yudanov, N. Rösch, *Surf. Sci.*, **426**, 123, (1999)
- [65] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8551, (1989); J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8566, (1989); J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8576, (1989);
- [66] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, New York (1987)
- [67] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 438, (1991)
- [68] R. A. Kendall, E. Aprà, D. E. Bernholdt, E. J. Bylaska, M. Dupuis, G. I. Fann, R. J. Harrison, J. Ju, J. A. Nichols, J. Nieplocha, T. P. Straatsma, T. L. Windus and A. T. Wong, *Comp. Phys. Comm.*, **128**, 260 (2000)
- [69] C. M. Goringe, D. R. Bowler, E. Hernández, *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1447, (1997)
- [70] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1357, (1998)
- [71] G. Rossi, R. Ferrando, *Chem. Phys. Lett.*, **423**, 17, (2006)
- [72] B. Hartke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 9973, (1993)
- [73] R. Biswas, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B*, **34**, 895, (1986)
- [74] G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Rossi, F. Nita, R. Ferrando, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23197, (2006)
- [75] C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.*, **90**, 2154, (1989)

- [76] H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107, (1935)
- [77] G. Mills, H. Jónsson, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1124, (1994)
- [78] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9901, (2000)
- [79] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2471, (1985)
- [80] A. F. Voter, F. Montalenti, T. C. Germann, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **32**, 321, (2002)
- [81] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10644, (1998); S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **109**, 10657, (1998);
- [82] F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, **77**, 371, (2005)
- [83] W. A. deHeer, *Rev. Mod. Phys.*, **65**, 611, (1993)
- [84] P. Milani, S. Iannotta, *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer, Berlin (1999)
- [85] B. Raoult, J. Farges, *Rev. Sci. Instrum.*, **44**, 430, (1973)
- [86] K. Sattler, J. Mühlback, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 821, (1980); T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6511, (1981);
- [87] J. L. Rousset, A. M. Cadrot, F. S. Aires, A. Renouprez, P. Mélinon, A. Pérez, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 1171, (1996); E. Cottancin, J. Lermé, M. Gaudry, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Prével M. Treilleux, P. Mélinon, *Phys. Rev. B*, **62**, 5179, (2000)
- [88] J. B. Anderson, J. B. Fenn, *Phys. Fluids*, **8**, 780, (1985)
- [89] S. Børnholm, J. Borggreen, O. Echt, K. Hansen, J. Pedersen, H. D. Rasmussen, *Z. Phys. D, Mol. Clusters*, **19**, 47, (1991)
- [90] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1459, (1997)
- [91] M. José-Yacamán, J. A. Ascencio, H. B. Liu, J. Gardea-Torresdey, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 1091, (2001)
- [92] G. Rossi, A. Rapallo, C. Mottet, A. Fortunelli, F. Baletto, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 105503, (2004)
- [93] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. deHeer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141, (1984)
- [94] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1998)
- [95] C. L. Cleveland, U. Landman, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7376, (1991)
- [96] J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3491, (1986)
- [97] J. P. K. Doye, D. J. Wales, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4234, (1995)
- [98] F. Baletto, J. P. K. Doye, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 075503, (2002)
- [99] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, *Phys. Rev. B*, **66**, 155420, (2002)
- [100] O. L. Paz-Borbon, R. L. Johnston, G. Barcaro, A. Fortunelli, *J. Phys. Chem. C*, in press, (2007)
- [101] T. P. Martin, *Solid State Ionics*, **131**, 3, (2000)

- [102] J. Zhao, Y. Luo, G. Wang, *Eur. Phys. J. D*, **14**, 309, (2001)
- [103] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 1997
- [104] H. Ulmer, J. Mitrovics, G. Noetzel, U. Weimar, W. Goepel, *Sens. Actuators B*, **43**, 24, (1997)
- [105] I. Lundstroem, *Sens. Actuators A*, **56**, 75, (1996)
- [106] First Toyota workshop on magnetism and magnetic materials for high density information storage, Toyota Institute of Technology, 1997; in *J. Magn. Magn. Mater.*, vol 175, Elsevier Bruxelles, (1997)
- [107] A. Mie, *Ann. Phys.*, **25**, 377, (1908)
- [108] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti, *Phys. Rev. B*, **33**, 1308, (1986)
- [109] O. Robach, G. Renaud, A. Barbier, *Surf. Sci.*, **401**, 227, (1998)
- [110] M Chiesa, M. C. Paganini, E. Giamello, D. M. Murphy, C. Di Valentin, D. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 861, (2006)
- [111] S. Abbet, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, H. Häkkinen, U. Landman U. Heiz, *Surf. Sci.*, **514**, 249, (2002)
- [112] G. J. Hutchings, M. Haruta, *Appl. Catal. A*, **291**, 2, (2005)
- [113] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 9573, (1999)
- [114] K. Jug, T. Bredow, *J. Comp. Chem.*, **25**, 1551, (2004)
- [115] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **46**, 6671, (1992)
- [116] S. Baroni, A. Del Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi: <http://www.pwscf.org>
- [117] G. Barcaro, A. Fortunelli, *New J. Phys.*, in press, (2007)
- [118] G. Barcaro, A. Fortunelli, C. Mottet, G. Rossi, F. Nita, R. Ferrando, *Phys. Rev. Lett*, submitted, (2007)
- [119] G. Barcaro, A. Fortunelli, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 21021, (2006)
- [120] G. Barcaro, M. Causà, A. Fortunelli, *Theor. Chem. Acc.*, in press, (2007)
- [121] G. Barcaro, E. Aprà, A. Fortunelli, *Chem. Eur. J.*, submitted, (2007)
- [122] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R. E. Silverans, P. Lievens, *New J. Phys.*, **5**, 46, (2003)
- [123] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J. V. Barth, J. A. Venables, K. Kern, *Phys. Rev. B*, **61**, 11105, (2000)
- [124] K. Højrup-Hansen, S. Ferrero, C. R. Henry, *Surf. Sci.*, **226**, 167, (2004)
- [125] A. Fortunelli, *J. Mol. Struct.*, **493**, 233, (1999)
- [126] G. Schmid, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 2, pp. 636-644, Wiley-VCH, Wienheim, (1996)

- [127] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, vol. 2, pp. 1171-1172, Wiley-VCH, Weinheim, (1996)
- [128] H. Bönemann, W. Brijoux *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, chapter 7, pp. 165-196, Academic Press, San Diego, (1996)
- [129] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, W. Brijoux, H. Bönemann, *Langmuir*, **13**, 2591, (1997)
- [130] M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta*, **43**, 3637, (1998)
- [131] T. J. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. Britz, H. Bönemann, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 925, (1998)
- [132] E. Gaffet, M. Tachikart, O. El Kedim, R. Rahouadj, *Mater. Charact.*, **36**, 185, (1996)
- [133] A. Amulyavichus, A. Daugvila, R. Davidonis, C. Sipavichus, *Fiz. Met. Metalloved.*, **85**, 111, (1998)
- [134] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145, (1857)
- [135] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 1179, (1998)
- [136] T. Leisner, C. Rosche, S. Wolf, F. Granzer, L. Wöste, *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 1105 (1996)
- [137] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Disc. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951)
- [138] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, *Active Metals*, p. 279, Wiley-VCH, Weinheim, (1994)
- [139] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401 (1954)
- [140] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, *Chem. Mater.*, **7**, 2227 (1995)
- [141] J. R. Blackborrow, D. Young, *Metal Vapor Synthesis*, Springer Verlag, New York, (1979)
- [142] K. J. Klabunde, *Free atoms, Clusters and Nanoscale Particles*, Academic Press, San Diego, (1994)
- [143] J. S. Bradley, *Clusters and Colloids*, p. 477, Wiley-VCH, Weinheim, (1994)
- [144] L. N. Lewis, R. E. Colborn, H. Grade, G. L. Bryant, C. A. Sumpter, R. A. Scott, *Organometallics*, **14**, 2202, (1995)
- [145] R. E. Hoffman, E. Shabtai, M. Rabinovitz, V. S. Iyer, K. Müllen, A. K. Rai, E. Bayrd, L. T. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1659, (1998)
- [146] P. Stilbs, *Progress in NMR Spectroscopy*, **19**, 1, (1987)
- [147] A. Fortunelli, A. M. Velasco, *J. Mol. Struct.*, **586**, 17 (2002)
- [148] S. Taylor, G. W. Lemire, Y. M. Hamrick, Z. W. Fu, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.*, **89**, 5517, (1988)

# Articolo allegato I

# Electronic and Structural Shell Closure in AgCu and AuCu Nanoclusters

Giovanni Barcaro,<sup>†</sup> Alessandro Fortunelli,<sup>\*,†</sup> Giulia Rossi,<sup>‡</sup> Florin Nita,<sup>‡,§</sup> and Riccardo Ferrando<sup>\*,‡</sup>

IPCF/CNR, Via G. Moruzzi 1, Pisa, I56124, Italy, Dipartimento di Fisica, Università di Genova, INFN and IMEM/CNR, Via Dodecaneso 33, Genova, I16146, Italy, and Institute of Physical Chemistry IG Murgulescu, Romanian Academy, Spl. Independentei 202, Bucharest, Romania

Received: July 20, 2006; In Final Form: September 19, 2006

The structures of AgCu clusters containing 40 atoms are investigated. The most promising structural families (fcc clusters, capped decahedra, and two types of capped polyicosahedra) are singled out by means of global optimization techniques within an atom–atom potential model. Then, representative clusters of each family are relaxed by means of density-functional methods. It is shown that, for a large majority of compositions, a complex interplay of geometric and electronic shell-closure effects stabilizes a specific polyicosahedral family, whose clusters are much lower in energy and present large HOMO–LUMO gaps. Within this family, geometric and quantum effects concur to favor magic structures associated with core–shell chemical ordering and high symmetry, so that these clusters are very promising from the point of view of their optical properties. Our results also suggest a natural growth pathway of AgCu clusters through high-stability polyicosahedral structures. Results for AuCu clusters of the same size are reported for comparison, showing that the interplay of the different effects is highly material specific.

## 1. Introduction

Metallic nanoclusters, namely aggregates of metal atoms of nanometric size, present physical and chemical properties which can be strongly size-dependent,<sup>1–4</sup> thus offering the possibility of tuning specific properties by selecting the cluster size. These size-dependent properties are interesting not only from the point of view of basic science but also for applications in nanotechnology and heterogeneous catalysis.

In this context, nanoscale clusters of coinage metals have been widely studied from both the experimental and theoretical point of view.<sup>5–7</sup> Their interaction with oxygen, carbon monoxide, methanol, and nitrogen in the gas phase has been intensively studied in view of understanding their role as catalysts in specific chemical reactions, such as CO and hydrocarbon oxidation.<sup>8–12</sup> They are also of great practical importance because of their peculiar optical properties,<sup>13–15</sup> especially when core–shell arrangements are achieved.

Recently, binary coinage metal clusters have attracted considerable attention.<sup>16–22</sup> In fact, binary clusters offer an extra degree of freedom for catalysis and nanotechnology applications, since in these clusters one can vary both size and composition.<sup>23</sup> The starting point for determining, and possibly tuning, the properties of a binary cluster of given size and composition is the knowledge of its structure. Pure clusters may present a large variety of possible structures, including high-symmetry structural motifs such as fcc-truncated octahedra, icosahedra, and decahedra.<sup>4</sup> Binary clusters offer an even wider spectrum of possible structural motifs, and within each motif, different kinds of chemical ordering are possible: intermixed, core–shell, and multishell.<sup>24–26</sup>

For these reasons, the determination of the best structures of binary clusters is a very challenging task. As a starting point, indications on the possible structures may come from geometric and electronic shell closure considerations, corresponding to geometric and electronic magic numbers. In the case of pure coinage metals, the photoelectron spectra of clusters containing a few tens of atoms have revealed electronic shell structures with clear closures corresponding to those of spherical electron gas models.<sup>27–32</sup> These results indicate that coinage metals behave, at least approximately, as simple metals, with each atom contributing a single quasi-free electron. The electronic shell closure has also been confirmed for Ag clusters doped by a single Cu impurity,<sup>21</sup> with the further indication that the inclusion of the impurity somewhat enhances the shell closure effect. However, these considerations are not sufficient for determining the actual structure of the clusters.

In this paper we analyze binary AgCu clusters of size  $N = 40$  atoms at varying composition and compare the results to those for AuCu clusters of the same size. This size is especially important for two reasons. First of all, it is a magic electronic size for both the hard-wall and the harmonic jellium (spherical electron gas) model<sup>33</sup> and the Tensor Surface Harmonic Theory<sup>34,35</sup> (as modified to describe nonhollow clusters<sup>36</sup>); hence we expect quantum effects, possibly connected with spherical aromaticity,<sup>37,38</sup> to play a significant role. Second, at  $N = 40$ , there is a competition among several structural motifs, from bulklike fcc clusters, to capped decahedra, to two distinct families of polyicosahedra. Sizes  $N = 34$  and  $N = 38$ , which were studied previously,<sup>17–19,39</sup> lack some of these features. Size 34 is magic for the hard-wall but not for the harmonic electron gas model. Moreover, at size 34, there is practically no competition among motifs, since there is a clearly dominant specific polyicosahedral family. Size 38 presents a competition among several motifs, but it is not an electronic magic size.

\* Corresponding author: A.F., fortunelli@ipcf.cnr.it; R.F., ferrando@fisica.unige.it.

<sup>†</sup> IPCF/CNR.

<sup>‡</sup> Dipartimento di Fisica, Università di Genova, INFN and IMEM/CNR.

<sup>§</sup> Institute of Physical Chemistry IG Murgulescu, Romanian Academy.

In the following we show that the most stable structural motif of AgCu clusters arises from a complex interplay of different factors, including geometry, chemical ordering, and electronic shell closure. These factors concur in determining a single structural family which is magic from both the electronic and the geometric point of view and occurs at almost every possible composition, with special stability when the composition allows a high-symmetry core-shell arrangement. This structural family has polyicosahedral character,<sup>17</sup> compact shape, and not too strained bonds (especially at intermediate compositions) and at the same time presents quite large HOMO-LUMO gaps (of the order of 0.8 eV), indicating electronic shell closure. Other structural motifs could be in principle competitive but lack at least one of these favorable factors. The fact that geometric and quantum effects concur to favor magic structures associated with core-shell chemical ordering and high-symmetry render these clusters very appealing from the point of view of their optical properties.

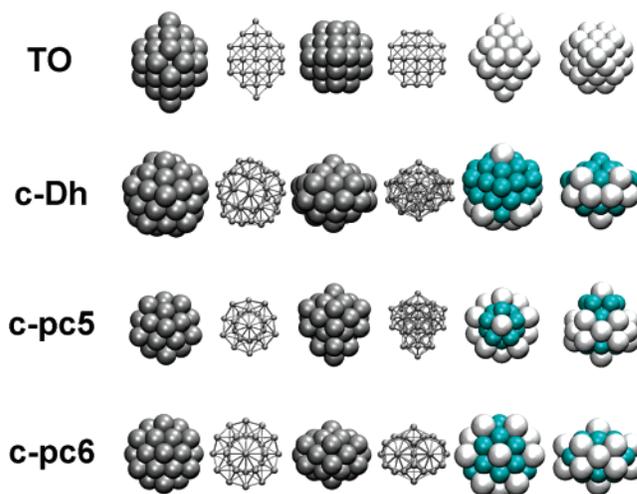
Results for AuCu clusters of the same size are also reported, to highlight differences which mainly originate from the stronger tendency of Au and Cu to form heterogeneous bonds, compared to Ag and Cu, and to the shorter-range character of the atom-atom interaction for gold: these differences bring two different families of polyicosahedra in close competition.

## 2. Computational Method

An unbiased search of the lowest-energy structures of metallic clusters of this size can be performed on fully ab initio grounds only with an intense computational effort<sup>40</sup> due to the huge number of local minima on the potential energy surface.<sup>4</sup> The case of bimetallic clusters is even much more demanding, because of the inequivalence of homotops, namely of isomers presenting the same geometric structure but a different chemical ordering.<sup>41</sup> For this reason, a two-step procedure is employed. First, for each composition at size 40, global optimization is performed within a second-moment tight-binding (SMTB) atom-atom potential model<sup>42,43</sup> (see refs 19 and 44 for the form and parameters of the potential). Even though the parameters of the potential are fitted on bulk quantities, there are indications that the potential is reasonably accurate also in low-coordination situations, such as crystal surfaces. In fact, this potential was employed in the modeling of an Ag monolayer on Cu(111), obtaining a very good agreement with the experimental results.<sup>45</sup> This semiempirical potential was also able to select the most important structural motifs of AgCu clusters.<sup>17</sup> Representative clusters of each motif are then locally optimized by density-functional-theory (DFT) calculations.

Global optimization is performed by running three different algorithms, the basin-hopping,<sup>46</sup> the energy-landscape paving method (ELP),<sup>47</sup> and the parallel excitable walkers<sup>48</sup> (PEW) method. These algorithms adopt a Monte Carlo (MC) plus minimization scheme.<sup>49</sup> At each composition, a run of  $10^6$  MC steps is made for each algorithm. In these long runs, the elementary MC moves are performed by displacing each atom of the cluster within a sphere of radius 1.3 Å with uniform probability. After the MC runs, the best clusters pertaining to different structural motifs are reoptimized by running low-temperature basin-hopping simulations of  $10^5$  steps in which only exchange moves between Ag and Cu atoms, or moves displacing single surface atoms are performed. These further simulations are aimed at the optimization of the chemical ordering and of the surface of a given kind of structure.

Density-functional calculations are then carried out on selected configurations from each structural family with the DF



**Figure 1.** (First row) fcc-truncated octahedron (TO). This TO has  $D_{4h}$  symmetry. It can be obtained either by removing atoms from four vertices over six of the complete octahedron of 44 atoms or by adding two atoms on opposite square facets of the 38-atom fully symmetric truncated octahedron. In the first four snapshots from left, the structure is shown from different viewpoints. In the fifth and sixth snapshots, the TO is shown at composition  $\text{Ag}_{34}\text{Cu}_6$ . Copper atoms are not visible because they form the inner core; silver atoms are in light gray. (Second row) Capped decahedron (c-Dh). This structure is obtained by adding an umbrella to the complete decahedron of 23 atoms. Depending on composition, the umbrella shape may change, but the structure is not highly symmetric, having at most a single reflection plane. In the fifth and sixth snapshots, the c-Dh is shown at composition  $\text{Ag}_8\text{Cu}_{32}$ . (Third row) Capped 5-fold pancake (c-pc5). This structure is a polyicosahedron obtained by adding an umbrella of 6 atoms on the 5-fold pancake of 34 atoms.<sup>17</sup> The first four snapshots show the structure from different viewpoints. In the fifth and sixth snapshots, the c-pc5 is shown at composition  $\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{23}$ , where it has  $C_{5v}$  symmetry. (Fourth row) Capped 6-fold pancake (c-pc6). This structure is obtained by adding 2 vertex atoms to the 6-fold pancake,<sup>17</sup> a polyicosahedron of 38 atoms. In the fifth and sixth snapshots, the c-pc6 is shown at composition  $\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{23}$ , where it has  $D_{3h}$  symmetry.

module of the NWChem package<sup>50</sup> (release 4.7) and use the Becke functional<sup>51</sup> for exchange and the Perdew-Wang functional<sup>52</sup> for correlation. Gaussian-type-orbital basis sets (7s6p6d)/[5s3p2d] and effective core potentials are used for all elements, derived from refs 53 and 54 for Ag and ref 55 for Cu, and modified combining the suggestions in refs 56 and 57. Charge density fitting (11s4p5d3f4g)/[11s4p4d3f2g] Gaussian-type-orbital basis sets were used to compute the Coulomb potential.<sup>58</sup> All the calculations have been performed spin-unrestricted and using a Gaussian-smearing technique<sup>59</sup> for the fractional occupation of the one-electron energy levels. A numerical grid of 65 radial points and 350 points for the angular part was used for evaluation of the exchange-correlation potential and energy. The geometry optimization was stopped when the numerical force on atoms was less than  $4 \times 10^{-4}$  au. More details on the numerical procedure can be found in ref 57.

## 3. Structural Motifs from Atom-Atom Potential Optimization

The global optimization runs using the Gupta-like potential have singled out four possible structural motifs (see Figure 1).

The first motif is represented by fcc clusters, namely pieces of fcc bulk crystal (Cu, Ag, and Au present the fcc lattice in their bulk form). This is the only motif which does not present any local 5-fold symmetry axis.

The clusters belonging to the second motif can be described as decahedra of 23 atoms capped by a distorted umbrella of 17

atoms. In the following, this motif will be referred to as the capped decahedral motif (c-Dh). Depending on composition, the umbrella can be of different shapes. In some cases, the umbrella is placed in such a way that this cluster is a fragment of the icosahedron of 55 atoms. Structures of this kind were found in the optimization of pure Sutton-Chen Ag<sub>40</sub> and Cu<sub>40</sub> clusters<sup>60</sup> and in the optimization of Cu<sub>40</sub>, Au<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>, Au<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub> within the Gupta model.<sup>16</sup>

The clusters belonging to the third and fourth motifs are different families of polyicosahedra. Polyicosahedra are clusters built up by interpenetrating elementary icosahedra of 13 atoms.<sup>17</sup> The structures of the third motif are a 34-atom polyicosahedra (the 5-fold pancake, see Figure 1 of ref 17) capped by 6 atoms. These clusters will be referred to as capped 5-fold pancakes (c-pc5) in the following. When the cap is placed symmetrically around the 5-fold axis, these clusters can also be seen as incomplete anti-Mackay icosahedra missing 5 atoms, with a crown of atom vacancies placed symmetrically around the 5-fold axis. For some specific compositions (like Ag<sub>27</sub>Cu<sub>13</sub>, Ag<sub>22</sub>Cu<sub>18</sub>, Ag<sub>17</sub>Cu<sub>23</sub>) these clusters belong to the  $C_{5v}$  symmetry group. The clusters of the fourth motifs can be described as 6-fold pancake structures (see Figure 1 of refs 17 and 39) capped by two silver atoms along the 6-fold symmetry axis. For this reason, they will be referred to as capped 6-fold pancakes (c-pc6) in the following. For some specific compositions, these clusters can be of  $D_{6h}$  symmetry, thus being the most symmetric clusters found at size 40. A cluster of this structure was found to be the global minimum of Au<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub> within the Gupta model<sup>16</sup> and of Al<sub>40</sub> using an embedded-atom potential.<sup>61</sup>

The results of the SMTB model indicate that, depending on composition, capped decahedra, c-pc5, and c-pc6 are the global minima. No fcc global minima are found, even though fcc clusters are in close competition with the other motifs for homogeneous clusters. Capped decahedral global minima are found for homogeneous Ag and Cu clusters,<sup>7</sup> for copper-rich compositions from Cu<sub>40</sub> to Ag<sub>11</sub>Cu<sub>29</sub>, and for silver-rich compositions from Ag<sub>40</sub> to Ag<sub>37</sub>Cu<sub>3</sub>. Capped 6-fold pancakes (c-pc6) are the global minima in the ranges from Ag<sub>36</sub>Cu<sub>4</sub> to Ag<sub>33</sub>Cu<sub>7</sub> and from Ag<sub>20</sub>Cu<sub>20</sub> to Ag<sub>12</sub>Cu<sub>28</sub>. Finally, c-pc5 structures are the global minima in the range from Ag<sub>32</sub>Cu<sub>8</sub> to Ag<sub>21</sub>Cu<sub>19</sub>. As we shall see below, the DFT local optimizations of the clusters belonging to the four families will reveal a different scenario, arising from the different electronic effects on the relative energetics of the structural motifs.

#### 4. DFT Optimization of Homogeneous Ag and Cu Clusters

The DFT local relaxation of the structures described in the previous section shows that homogeneous Ag and Cu clusters exhibit a different energy ordering of the four motifs. For Ag, the capped Dh and the fcc cluster are almost degenerate, whereas polyicosahedra are clearly higher in energy, especially the c-pc6. For Cu, the c-pc5 is the lowest in energy, and it is appreciably separated from the capped decahedron and the fcc cluster. Even though we cannot claim that we have considered the best capped decahedron, there is a clear indication that the c-pc5 is competitive for Cu<sub>40</sub>, whereas for Ag<sub>40</sub> it is not. This result agrees with a qualitative trend derived from the semiempirical potential modeling. In fact, c-pc5 structures are highly strained, with strongly compressed inner atoms.<sup>17</sup> Compared to Ag, Cu is able to better accommodate this compression,<sup>4</sup> paying a smaller energy penalty, whereas for Au the energetic penalty would be larger. Inner atoms in c-pc6 structures are less compressed,<sup>39</sup> so the SMTB model would favor them compared

**TABLE 1: Structure, Symmetry Group, Spin, HOMO–LUMO Gap, and Separation from the Lowest Minimum  $\Delta E$  for Structures Pertaining to the Different Structural Motifs of Homogeneous Ag and Cu Clusters**

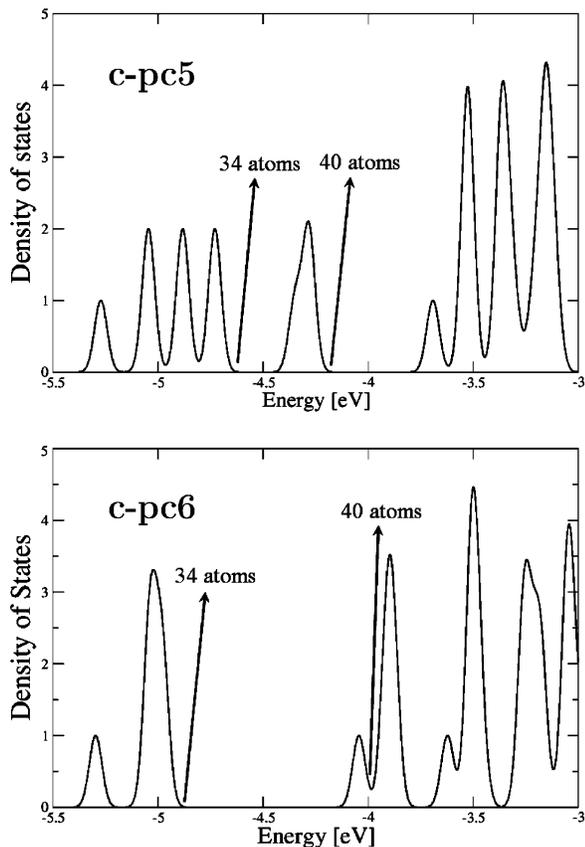
composition	structure	group	spin	gap (eV)	$\Delta E$ (eV)
Cu <sub>40</sub>	c-pc5 <sup>b</sup>	$C_{5v}$	0	0.77	0.00
Cu <sub>40</sub>	c-Dh <sup>a</sup>	$C_i$	1	0.25/0.17	0.36
Cu <sub>40</sub>	TO <sup>d</sup>	$C_{4v}$	1	0.49/0.16	0.46
Ag <sub>40</sub>	c-Dh	$C_i$	0	0.02	0.00
Ag <sub>40</sub>	TO	$D_{4h}$	1	0.32/0.18	0.03
Ag <sub>40</sub>	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.73	0.64
Ag <sub>40</sub>	c-pc6 <sup>c</sup>	$D_{6h}$	0	0.05	1.19

<sup>a</sup>Capped decahedra. <sup>b</sup>Capped 5-fold pancakes. <sup>c</sup>Capped 6-fold pancakes. <sup>d</sup>fcc-truncated octahedra.

to c-pc5 structures for homogeneous clusters. Surprisingly, the DFT calculations indicate the opposite. The reasons why the c-pc6 structures are destabilized with respect to c-pc5 structures are purely electronic in character and thus are not included in the SMTB approach. In fact, structures of type c-pc5 generally present an electronic shell closure effect, whereas c-pc6 structures present an electronic shell *unclosure* effect.<sup>18</sup> Indeed, as shown in Table 1, c-pc5 structures present large HOMO–LUMO gaps, whereas c-pc6 clusters are Jahn–Teller structures with very small gaps. To further rationalize this point, we performed an extended Hückel (or tight-binding) calculation, i.e., we assigned to each atom an s-type atomic orbital, interacting with neighboring atomic orbitals through a distance-dependent Slater-like analytic form,  $H_{ij} = -11.2\delta_{ij} - A \exp(-r_{ij}/r_0)$ ,<sup>62</sup> and we diagonalized the corresponding Hamiltonian matrix. This is the simplest model which can take into account quantum (shell closure/unclosure) effects. The density-of-states (DOS) typically obtained for c-pc5 and c-pc6 structures is shown in Figure 2. From an inspection of this figure, it is apparent that c-pc5 structures exhibit significant energy gaps at both 34 and 40 electrons, whereas c-pc6 structures do not. Assuming the usual ordering of electronic states in a spherical potential,<sup>33,35,37</sup> 1s1p1d2s1f2p1g..., with shell closures at  $N = 34$  (1s1p1d2s1f) and  $N = 40$  (1s1p1d2s1f2p), we see that the oblate deformation of c-pc6 structures destabilizes the 2p orbitals, bringing them to intermix with the 1g orbitals, thus destroying the shell closure at  $N = 40$ . We note in this connection that all the 2p orbitals are destabilized, also because their radial node is associated with antibonding interactions, more numerous in the c-pc6 structure due to the larger number of intershell contacts (this is also true for the 2s orbitals). The more oblate character of the c-pc6 structure implies a greater splitting of the 1g orbitals compared to the c-pc5 structure.

#### 5. DFT Optimization of Binary AgCu Clusters

There are several reasons to expect that polyicosahedral structures become more favorable for binary than for homogeneous clusters. The difference in atomic radii (the atomic size mismatch, which is already effective for binary noble gas clusters<sup>63</sup>), bond-order/bond-length correlation of metallic bonding,<sup>64</sup> and the smaller surface energy of Ag with respect to Cu, producing a tendency to surface segregation of Ag, all concur to the formation of polyicosahedral core–shell clusters with considerably reduced internal tension. However, all these considerations apply to both c-pc5 and c-pc6 structures. Indeed, c-pc5 structures would be better stabilized by an even larger difference in atomic radii,<sup>39</sup> whereas for c-pc6 the difference in atomic radii between Ag and Cu atoms is close to optimal. We have seen that the results of the global optimization within the atom–atom SMTB potential confirm this prediction, since



**Figure 2.** DOS derived from extended Hückel calculations on typical c-pc5 and c-pc6 structures. Energies in eV, DOS in arbitrary units. A broadening factor of 0.03 eV has been used to transform the delta functions into Gaussians. First 20 electrons are not shown for c-pc5; the first 22 electrons are not shown for c-pc6 (the lowest 1f orbital in c-pc6 lies at  $-6.3$  eV). The occupations corresponding to  $N = 34$  and  $N = 40$  electrons are indicated by arrows. The peak of the c-pc6 DOS where the Fermi energy falls is a mixture of 2p and 1g states. The DFT DOS are qualitatively similar to those in the figure.

the majority of (putative) global minima have polyicosahedral character, and among polyicosahedral minima, there is a fair proportion of c-pc5 and c-pc6.

The DFT analysis leads to a different scenario. Polyicosahedral structures become even more dominant, and a specific polyicosahedral motif, the c-pc5 one, is clearly preferred at almost all compositions. As shown in Table 2, in fact, where the energy separation  $\Delta E$  from the lowest isomer is reported, capped 5-fold pancakes are much lower in energy than the other structures. For example, for  $\text{Ag}_6\text{Cu}_{34}$ , the c-pc5 structure is separated from the c-Dh by more than 1 eV; for  $\text{Ag}_{14}\text{Cu}_{26}$ ,  $\Delta E$  is more than 1.7 eV below the c-Dh and the c-pc6, which are almost degenerate. Large  $\Delta E$ s (of even more than 2 eV) are found also for several other compositions, from  $\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{23}$  to  $\text{Ag}_{32}\text{Cu}_8$ . For  $\text{Ag}_{34}\text{Cu}_6$ ,  $\Delta E$  is somewhat reduced, and the c-pc6 structure is separated by only 0.7 eV.

The enhanced stability of the c-pc5 structures can be explained in terms of the above-mentioned electronic shell closure effect: c-pc5 clusters present large HOMO–LUMO gaps at all compositions, even at those at which the  $C_{5v}$  symmetry cannot be attained. On the opposite, clusters pertaining to c-Dh, c-pc6, and TO motifs present small gaps, indicating electronic shell unclosure. The stability of c-pc5 clusters is thus due to the synergic effect of geometric magic arrangement and electronic shell closure. As we shall see in the following, this synergic effect is peculiar of AgCu and is not found in AuCu.

**TABLE 2: Structure, Symmetry Group, Spin, HOMO–LUMO Gap, and Separation from the Lowest Minimum  $\Delta E$  for Structures Pertaining to the Different Structural Motifs of Heterogeneous AgCu Clusters**

composition	structure	group	spin	gap (eV)	$\Delta E$ (ev)	$\Delta E_{\text{SMTB}}^f$
$\text{Ag}_6\text{Cu}_{34}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.74	0.00	0.00
$\text{Ag}_6\text{Cu}_{34}$	c-Dh <sup>a</sup>	$C_i$	0	0.06	1.11	$-1.23$
$\text{Ag}_{14}\text{Cu}_{26}$	c-pc5 <sup>b</sup>	$C_s$	0	0.81	0.00	0.00
$\text{Ag}_{14}\text{Cu}_{26}$	c-Dh	$C_s$	0	0.17	1.41	$-0.52$
$\text{Ag}_{14}\text{Cu}_{26}$	c-pc6 <sup>c</sup>	$D_{6h}$	1	0.39/0.22 JT	1.47	$-0.65$
$\text{Ag}_{16}\text{Cu}_{24}$	c-pc5	$C_s$	0	0.81	0.00	0.00
$\text{Ag}_{16}\text{Cu}_{24}$	c-pc6	$D_{2h}$	1	0.16/0.04	1.72	$-0.49$
$\text{Ag}_{16}\text{Cu}_{24}$	c-Dh	$C_i$	1	0.19/0.10	1.77	$-0.32$
$\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{23}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.79	0.00	0.00
$\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{23}$	c-pc6	$D_{3h}$	1	0.38/0.13	1.87	$-0.40$
$\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{23}$	c-Dh	$C_s$	0	0.13	1.88	$-0.25$
$\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{20}$	c-pc5	$C_s$	0	0.77	0.00	0.00
$\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{20}$	c-pc6	$D_{6h}$	0	0.09	2.38	$-0.09$
$\text{Ag}_{22}\text{Cu}_{18}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.78	0.00	0.00
$\text{Ag}_{26}\text{Cu}_{14}$	c-pc5	$C_s$	0	0.77	0.00	0.00
$\text{Ag}_{27}\text{Cu}_{13}$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.80	0.00	0.00
$\text{Ag}_{28}\text{Cu}_{12}$	c-pc5	$C_s$	0	0.77	0.00	0.00
$\text{Ag}_{32}\text{Cu}_8$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.75	0.00	0.00
$\text{Ag}_{32}\text{Cu}_8$	c-pc6	$D_{6h}$	0	0.06 JT <sup>e</sup>	1.61	0.09
$\text{Ag}_{33}\text{Cu}_7$	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.71	0.00	0.00
$\text{Ag}_{34}\text{Cu}_6$	c-pc5	$C_s$	0	0.75	0.00	0.00
$\text{Ag}_{34}\text{Cu}_6$	c-pc6	$C_s$	0	0.03	0.73	$-0.56$
$\text{Ag}_{34}\text{Cu}_6$	TO <sup>d</sup>	$D_{4h}$	1	0.54/0.11	2.03	1.34

<sup>a</sup>Capped decahedra. <sup>b</sup>Capped 5-fold pancakes. <sup>c</sup>Capped 6-fold pancakes. <sup>d</sup>fcc-truncated octahedra. <sup>e</sup>JT indicates Jahn–Teller systems. <sup>f</sup> $\Delta E_{\text{SMTB}}$  is the energy difference within the SMTB model potential (here the zero of the energy is the lowest isomer after DFT optimization). Within the SMTB model, the  $\text{Ag}_{34}\text{Cu}_6$  TO turns out to be highly distorted.

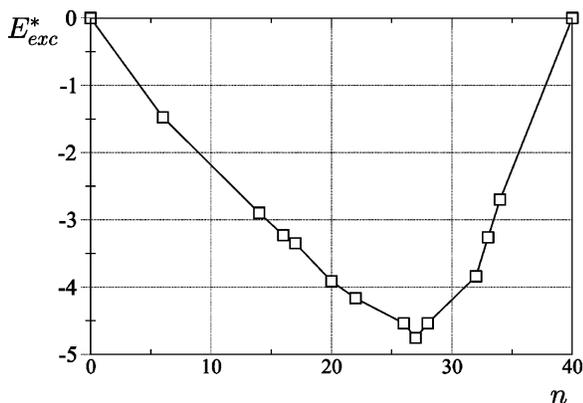
Let us now compare the energetic stability of clusters of different compositions. To this end, we define the excess energy  $E_{\text{exc}}^*$  as follows

$$E_{\text{exc}}^*(\text{Ag}_n\text{Cu}_{N-n}) = E(\text{Ag}_n\text{Cu}_{N-n}) - n \frac{E(\text{Ag}_N)}{N} - (N-n) \frac{E(\text{Cu}_N)}{N} \quad (1)$$

where  $E(\text{Ag}_n\text{Cu}_{N-n})$  is the energy of  $\text{Ag}_n\text{Cu}_{N-n}$ , whereas  $E(\text{Ag}_N)$  and  $E(\text{Cu}_N)$  are the energies of the homogeneous  $\text{Ag}_{40}$  and  $\text{Cu}_{40}$  clusters, respectively. Energy values are obtained by the DFT calculations. For each composition, the lowest-energy isomers are considered.  $E_{\text{exc}}^*$  is analogous to the formation energy of bulk alloys, adapted to the case of nanoclusters. This quantity is a good indicator of the cluster stability and of the tendency to mixing. As shown in Figure 3, the plot of  $E_{\text{exc}}^*$  singles out an especially stable composition, corresponding to  $n = 27$ , where a quite sharp minimum is found.  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_{13}$  is a perfect core–shell cluster, with a central icosahedral Cu core, and an external Ag shell. This is the cluster with the largest inner Cu core, and its special stability is due to the concurrent factors mentioned at the beginning of this section. The special stability of  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_{13}$  is analogous to that of  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_7$  for clusters of size 34.<sup>17</sup>

We can thus hypothesize a natural pathway for the growth of AgCu nanoclusters passing through a series of polyicosahedral clusters of the same family, from pc5 clusters at size 34 (with preferred composition  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_7$ ) to c-pc5 structures at size 40 (preferred composition  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_{13}$ ) to the anti-Mackay icosahedron at size 45, of which the previous clusters are fragments.<sup>18</sup>

Finally, to quantify the energy gain due to the electronic shell closure, we have analyzed a series of isomers of  $\text{Ag}_{27}\text{Cu}_{13}$ . These isomers (see Figure 4) all belong to the c-pc5 motif. The lowest in energy is the perfect  $C_{5v}$  c-pc5 cluster, whereas the other



**Figure 3.** Excess energy  $E_{exc}^*$  (see eq 1) as a function of the number of Ag atoms  $n$ . Energies are given in eV.

seven isomers are different defected c-pc5 structures. According to the SMTB model, all these isomers are very close in energy, with a maximum  $\Delta E$  of about 0.06 eV. At variance, at the DFT level, the eight isomers separate into two groups of four. In the first group, all isomers present electronic shell closure, with large gaps between 0.65 and 0.80 eV, and quasi-degenerate total energies ( $\Delta E$  within 0.05 eV). In the second group, the clusters present small gaps (from 0.21 down to 0.13 eV) and correspondingly considerably higher total energies ( $\Delta E$  from 0.62 to 1.27 eV). We can thus quantify in  $\approx 0.7$  eV the additional stabilization due to electronic shell closure.

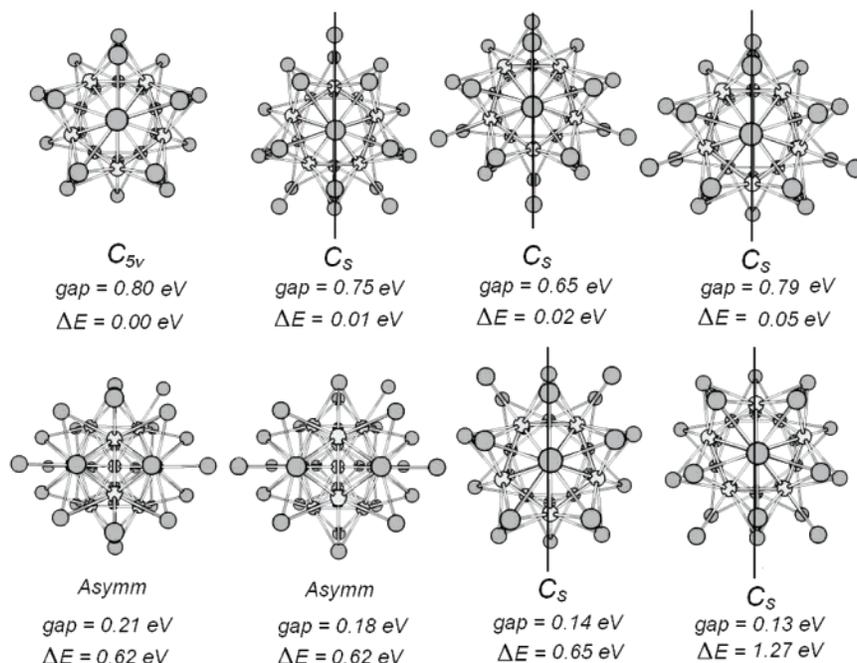
## 6. Polyicosahedral Motifs in AuCu

In the following, we consider c-pc5 and c-pc6 motifs in AuCu 40-atom clusters, showing that the relative stability of the different structures is ruled by rather subtle effects. The qualitative considerations which single out  $N = 40$  as a magic electronic size apply also in this case. Moreover, the difference in atomic radii is practically the same for AuCu and AgCu. However, there are two differences which play a key role in determining a different relative structural stability. First of all, compared to AgCu, AuCu has a considerably stronger tendency to form heterogeneous bonds (note that Ag and Cu have an

**TABLE 3: Structure, Symmetry Group, Spin, HOMO–LUMO Gap, and Separation from the Lowest Minimum  $\Delta E$  for AuCu-Capped 5-Fold Pancakes (c-pc5) and Capped 6-Fold Pancakes (c-pc6)**

composition	structure	group	spin	gap (eV)	$\Delta E$ (eV)
Au <sub>17</sub> Cu <sub>23</sub>	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.53	0.00
Au <sub>17</sub> Cu <sub>23</sub>	c-pc6	$D_{3h}$	0	0.33	0.18
Au <sub>22</sub> Cu <sub>18</sub>	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.52	0.00
Au <sub>27</sub> Cu <sub>13</sub>	c-pc5	$C_{5v}$	0	0.56	0.00
Au <sub>28</sub> Cu <sub>12</sub>	c-pc5	$C_s$	0	0.55	0.00
Au <sub>28</sub> Cu <sub>12</sub>	c-pc6	$C_s$	0	0.38	0.81
Au <sub>34</sub> Cu <sub>6</sub>	c-pc6	$C_s$	0	0.25	0.00
Au <sub>34</sub> Cu <sub>6</sub>	c-pc5	$C_s$	0	0.65	1.55

extended miscibility gap in bulk crystals, whereas Au and Cu form a series of ordered alloys). The larger extent of the gold d orbitals (the d orbitals expand with respect to silver due to the relativistic contraction of the gold s orbitals) favors their participation to chemical bonding with copper d orbitals, thus producing a more defined directional character of the Au–Cu interaction with respect to the “isotropic” Ag–Cu interaction. Second, Ag atoms better accommodate bond elongation as compared to Au atoms,<sup>4</sup> due to the shorter-range character of the atom–atom interaction in gold with respect to silver, again ultimately relying on the limited spatial extension (relativistic contraction) of the Au s orbitals. Structures of c-pc5 type are more strained than c-pc6 structures; the latter present also a higher number of heterogeneous bonds at a given composition. These two factors are in favor of c-pc6 structures in the case of AuCu, whereas electronic shell closure is in favor of c-pc5 clusters but with somewhat reduced gaps (see Table 3). Depending on composition, either the geometric and chemical ordering effects or the shell closure effect may prevail, so that, at variance with AgCu, there is a close competition of the two motifs in AuCu clusters. As shown in Table 3, for Au<sub>17</sub>Cu<sub>23</sub>, the c-pc5 cluster is still lower in energy, but the energy separation  $\Delta E$  is small. Analogously, for Au<sub>28</sub>Cu<sub>12</sub>,  $\Delta E$  is less than 1 eV, which should be compared with the much larger  $\Delta E$  in AgCu clusters in this composition range. Finally, for Au<sub>34</sub>Cu<sub>6</sub>, the stability is reversed, so that the c-pc6 cluster is lower than the c-pc5 by more than 1.5 eV.



**Figure 4.** Isomers of Ag<sub>27</sub>Cu<sub>13</sub>, with HOMO–LUMO gaps and energy separation  $\Delta E$ .

## 7. Conclusions

A combined empirical-potential/first-principles analysis of AgCu and AuCu clusters of 40 atoms has shown that the most stable structures originate from a nontrivial interplay of geometric and electronic effects.

Geometric effects include the selection of the structural motif and of the type of chemical ordering. In AgCu, chemical ordering is core–shell, since the larger surface energy of silver with respect to copper produces a tendency to surface segregation of Ag. This tendency is reinforced in polyicosahedral structures, since the relief of internal tension in these structures is favored when inner atoms are of small size compared to surface atoms.<sup>17</sup> These considerations are especially valid when the proportion of silver atoms is not too small. On the Cu-rich side, also, capped decahedral structures can give an efficient geometry optimization.

Moreover, the stability of a structure can be modulated by purely electronic effects. Indeed, the structural motif presenting an electronic shell closure becomes by far the dominant one in AgCu. This motif is the capped 5-fold pancake: thus c-pc5 clusters combine an optimal geometric structure with an optimal electronic structure. Conversely, an electronic shell unclosure effect destabilizes the c-pc6 and fcc-truncated octahedral structures. The high stability of c-pc5 structures suggests a natural growth pathways through polyicosahedral clusters leading to the anti-Mackay icosahedron of 45 atoms.

The fact that geometric and quantum effects concur to favor magic structures associated with core–shell chemical ordering and high symmetry renders these clusters very promising from the point of view of their optical properties (investigation along these lines is in progress in our labs).

In other cases one can find a delicate balance between geometric and electronic factors. In AuCu, in fact, c-pc5 structures are less optimal from the geometric point of view (both because of too strained bonds and of chemical ordering with too little intermixing), so that the gain due to electronic shell closure may not be sufficient for some compositions to compensate for these factors. Therefore, in AuCu, c-pc5 and c-pc6 structures are in close competition.

**Acknowledgment.** We acknowledge financial support from the Italian CNR for the project “(Supra)-Self-Assemblies of Transition Metal Nanoclusters” within the framework of the ESF EUROCORES SONS and from European Community Sixth Framework Program for the project “Growth and Supra-Organization of Transition and Noble Metal Nanoclusters” (Contract No. NMP4-CT-2004-001594).

## References and Notes

- De Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611.
- Alonso, J. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637.
- Heiz, W.; Schneider, W. D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, *33*, R85.
- Baletto, F.; Ferrando, R. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371.
- Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- Schooss, D.; Blom, M. N.; Parks, J. H.; von Issendorf, B.; Haberland, H.; Kappes, M. M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1972.
- Xing, X.; Danell, R. M.; Garzón I. L.; Michaelian, K.; Blom, M. N.; Burns, M. M.; Parks, J. H. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 081405.
- Knickelbein, M. B.; Koretsky, G. M. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 580.
- Kim, Y. D. *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *238*, 17.
- Bernhardt, T. M. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *243*, 1.
- Schmidt, M.; Masson, A.; Bréchnignac C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 134712.
- Ichihashi, M.; Corbett, C. A.; Hanmura, T.; Lisy, J. M.; Kondow, T. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7872.
- Nepijiko, S. A.; Ievlev, D. N.; Schulze, W. *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 115.
- Celep, G.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Pellarin, M.; Arnaud, L.; Huntzinger, J. R.; Vialle, J. L.; Broyer, M.; Palpant, B.; Boisron, O.; Mélinon, P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 165409.
- Padeletti, G.; Fermo, P. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2003**, *76*, 515.
- Darby, S.; Mortimer-Jones, T. V.; Johnston, R. L.; Roberts, C. J. *Chem. Phys.* **2002**, *116*, 1536.
- Rossi, G.; Rapallo, A.; Mottet, C.; Fortunelli, A.; Baletto, F.; Ferrando, R. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 105503.
- Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Rossi, G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, 085449.
- Rapallo, A.; Rossi, G.; Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Curley, B. C.; Lloyd, L. D.; Tarbuck, G. M.; Johnston, R. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194308.
- Pauwels, B.; Van Tendeloo, G.; Zhurkin, E.; Hou, M.; Verschoren, G.; Theil Kuhn, L.; Bouwen, W.; Lievens, P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, 165406.
- Janssens, E.; Neukermans, S.; Wang, X.; Veldeman, N.; Silverans, R. E.; Lievens, P. *Eur. Phys. J. D* **2004**, *34*, 23.
- Cazayous, M.; Langlois, C.; Oikawa, T.; Ricolleau, C.; Sacuto, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 113402.
- Kumar, V. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 1.
- Massen, C.; Mortimer-Jones, T. V.; Johnston, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4375.
- Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 135504.
- Fromen, M. C.; Morillo, J.; Casanove, M. J.; Lecante, P. *Europhys. Lett.* **2006**, *73*, 885.
- Katakuse, I.; Ichihara, T.; Fujita, Y.; Matsuo, T.; Sakurai, T.; Matsuda, H. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **1985**, *67*, 229.
- Taylor, K. J.; Pettiette-Hall, C. L.; Cheshnovsky, O.; Smalley, R. E. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3319.
- Jackschath, C.; Rabin, I.; Schulze, W. *Z. Phys. D: Amsterdam, Neth.* **1992**, *22*, 517.
- Alameddine, G.; Hunter, J.; Cameron, D.; Kappes, M. M. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *192*, 122.
- Cha, C.-Y.; Ganteför, G.; Eberhardt, W. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6308.
- Handschuh, H.; Bechthold, P. S.; Ganteför, G.; Eberhardt, W. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7093.
- Brack, M. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 677.
- Stone, A. J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 563.
- Wales, D. J.; Stone, A. J. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3120.
- Johnston, R. L.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1445.
- Hirsch, A.; Chen, Z.; Jiao, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3915.
- Tsipis, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2740.
- Rossi, G.; Ferrando, R.; Rapallo, A.; Fortunelli, A.; Curley, B. C.; Lloyd, L. D.; Johnston, R. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194309.
- Aprà, E.; Ferrando, R.; Fortunelli, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *73*, 205414.
- Jellinek, J.; Krissinel, E. B. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 283.
- Gupta, R. P. *Phys. Rev. B: Solid State* **1981**, *23*, 6265.
- Cleri, F.; Rosato, V. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1993**, *48*, 22.
- Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 155420.
- Meunier, I.; Tréglia, G.; Gay, J. M.; Aufray, B.; Legrand, B. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *50*, 10910.
- Doye, J. P. K.; Wales, D. J. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5111.
- Hansmann, U. H. E.; Wille, L. T. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 068105.
- Rossi, G.; Ferrando, R. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 17.
- ELP and PEW are especially suited for exploring potential energy surfaces exhibiting structurally different basins of attraction and require the use of an order parameter. As order parameter we have chosen the number of heterogeneous AgCu nearest-neighbor bonds to differentiate the various structural families.
- Aprà, E. et al. *NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers*, Version 4.7; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, USA, 2005.
- Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; C. Fiollhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671.
- Schaefer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5289.
- Andrae, D.; Haeussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866.
- ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/basen.

- (57) Aprà, E.; Fortunelli, A. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 2934.
- (58) Courtesy of Dr. Florian Weigend, Karlsruhe, Germany.
- (59) (a) Elsässer, C.; Fähnle, M.; Chan, C. T.; Ho, K. M. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1994**, *49*, 13975. (b) Warren, R. W.; Dunlap, B. I. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 384.
- (60) Doye, J. P. K.; Wales, D. J. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 733.
- (61) Doye, J. P. K. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 1136.
- (62) We chose  $A = 10.9$  eV and  $r_0 = 5.6$  Å, such that the Extended Hückel DOS around the Fermi level optimally matches the DFT DOS.
- (63) Doye, J. P. K.; Meyer, L. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 063401.
- (64) Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1960.

# Articolo allegato II

# A mixed structural motif in 34-atom PdPt clusters

*Lauro Oliver Paz-Borbón<sup>1</sup>, Roy L. Johnston<sup>1\*</sup>, Giovanni Barcaro<sup>2</sup>, and Alessandro  
Fortunelli<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup>School of Chemistry, University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, B15 2TT,  
United Kingdom.

<sup>2</sup>Istituto per i Processi Chimico-Fisici/Consiglio Nazionale delle Ricerche (IPCF/CNR),  
via G. Moruzzi 1, I-56124, Pisa, Italy

TITLE RUNNING HEAD : 34-atom PdPt clusters

---

\* Corresponding authors: R.L.J., r.l.johnston@bham.ac.uk ; A.F., fortunelli@ipcf.cnr.it

## Abstract

Global optimizations via a genetic algorithm using the Gupta empirical potential are performed on 34-atom PdPt binary clusters, finding a complex cross-over among several structural motifs rather close in energy. The composition range is then restricted on the basis of stability criteria, and (a) the Gupta global minima at each composition are subjected to density-functional (DFT) local energy minimizations, (b) at the 24-10 composition, the lowest-energy isomers of each structural family are locally optimized at the DFT level. It is found that the energetic ordering of the structural motifs predicted by the Gupta potential is not confirmed at the DFT level and that a new structural motif, a mixed decahedral/close-packed – Dh-cp(DT) – one, is the putative global minimum at all compositions. Finally, segregation effects of Pd atoms to the surface of the cluster are studied at the composition Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub>, and found to be corroborated by DFT calculations.

The peculiar stability of the Dh-cp(DT) arrangement is rationalized in terms of an optimal compromise between core-segregated, and thus preferentially close-packed, Pt atoms and surface-segregated, and thus preferentially decahedral, Pd atoms.

Keywords: structural motifs – decahedral configurations – close-packed structures – density-functional theory – binary systems – nanoalloys

## Introduction

The desire to fabricate materials with well-defined, controllable, properties and structures, on the nanometre scale, coupled with the flexibility afforded by intermetallic materials, has generated interest in bimetallic clusters or “nanoalloys”<sup>1</sup>. Platinum and palladium are of particular interest because they are widely used as catalysts (often as finely divided metal particles), in elemental or alloy form, in a number of important reactions. They are used, for example, in catalytic converters in automobiles, for the reduction of exhaust gases<sup>2</sup>. It has been claimed that PtPd alloy particles are more catalytically active for aromatic hydrocarbon hydrogenation and more resistant to sulfur poisoning than either of the pure metals (i.e. there is said to be “synergism”)<sup>3</sup>, though there is some controversy over this viewpoint<sup>4,5</sup>. Renouprez, Rousset and colleagues have performed extensive experimental studies of the structures, compositions and catalytic activity of PdPt particles generated by the laser vaporization of bulk alloys of various compositions<sup>4,5</sup>. Results obtained from a combination of experimental techniques indicate that the PdPt nanoparticles (1-5 nm diameter) are truncated octahedral, with a Pt-rich core surrounded by a Pd-rich shell<sup>4,5</sup>. In more recent studies, PdPt systems were deposited on  $\gamma$ -alumina and combining X-ray absorption spectroscopy as well TEM and volumetric H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> titration have shown that small PdPt particles (~ 1nm) are found to have “cherry” like structures, with a distribution of Pd atoms on the surface of the cluster<sup>6</sup>. Computational studies, based on the Gupta many-body potential and a genetic algorithm search method, have given new insights into the geometries and segregation properties of PdPt nanoalloys with up to 56 atoms<sup>7,8,9</sup>. Using parameters for the mixed (PdPt) interactions that were derived based on considerations of the mixing behaviour of the bulk Pd-Pt

alloys, the experimentally observed tendency of Pt and Pd atoms to preferentially occupy interior (core) and exterior (surface) sites, respectively, has been confirmed in the computational simulations. Different types of structures (*e.g.* icosahedral, cubic close packed, decahedral or amorphous geometries) adopted by the lowest energy isomers for Pd, Pt and Pd-Pt clusters were also identified. Recent calculations by Rossi<sup>10</sup> *et al.* based on the Gupta potential showed that pure 34 atom Pd and Pt clusters are incomplete decahedra, and in the case of mixed clusters they exhibit the same structural motif for several different compositions. Preliminary calculations by Fernandez<sup>12</sup> *et al.* have shown that the Pt<sub>core</sub>Pd<sub>shell</sub> segregation predicted by the Gupta potential simulations are reproduced at higher levels of theory, though the energy ordering of the permutational isomers may differ from Gupta to density-functional theory (DFT) calculations.

The objective of this work is to search for energetic competition between different structural families (motifs) at the DFT level. We focus on 34-atom clusters and we start by determining the lowest energy isomers for all 34 atom PdPt compositions at the empirical potential level. This size has been chosen as previous empirical potential calculations<sup>10</sup> singled out three clusters at compositions 21-13, 24-10 and 30-4 exhibiting high-symmetry and peculiar stability which thus lent themselves as promising candidates for a more accurate DFT analysis. The Birmingham genetic algorithm code was used as a search technique of the potential energy surface (PES), coupled with the Gupta potential to model interatomic interactions. Then, the composition range is limited according to stability criteria, and at each composition the most stable isomer at the Gupta level is subjected to a DFT local relaxation. Furthermore, for the 24-10 composition, following a previously proposed protocol<sup>28</sup>, the energetic competition

among the different structural motifs is studied in detail. It is found that a particular configuration (a mixed decahedral/close-packed motif) has a much lower energy than any of its competitors. This motif is found to be the putative global minimum at all compositions from 17-17 to 28-6. Finally, surface segregation of Pd atoms is investigated at the DFT level for the 17-17 composition.

## Computational details

At present, a systematic unbiased search<sup>20</sup> for optimal (global minimum, GM) structures for clusters with tens of atoms or more remains extremely demanding for high level calculations due to computational limitations on exploring vast areas of configurational space. For bimetallic clusters, such as Pd<sub>m</sub>Pt<sub>n</sub>, the search is further complicated by the existence of homotops<sup>13,15</sup>, i.e., isomers with the same geometry and composition, but with a different arrangement of the two types of atoms. Empirical atomistic potentials have been developed to overcome computational limitations in the search for optimal structures in configurational space. One such potential, the Gupta potential, is derived by fitting experimental values calculated using a potential of an assumed functional form. It is based on the second moment approximation to Tight Binding Theory<sup>14</sup>, and is constructed from an attractive many-body ( $V^m$ ) term and a repulsive pair ( $V^r$ ) term, obtained by summing over all  $N$  atoms:

$$V_{clus} = \sum_i^N [V^r(i) - V^m(i)] \quad (1)$$

where  $V^r(i)$  and  $V^m(i)$  are defined:

$$V^r(i) = \sum_{j \neq i}^N A(a,b) \exp\left(-p(a,b)\left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \quad (2)$$

$$V^m(i) = \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2(a,b) \exp\left(-2q(a,b)\left(\frac{r_{ij}}{r_0(a,b)} - 1\right)\right) \right]^{1/2} \quad (3)$$

in equations 2 and 3,  $r_{ij}$  represents the distance between atoms  $i$  and  $j$  in the cluster. The parameters  $A$ ,  $r_0$ ,  $\zeta$ ,  $p$ ,  $q$  are fitted to experimental values of the cohesive energy, lattice parameters and independent elastic constants for the reference crystal structure at 0 K.

The parameters for the interactions of Pt-Pt and Pd-Pd are taken from the work of Cleri and Rosato<sup>14</sup>, while the Pd-Pt parameters are obtained as reported by Massen *et al*<sup>7</sup>. (see Table 1).

For calculations using the Gupta potential, the Birmingham Cluster Genetic Algorithm code<sup>13</sup> was used to find the global minima and other higher-energy isomers at each size and composition. Genetic Algorithms (GA's) work by evolving a population of trial solutions through a combination of evolutionary operators such as crossover, mutation and natural selection<sup>7,8,9,13</sup>.

The DFT calculations used the NWChem 4.7 quantum chemical package<sup>17</sup> and the Perdew and Wang exchange-correlation functional, PW91<sup>18,19</sup>. (7s6p5d)/[5s3p2d] Spherical Gaussian type-orbital basis sets<sup>29</sup> and ECP (effective core potentials)<sup>30</sup> were used for both elements. Moreover, charge density fitting (11s4p5d3f4g)/[11s4p4d3f2g] Gaussian type-orbital basis sets<sup>31</sup> were used to compute the Coulomb potential. All the calculations were performed spin-unrestricted, using a Gaussian smearing technique for the fractional occupation of the one-electron energy levels for improving the SCF convergence process<sup>21,22</sup>. Some computational tricks were necessary to improve convergence for these open-shell, complex systems.

## Energetic analysis

In order to analyze the energetics and compare the relative stability of PdPt clusters, it is convenient to introduce three quantities. The first one is the  $\Delta$  index, originally introduced by Cleveland and Landman<sup>23</sup> for pure clusters. It is defined as the excess energy with respect to  $N$  bulk atoms, divided by  $N^{2/3}$ , and scales roughly as the number of surface atoms<sup>1</sup>:

$$\Delta = \frac{E_{exc}(Pd_mPt_n)}{N^{2/3}} = \frac{E_{total}^{Gupta}(Pd_mPt_n) - m \epsilon_{Pd}^{coh} - n \epsilon_{Pt}^{coh}}{N^{2/3}} \quad (4)$$

where  $E_{total}^{Gupta}(Pd_mPt_n)$  represents the total energy of a given cluster calculated at the Gupta level, and  $m$ ,  $n$ ,  $\epsilon_A^{coh}$  and  $\epsilon_B^{coh}$  are the number of atoms of each metallic element and their corresponding bulk cohesive energies, respectively<sup>16</sup>. Low values of excess energy as a function of composition characterize the most stable clusters.

One disadvantage is that  $\Delta$  can be biased when comparing clusters of the same size but different composition, because metals with large cohesive energies tend to give clusters with higher excess energy. To obviate this problem, when studying clusters with fixed size but different composition the unbiased quantity,  $\Delta_{34}^{Gupta}$ , can be introduced<sup>20</sup>:

$$\Delta_{34}^{Gupta} = E_{total}^{Gupta}(Pd_mPt_n) - m \frac{E_{total}^{Gupta}(Pd_{34})}{34} - n \frac{E_{total}^{Gupta}(Pt_{34})}{34} \quad (5)$$

We emphasize that in equation 5 we subtract the binding energy per atom of the pure cluster of the same size instead of the bulk cohesive energy from the total energy of the cluster. In this way,  $\Delta_{34}^{Gupta}$  is an unbiased quantity, which is zero for the pure clusters. Moreover, negative values of the excess energy mean that mixing is favorable. We can

think of the excess energy as being analogous to the formation energy of bulk alloys, adapted now to the case of nanoclusters<sup>1</sup>. At the DFT level,  $\Delta_{34}^{DFT}$  can be similarly defined:

$$\Delta_{34}^{DFT} = E_{total}^{DFT}(Pd_m Pt_n) - m \frac{E_{total}^{DFT}(Pd_{34})}{34} - n \frac{E_{total}^{DFT}(Pt_{34})}{34} \quad (6)$$

where  $E_{total}^{DFT}(Pd_m Pt_n)$  is the DFT total energy for a given cluster, and  $\frac{E_{total}^{DFT}(Pd_{34})}{34}$  and  $\frac{E_{total}^{DFT}(Pt_{34})}{34}$  are the DFT energies per atom calculated for the pure Pd<sub>34</sub> and Pt<sub>34</sub> clusters.

Clearly,  $\Delta_{34}^{DFT}$  is most reliable when the GM for the pure clusters are correctly identified.

A final indicator of the relative stability of clusters is the second difference in binding energy,  $\Delta_2 E$ . In mixed clusters, for a fixed size and variable composition,  $\Delta_2 E$  is defined as follows:

$$\Delta_2 E = E_{total}^{Gupta}(Pd_{m+1} Pt_{n-1}) + E_{total}^{Gupta}(Pd_{m-1} Pt_{n+1}) - 2E_{total}^{Gupta}(Pd_m Pt_n) \quad (7)$$

$\Delta_2 E$  can be used to compare the relative stabilities of clusters that are close both in size and composition<sup>7,25</sup>. Intense peaks in  $\Delta_2 E$  correspond to structures of high relative stability.

## Results and discussion

Figure 1a shows a plot of  $\Delta_{34}^{Gupta}$  against Pd content ( $m$ ) for the Gupta potential global minima (GM) for all compositions  $\text{Pd}_m\text{Pt}_n$  ( $m+n = 34$ ). The lowest values of  $\Delta_{34}^{Gupta}$  are found for the compositions  $\text{Pd}_{21}\text{Pt}_{13}$  and  $\text{Pd}_{24}\text{Pt}_{10}$ , indicating that these are relatively stable GM. This is confirmed by Figure 1b, which shows the corresponding  $\Delta_2 E$  plot, with peaks at  $m = 21, 24$  and  $30$ . This is due to the high-symmetry core-shell segregated nature of these GM, which exhibit polyhedral or polygonal cores of Pt (a centered icosahedron in  $\text{Pd}_{21}\text{Pt}_{13}$ , a tetrahedral in  $\text{Pd}_{24}\text{Pt}_{10}$  and a rectangle in  $\text{Pd}_{30}\text{Pt}_4$ ). Hence, according to the  $\Delta_{34}^{Gupta}$  and  $\Delta_2 E$  analysis, one should expect to find relatively stable PdPt structures at a composition ratio of approximately 2:3.

Based on the results shown in Figure 1, a detailed study of clusters in the range  $\text{Pd}_{17}\text{Pt}_{17}$  –  $\text{Pd}_{28}\text{Pt}_6$  was undertaken. For each composition, 100 GA runs were performed at the Gupta potential level. A number of low energy structural families (motifs) were identified. These structures are shown in Figure 2 in the particular case of the 24-10 composition. Fig. 2a shows a mixed decahedral (Dh)/close-packed (cp) motif, in which a tetrahedral (T) core of 10 atoms is surrounded by 12 atoms growing on the (111) faces and 12 atoms growing along the edges of the tetrahedron. Fig. 2b shows a mixed decahedral (Dh)/close-packed (cp) motif, presenting a 14-atom core with the structure of a trigonal bipyramid (a “double tetrahedron”, DT) surrounded by 18 atoms growing on the (111) faces and 2 atoms growing along one of the edges of the double tetrahedron. Fig. 2c shows an incomplete, somewhat distorted 38-atom truncated octahedron, lacking 4 atoms of a (100) face. Fig. 2e shows a Marks decahedron<sup>1</sup>. Finally, Figs. 2d,2f,2g show

three different polyicosahedral structures<sup>25</sup>, of which 2d is a low-symmetry configuration, 2g is an incomplete and slightly distorted 38-atom six-fold pIh<sup>6</sup>, lacking two dimers on the basal ring, and 2f is an incomplete 45-atom five-fold pIh<sup>5</sup>, i.e., an incomplete anti-Mackay icosahedron (see Ref.<sup>25</sup> for a more detailed description of the polyicosahedral structures).

In Fig. 3 we plot the variation of  $\Delta_{34}^{Gupta}$  with composition for the lowest energy homotop of each structural motif of Figure 2, with the exception of the low-symmetry pIh which – being a disordered structure – is sometimes difficult to locate. As a general trend, decahedral motifs dominate for 34-atom PdPt clusters. (See Tables 1 and 2 in the Supplementary material). Many incomplete Marks decahedra (Marks Dh) motifs are found as global minima in the Pt-rich composition range. At the Gupta level, the lowest excess energy structure occurs for Pd<sub>21</sub>Pt<sub>13</sub>, which has a complete icosahedral Pt<sub>13</sub> core. It is followed in energy by Pd<sub>24</sub>Pt<sub>10</sub>, which has a tetrahedral Pt<sub>10</sub> core. Higher excess energy structures correspond to incomplete 6-fold pancakes as well as incomplete TO structures. The main conclusion of this analysis is that, at the empirical potential level, one finds a complex cross-over between several different structural families which are rather close in energy: the energy difference between the GM and the first excited state ranges from essentially zero to about 0.2 eV in the chosen composition interval.

We will now show that the DFT analysis completely alters the empirical potential predictions. First of all, for each composition the most stable homotop at the Gupta level was locally optimized at the DFT level. Figure 4 shows a plot (dotted line) of the  $\Delta_{34}^{DFT}$  values so obtained. The jagged nature of this plot makes it unlikely that these structures correspond to GM on the DFT energy hyperspace. It is interesting to note that the lowest

$\Delta_{34}^{DFT}$  value is the Dh-cp(DT) double tetrahedral core structure for Pd<sub>22</sub>Pt<sub>12</sub>, which was only obtained as GM for this composition at the Gupta level. Because of its high stability, the Dh-cp(DT) structure was then locally optimized at the DFT level for all compositions, by taking the initial structures from the empirical potential searches. The solid line in Figure 4 is a plot of  $\Delta_{34}^{DFT}$  values after DFT reoptimization of Dh-cp(DT) structures. The following analysis will show that this structure is the putative GM at the DFT level for all compositions Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub> – Pd<sub>28</sub>Pt<sub>6</sub>. A detailed study will now be presented for two particular compositions: Pd<sub>24</sub>Pt<sub>10</sub> and Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub>, for which we conducted DFT local geometry optimization for structures representative of several families<sup>28</sup>.

### **Pd<sub>24</sub>Pt<sub>10</sub>**

At the Gupta level, the GM at this composition corresponds to a highly symmetrical structure: a tetrahedral core of 10 Pt atoms surrounded by the remaining 24 Pd atoms (Figure 2a), and has the lowest excess energy of all the 34-atom PdPt clusters. An exhaustive search (1000 structures were generated) was then performed at this composition using the GA code based on the Gupta potential. This search gave us a wide distribution of several structural arrangements. Following a previously proposed protocol<sup>28</sup>, each of the lowest energy homotops for each structural motif was subjected to a DFT local optimization. Figure 2 shows the lowest energy homotops found for each of the seven low-energy structural arrangements (at the Gupta level) for this composition. Table 2 shows the energetic ordering of the different isomers as well as their corresponding symmetries. It is apparent that, after performing the DFT local optimization, a substantial change in the energetic ordering occurs. The highly symmetric

Dh-cp(T) structure which is the GM at the Gupta level is found to be one of the motifs with the highest  $\Delta_{34}^{DFT}$  value. In agreement with the results from the previous subsection, the new putative GM corresponds to the Dh-cp(DT) structure. We note that we have performed a similar (even though not quite as complete) analysis at other compositions by locally optimizing various higher-energy homotops, with the result that in the chosen composition interval the Dh-cp(DT) structure turned out to be the lowest-energy one in all cases.

### **Analysis of the Dh-cp(DT) structure**

The Dh-cp(DT) structure is best described for the 20-14 composition, in which the internal core of Pt atoms is a double tetrahedron (or trigonal bipyramid), i.e., two tetrahedra sharing a face. Pd atoms grow on the (111) faces of these two tetrahedra in a regular hcp (111) stacking. On each of the 6 faces of the Pt double tetrahedron (each one formed by 6 Pt atoms), three Pd atoms can grow, giving a total of 18 surface Pd atoms. The two remaining Pd atoms lie on an edge between two faces belonging to the same Pt tetrahedron, thus creating what it is locally a decahedron, with its 5-fold axis coinciding with the shared edge. Simultaneously, there is a deformation of the 12 Pd atoms located next to the three edges shared by the two tetrahedra: These Pd atoms minimize their local energy by getting closer to each other and forming three other local decahedral motifs, whose axes coincide with the three edges shared by the two tetrahedra. Figure 5 shows the internal core of the Dh-cp(DT) for all the compositions studied in this work. The peculiar stability of this structure is due to the fact that Pt segregates into the core, where it is highly coordinated and thus preferentially cp<sup>1</sup>, while Pd segregates to the surface,

where it is low-coordinated and thus preferentially in decahedral arrangements<sup>1</sup>. The Dh-cp(DT) arrangement thus represents the best compromise for the frustration caused by the different tendencies of the component metals.

It is interesting to observe that the Dh-cp(DT) structure with the lowest  $\Delta_{34}^{Gupta}$  and  $\Delta_{34}^{DFT}$  value is realized at the composition Pd<sub>22</sub>Pt<sub>12</sub>. In this case, the two extremal vertices of the Pt double tetrahedron are replaced by two Pd atoms: this lowers the mixing energy of the structure by replacing those internal Pt atoms with fewer bonds with Pd atoms, that are less strained as Pd is less “sticky” than Pt<sup>26</sup>. At the DFT level there is a further stabilizing contribution due to the fact that the replaced Pt atoms lie in a very asymmetrical bonding environment, that is particularly disfavored as Pt has a large orientational (dipolar) energy<sup>27</sup>.

Compared to the Dh-cp(DT) arrangement, the TO structure is disfavored because the Pd atoms are not in a decahedral bonding environment, while the “pure” five-fold non-crystalline structures are disfavored because the internal Pt atoms are not in a cp bonding environment. Finally, the Dh-cp(T) motif is disfavored because (a) there is a smaller proportion of atoms lying on (111) faces in cp stacking; (b) in going from size 32 to size 34, there is a difference between covering the first edge of the double tetrahedron (thus forming decahedral Pd arrangements and releasing strain) or the last edge of the single tetrahedron (thus increasing strain due to competition for decahedra formation with Pd dimers on the other edges).

## **Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub>**

As mentioned previously, segregation of Pd atoms to the surface and Pt atoms to the core seems to be a general tendency for PdPt clusters. This is interesting, as PdPt clusters are among the few systems in which the lighter atoms tend to segregate to the surface. As Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub> has a 50%-50% composition of Pd and Pt atoms, it represents a good candidate to study surface segregation effects. Several structures were generated using the Gupta potential and the GA search technique. It was found that Dh-Marks type motifs are preferred over plh structures at the Gupta potential level, with the Dh-cp(DT) structure somewhat higher in energy. We then selected the lowest-energy structures corresponding to these three structural families, swapped the positions of the Pd and Pt atoms, and performed a local geometry optimization at the DFT level. In Figure 6 the three lowest-energy motifs for the Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub> cluster, the corresponding inverted structures, and the relative energetics are shown. It can be seen that swapping Pd and Pt atoms always increases the total energy of the system, thus confirming that Pd segregation to the surface of the cluster is energetically favorable in the Pd-Pt system. Such a segregation is mainly ruled by two factors: maximization of the number of the strongest interatomic interactions and minimization of cluster surface energy. Also at the experimental level, the surface energy of Pd (125-131 meV/Å<sup>2</sup>) is lower than that of Pt (155-159 meV/Å<sup>2</sup>), while having a core of Pt atoms also enables the maximization of the number of Pt-Pt interactions (which are the strongest according to both the Gupta potential and DFT). Thus, these DFT calculations on Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub>, show that surface segregation effects of Pd atoms, in medium sized clusters are supported at the higher level of theory, in agreement with previous DFT calculations on PdPt clusters<sup>12</sup>.

## Conclusions

By combining Gupta potential global optimizations and DFT local energy minimizations we were able to find a new particularly stable structural motif, a Dh-cp(DT) structure. In the case of the 34-atom PdPt clusters studied in this work, the energetic ordering of global minimum structural motifs predicted by the Gupta potential is not confirmed at the higher level of theory (i.e., DFT), with the Dh-cp(DT) motif which is predicted to be the ground state only at composition 22-12 at the empirical potential level, whereas it corresponds to the lowest energy structure at the DFT level for all the compositions studied here. This is rationalized in terms of an optimal compromise between core-segregated, and thus preferentially close-packed, Pt atoms and surface-segregated, and thus preferentially decahedral, Pd atoms. Mixed motifs such as the Dh-cp(DT) one described in the present work have not been much studied in the literature, whereas they might be quite common for middle-sized binary clusters, frustrated because of different tendencies of the two components. Finally, segregation effects of Pd atoms to the surface of the cluster are studied at the composition Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub>, and found to be corroborated by DFT calculations. The combined empirical potential/DFT search followed in this work<sup>28</sup> appears promising from the computational point of view for studying the energetical competition among the different structural motifs found in medium-sized binary clusters.

## **Acknowledgments**

This work has been performed within the HPC-Europa Project (RII3-CT-2003-506079), with the support of the European Community – Research Infrastructure Action under the FP6 “Structuring the European Research Area” Programme, which allowed us to perform most of the DFT calculations here described at the Cineca supercomputing center (Bologna, Italy). LOPB and RLJ acknowledge support from NSCCS EPSRC National Service for Computational Chemistry Software, UK. URL <http://www.nscs.ac.uk/>. AF and GB acknowledge financial support from Italian CNR for the project SSA-TMN within the framework of the ESF EUROCORES SONS, and from EC FP6 for the STREP project GSOMEN (“Growth and Supra-Organization of transition and noble Metal Nanoclusters”).

## REFERENCES

1. Ferrando R.; Jellinek J.; R.L Johnston, *in preparation*.
2. Coq B.; F. Figueras, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 173, 117
3. Stanislaus A.; Cooper B.H.; *Catal. Rev. Sci. Eng*, **1994**, 36 75
4. Renouprez A.J.; Rousset J.L.; Cadrot A.M.; Soldo Y.; Stievano L. *J. Alloy. Comp.* **2001**, 328, 50
5. Cadete-Santos-Aires F.J.; Geantet C.; Renouprez A.J.; Pellarin M. *J. Catal.* **2001**, 202, 163
6. Bazin D.; Guillaume D.; Pichon Ch.; Uzio D.; Lopez S. *Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP* Vol 60 (**2005**) No.5 pp 801-813
7. Massen C.; Mortimer-Jones T.V.; Johnston R.L; *J. Chem. Soc*, Dalton Trans. **2002**, 4375
8. Lloyd L.D.; Johnston R.L.; Salhi S.; Wilson N.T.; *J. Mater. Chem* **2004**, 14, 1691
9. Lloyd L.D.; Johnston R.L.; Salhi S. *J. Comp. Chem.* **2005**, 26, 1069
10. Rossi G.; Ferrando R.; Rapallo A.; Fortunelli A.; Curley B.C.; Lloyd L.D.; Johnston R.L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 194309
11. Aprà E.; Fortunelli A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2934

12. Fernández E.M.; Balbas L.C.; Perez L.A.; Michaelian K.; Garzon I.L. *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, 19, 2339
13. Johnston R.L, Dalton Transactions, 2003, 4193
14. Cleri F.; Rosato V. *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 22
15. Jellinek J.; Krissinel E.B. *Theory of Atomic and molecular clusters*. Springer, Berlin 1999
16. Krissinel E.B.; Jellinek J. *Int. J. Quant. Chem.* **1997**, 62, Issue 2, 185
17. Kendall, R.A.; Apra, E.; Bernholdt, D.E.; Bylaska, E.J.; Dupuis, M.; Fann, G.I.; Harrison, R.J.; Ju, J.; Nichols, J.A.; Nieplocha, J.; Straatsma, T.P.; Windus, T.L.; Wong, A.T.; *Computer Phys. Comm.* **2000**, 128, 260-283.
18. Perdew J.P. ; Wang Y. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800
19. Perdew J.P.; Chevary J.A.; Vosko S.H.; Jackson K.A.; Pederson M.R.; Singh D.J. Fiolhaus C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671
20. Ferrando R.; Fortunelli A.; Rossi G. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 085449
21. Elsässer C.; Fähnle M.; Chan C.T.; Ho K.M.; *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 13975
22. Warren R.W.; Dunlop B.I. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 384
23. Cleveland C.L.; Landman U. *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 7376
24. Rapallo A.; Rossi G.; Ferrando R.; Fortunelli A.; Curley B.C.; Lloyd L.D.; Tarbuck G. M., Johnston R.L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 194308

25. Rossi G.; Rapallo A.; Mottet C.; Fortunelli A.; Baletto F.; Ferrando R. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 105503, 2004
26. F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet, *J. Chem. Phys.* **116**, 3856, 2002
27. E. Aprà, F. Baletto, R. Ferrando and A. Fortunelli, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 065502, 2004
28. G. Barcaro, A. Fortunelli, G. Rossi, F. Nita and R. Ferrando, *J. Phys. Chem. B* **100**, Web release 26-Oct-2006, 2006
29. A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5289 (1994)
30. D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chem. Acta* **77**, 123 (1990)
31. F. Weigend, M. Haser, H. Patzel, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998)

## Figures captions

**Figure 1.** Excess energy and second differences in energy for 34-atom PdPt clusters as a function of the number of Pd atoms,  $m$  modelled by the Gupta potential.

**Figure 2.** Drawings of different structural motifs found for the composition Pd<sub>24</sub>Pt<sub>10</sub>.

**Figure 3.** Plot of the excess energy,  $\Delta_{34}^{Gupta}$ , for different structural arrangements (motifs) at compositions varying from Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub> to Pd<sub>28</sub>Pt<sub>6</sub>.

**Figure 4.**  $\Delta_{34}^{DFT}$  curve obtained by local geometry optimizations of the global minima predicted at the Gupta potential level (cross marks) or of Dh-cp(DT) structures (square marks).

**Figure 5.** Double tetrahedral Pt (light color) core of the Dh-cp structure for various compositions. At low Pt compositions, some Pd (dark color) atoms are shown for completeness.

**Figure 6.** Structural motifs at the Pd<sub>17</sub>Pt<sub>17</sub> composition. Left column shows the structures as predicted by Gupta potential calculations. Right column shows “inverted” structures, in which Pt and Pd atoms are swapped in order to investigate surface segregation effects.

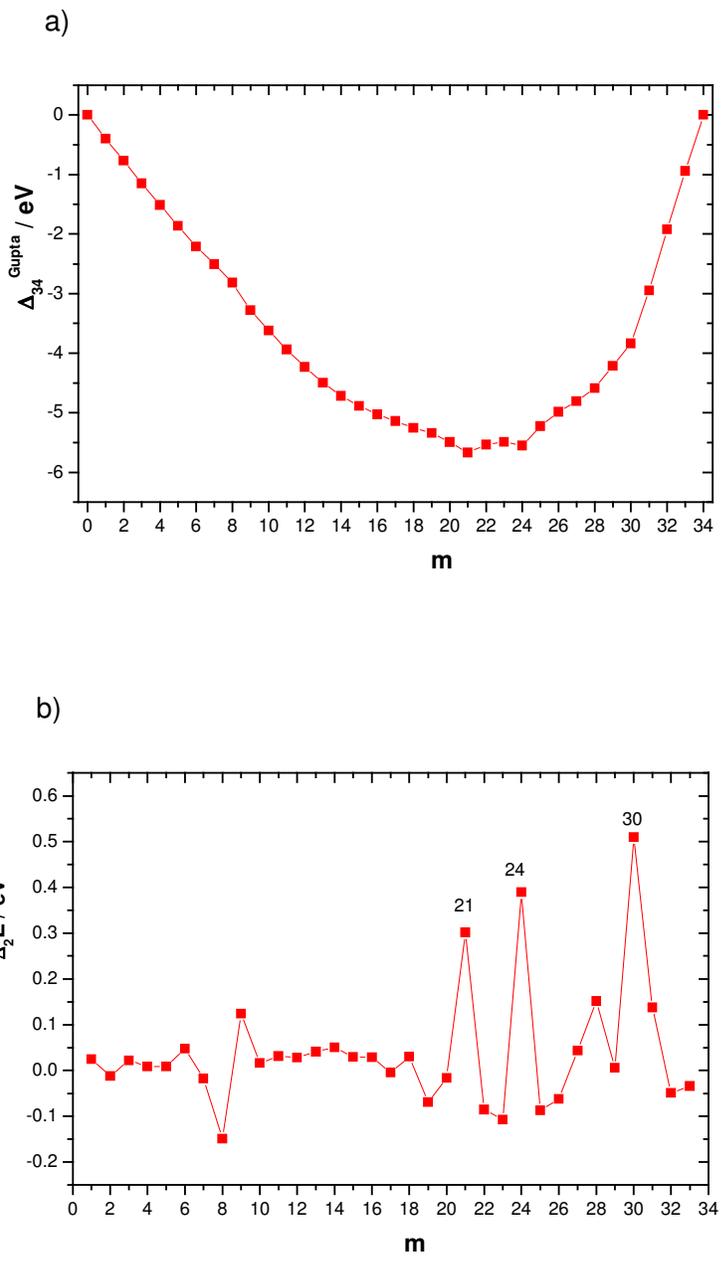
Total energies are in au.

Parameters	Pt-Pt	Pd-Pd	Pt-Pd
$A/eV$	0.2975	0.1746	0.23
$\xi/eV$	2.695	1.718	2.2
$p$	10.612	10.867	10.74
$q$	4.004	3.742	3.87
$r_0/\Delta$	2.7747	2.7485	2.76

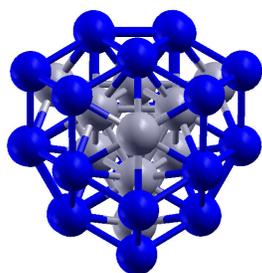
**Table 1.** Parameters of the Gupta potential for Pt-Pt, Pd-Pd and Pd-Pt interactions.

Motif	Symmetry	Gupta potential $E_{total}^{Gupta} / eV$	DFT/PW91 $E_{total}^{DFT} / A.U$
			(S $\neq$ 0; $\sigma=0.005$ )
Dh-cp(DT)	C <sub>s</sub>	-140.320	<b>-4267.36912</b>
TO	C <sub>s</sub>	-140.164	-4267.34367
Marks Dh	C <sub>1</sub>	-140.150	-4267.34142
incomplete 5-fold pIh	C <sub>5h</sub>	-139.317	-4267.
incomplete 6-fold pIh	D <sub>4h</sub>	-140.034	-4267.32287
Low-symmetry pIh	C <sub>1</sub>	-140.008	-4267.31167
Dh-cp(T)	T <sub>d</sub>	<b>-140.435</b>	-4267.29754

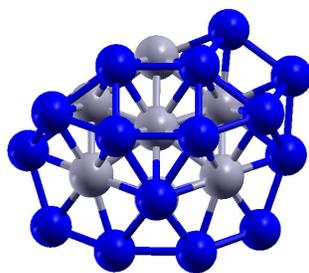
**Table 2.** Energy ordering predicted by the Gupta potential and DFT at the Pd<sub>24</sub>Pt<sub>10</sub> composition. Lowest-energy minima are highlighted in bold. S $\neq$ 0 corresponds to spin unrestricted calculations.  $\sigma$  indicates the smearing parameter in au. DFT total energies are expressed in au while Gupta potential total energies are in eV.



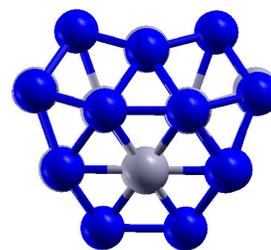
**Figure 1.**



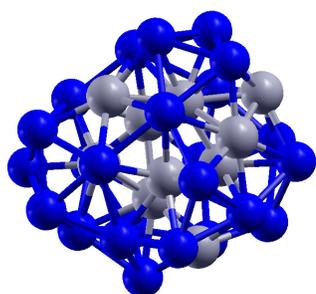
(a) Dh-cp(T)



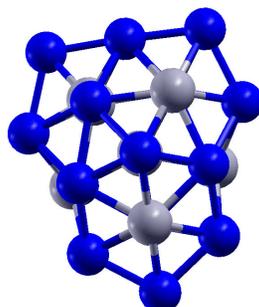
(b) Dh-cp(DT)



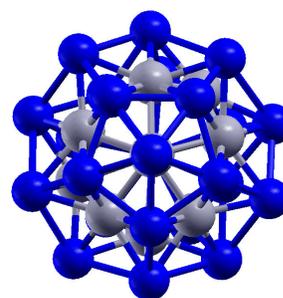
(c) TO



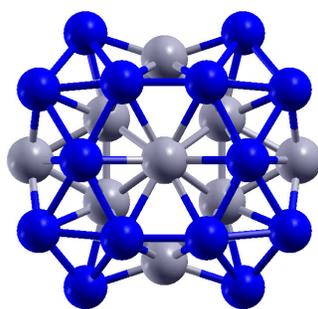
(d) low-symmetry pIh



(e) Marks Dh



(f) incomplete 5-fold pIh



(g) incomplete 6-fold pIh

**Figure 2.**

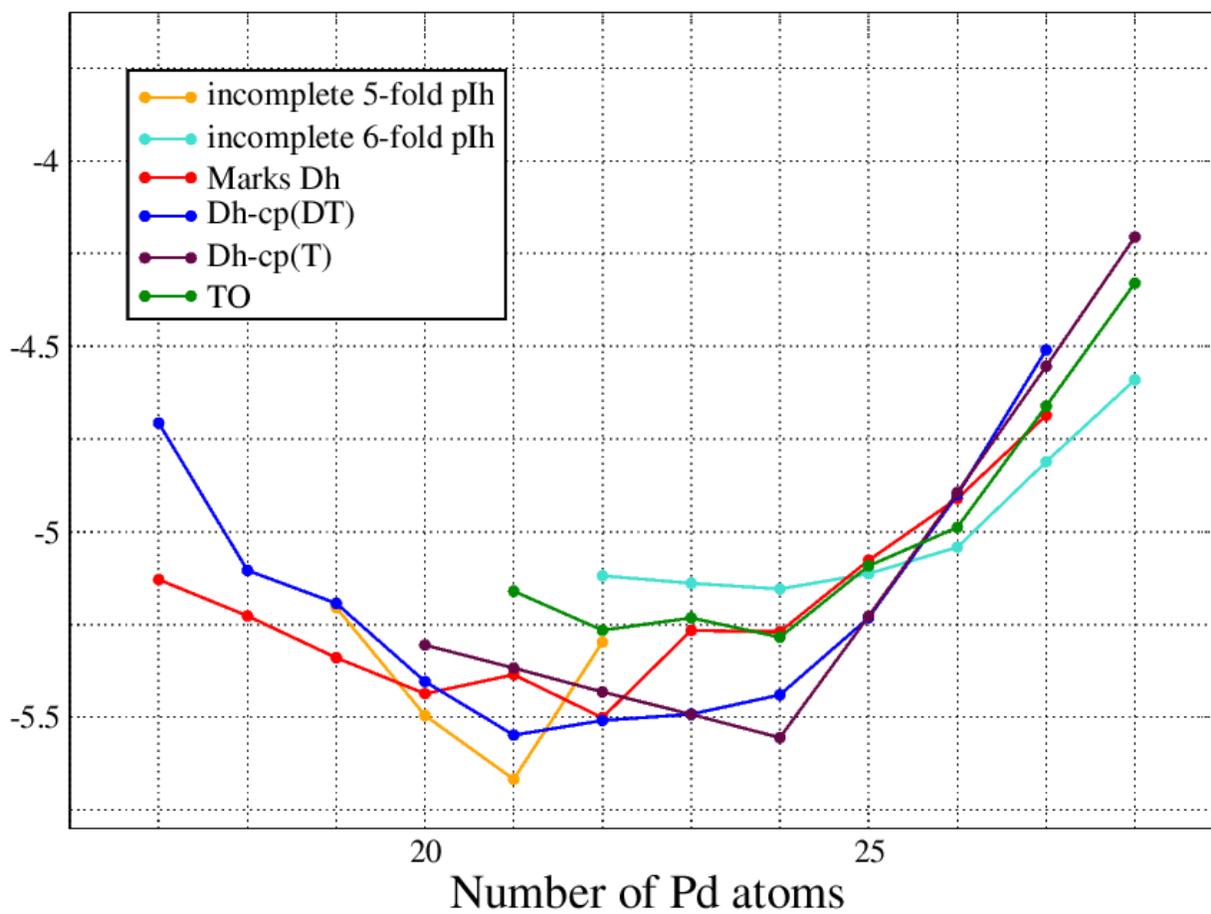


Figure 3.

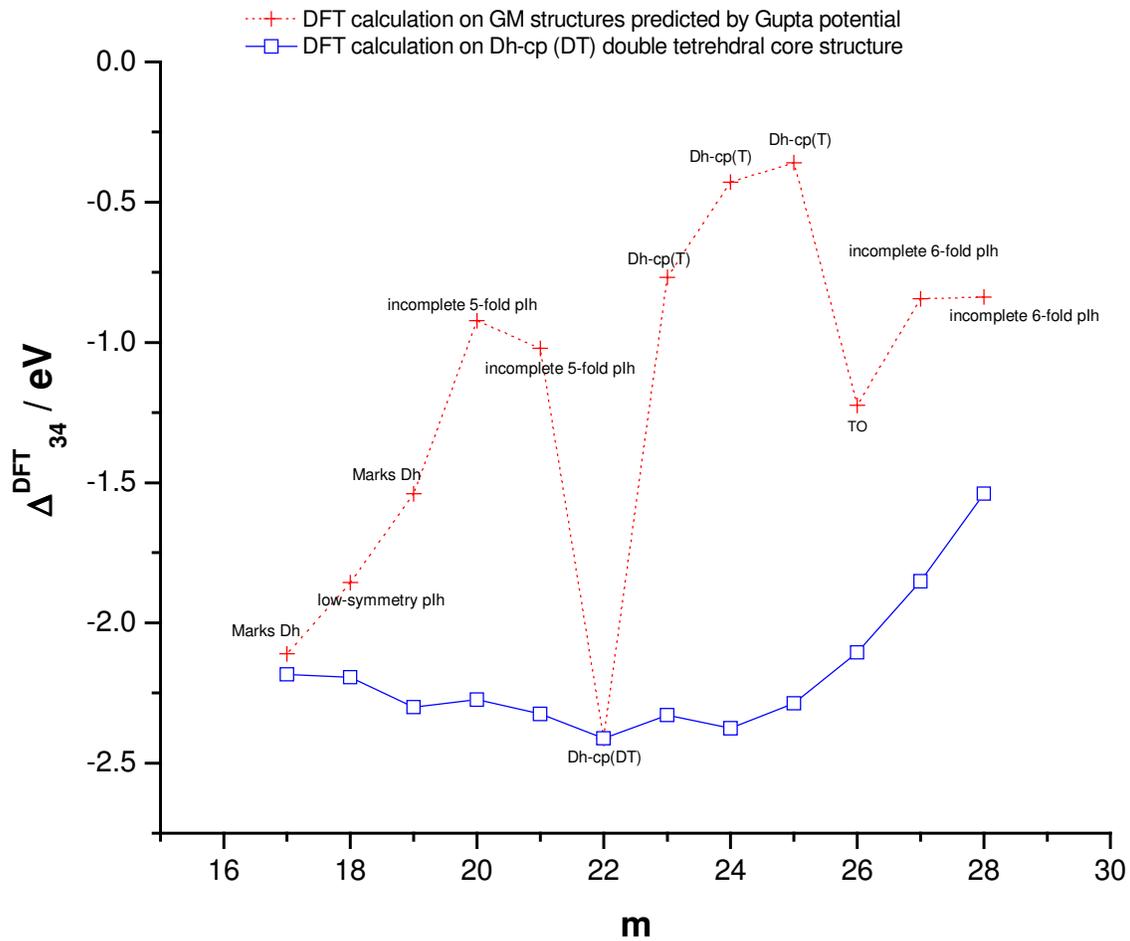
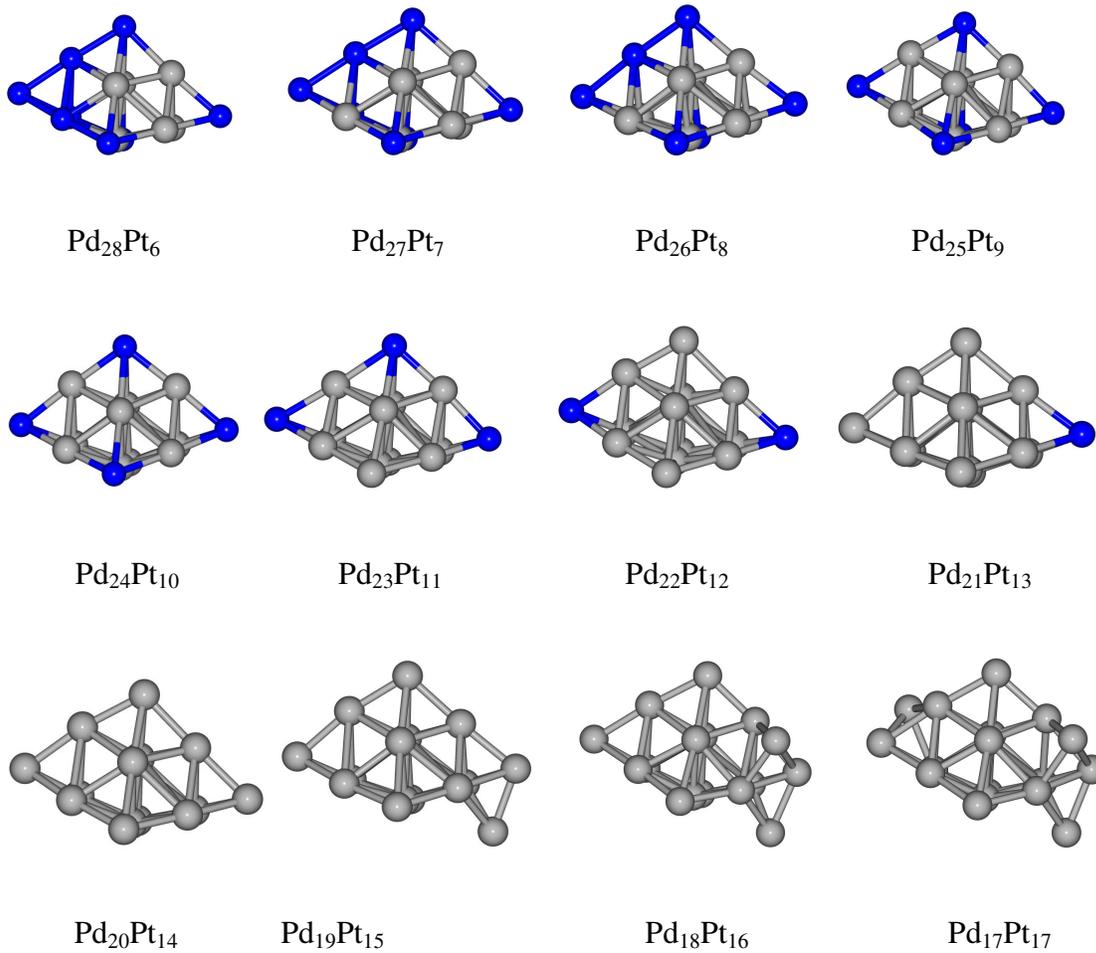
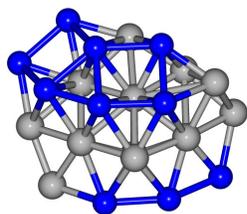


Figure 4.

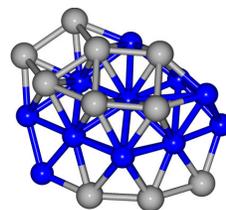


**Figure 5.**



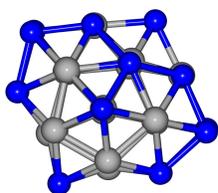
Dh-cp(DT)

$$E_{\text{DFT}} = -4207.7479 \text{ a.u.}$$



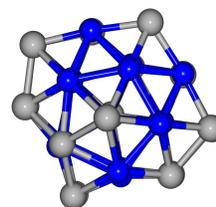
inverted Dh-cp(DT)

$$E_{\text{DFT}} = -4207.67495 \text{ a.u.}$$



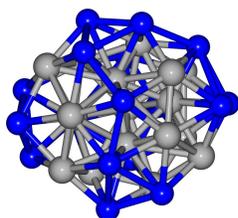
Marks Dh

$$E_{\text{DFT}} = -4207.7338 \text{ a.u.}$$



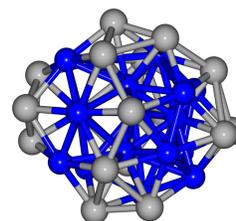
inverted Marks Dh

$$E_{\text{DFT}} = -4207.6341 \text{ a.u.}$$



low-symmetry plh

$$E_{\text{DFT}} = -4207.7197 \text{ a.u.}$$



inverted low-symmetry plh

$$E_{\text{DFT}} = -4207.6498 \text{ a.u.}$$

**Figure 6.**

# Articolo allegato III

## The Interaction of Coinage Metal Clusters with the MgO(100) Surface

Giovanni Barcaro and Alessandro Fortunelli\*

*Molecular Modeling Laboratory, Istituto per i Processi Chimico-Fisici (IPCF) del C. N. R., via V. Alfieri 1, 56010 Ghezzano (PI), Italy*

Received March 22, 2005

**Abstract:** The results of a systematic study of the interaction of small coinage metal clusters ( $M_n$ ,  $n = 1-3$ ) and extended deposition (one and two MLs; ML = monolayer) with the regular and locally defected ( $F_s$  center and divacancy) neutral MgO(100) surface are presented. The calculations have been performed at the DFT level employing plane waves as a basis set and using a gradient-corrected exchange-correlation functional (PW91). The adhesion energy along the group follows a trend that can be rationalized in terms of the strength and “stickiness” of the metallic bond, electrostatic polarization effects, and chemical interactions. Coinage metal dimers and trimers are absorbed on the regular surface in an upright position with little modification with respect to the gas-phase structure and can easily diffuse from site to site (in the case of trimers, also because of their fluxional character). In the case of extended deposition, the adhesion energy increases when passing from one to two MLs because of a “metal-on-top” stabilization mechanism. Neutral localized defects on the surface such as the  $F_s$  center (generated by a missing O atom) and the double vacancy (generated by a missing MgO dimer) act as strong trapping centers for small clusters and remarkably increase the adhesion of metal slabs to the surface in the case of extended deposition. At variance with the  $F_s$  center, the double vacancy induces a strong structural and energetic modification of the surrounding oxide lattice, varying also as a function of the metal deposition. A peculiar structural rearrangement consisting of the segregation of the metal slab into “islands” on the surface is observed in the case of one ML Cu and (to a lesser extent) Au.

### 1. Introduction

Transition metal nanoclusters have gained increasing attention in science and application in the past several years as a result of the observation of properties that are unique to the nanoscale domain.<sup>1-4</sup> From a technological point of view, the process of stabilization of the metal clusters by coating with surfactants or through absorption on a substrate is an essential step to exploit the many potential applications of these materials. For this reason, a considerable experimental and theoretical effort has been dedicated to the study of the interaction and structural modifications induced in the metal aggregate by the presence of a supporting substrate<sup>5-29</sup> or

surfactant and solvent molecules.<sup>33-35</sup> Moreover, the experimental conditions of the stabilization process can be tuned in order to induce the formation of supraorganized structures of single nanocluster units.<sup>4,34-36</sup> From a theoretical point of view, the characterization of transition metal clusters absorbed upon a supporting substrate has mainly concentrated on the study of static structures and has rarely dealt with the mechanism of nucleation and growth (see, however, refs 29-32, 100). Furthermore, despite the many contributions to this field, previous theoretical work lacks a systematic homogeneous comparison between elements belonging to the same group. The aim of the present paper is to provide such a comparison for the metals belonging to the group IB and the MgO(100) surface. Attention will be concentrated on the interaction of small coinage metal clusters and extended

\* Corresponding author. Tel: +39-050-3152447, e-mail: fortunelli@ipcf.cnr.it.

deposition with the regular or localized defected neutral MgO(100) surface. These systems present several elements of interest. On one hand, nanoclusters formed by coinage metals (Cu, Ag, and Au), both mono- and bimetallic, exhibit interesting optical, electronic transport, and catalytic properties, both in the gas phase and when stabilized by a substrate or by surfactant molecules.<sup>33,37–44</sup> On the other hand, the MgO(100) surface both is experimentally well-characterized and has technological (e.g., catalytic) applications.<sup>3,45</sup> Moreover, its theoretical description is simplified by the fact that this surface does not present the complications associated with surface reconstruction, MgO being a simple ionic solid and the (100) surface being a nonpolar one. In discussing the results, we will highlight analogies and differences in the behaviors of the coinage metals in order to extract information on both static and dynamic properties of the metal/MgO interaction. These results can form the basis for (a) a comparison with experimental data on the growth of coinage metal clusters and thin films, (b) building semiempirical metal/oxide interaction potential, which can be used in the simulation of actual growth processes, and (c) improving other simplified (for example, thermodynamic) theoretical models.

*Previous Work.* During the past few years, several theoretical approaches have been used to study transition metal nanoclusters. First principles calculations have been performed on small metal aggregates in order to determine the minimum energy structure and structure/property relationship as a function of cluster size.<sup>46–55</sup> Numerical procedures based on genetic algorithms for single and bimetallic structures using atom–atom pair potentials<sup>56</sup> or many-body potentials<sup>56–64</sup> have been used to investigate a broader range of cluster sizes. Focusing on transition metal clusters supported on magnesia surfaces, in the past 10 years, a wealth of results has been collected on the interaction of single metal atoms on the regular and defected sites of the MgO(100) surface.<sup>65–69</sup> The extended and localized defected sites of the MgO surface have attracted remarkable attention because of their intrinsic chemical and physical properties<sup>70–84</sup> and because they can act as trapping centers for metal atoms absorbed on the oxide surface.<sup>67,85</sup> The results of such calculations have demonstrated that the choice of the model influences the description of the system<sup>86</sup> and that the metal/surface interaction changes primarily as a function of the electronic configuration and the dimensions of the metal species considered. For example, the coinage metals, which are characterized by a filled d shell plus an outer, unpaired s electron, are weakly bound to the surface (with adhesion energy less of 1 eV) because of the Pauli repulsion with the electron density of the oxide.<sup>67</sup> The catalytic properties of systems formed by a single atom or small clusters absorbed on the regular and defected MgO surfaces have been studied by monitoring the absorption of probe molecules on the metal atoms.<sup>39,78,87–92</sup> The real-time monitoring of cluster growth on MgO offered by GISAXS<sup>9</sup> has further promoted the study of the minimum structure configurations of metal clusters and extended deposition on regular and defected MgO(100) surfaces in order to extract information on the mechanism of nucleation and growth and on the modifications in

structure and properties induced in the metal aggregate by absorption on the oxide surface.<sup>42,65,93–102</sup> In particular, the study of the small clusters and extended deposition of coinage metals (Cu and Ag) has been performed through standard DFT calculations,<sup>103–109</sup> Car Parrinello calculations,<sup>29–32</sup> and a thermodynamic model describing the metal/oxide system in terms of a solid solution.<sup>83,110</sup> The general conclusion is that the Cu and Ag interactions with the regular surface are weak. Small clusters are absorbed in an upright position with negligible modifications with respect to the gas-phase structure and are able to diffuse over the surface through leapfrog, twisting, and rolling movements. In the case of extended deposition, there is an increase of the adhesion energy to the surface when passing from one to two MLs, thanks to a polarization stabilization mechanism. Classical molecular dynamics calculations of the growth process have, until now, been performed only for Pd clusters absorbed on the regular MgO surface<sup>111–113</sup> thanks to the development of a specific metal/oxide potential, fitted on the results of first-principle calculations. An analogous potential is still lacking for the coinage metal clusters. One of our goals is to provide the theoretical input data for the construction of such a potential, accounting not only for the interaction with the regular surface sites but also for the interaction with localized neutral vacancies.

## 2. Computational Details

All the calculations reported here were performed at the DFT level employing the PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) computational code<sup>114</sup>. For each atom, the interaction between the outer-shell electrons and the positive nucleus is shielded by a pseudopotential accounting for the influence of the inner-shell electrons. All the calculations were performed spin-unrestricted. The PW91 exchange-correlation functional was employed,<sup>115</sup> which is a gradient-corrected density functional. From previous experience, we do not expect qualitative changes when using other gradient-corrected density functionals. However, it has been shown (see, e.g., ref 86) that the use of hybrid density functionals produces an overall (roughly constant) reduction in the metal/surface interaction energies.

The geometry optimizations were stopped when maximum force on the atoms was less than  $4 \times 10^{-4}$  au. All of the configurations reported here were checked to insure that they were local minima in the energy hypersurface. Few saddle point configurations can be found among those reported in the Supporting Information.

The dimensions of the plane-wave basis set are determined by the kinetic energy cutoff, which was fixed at the value of 40 Ry for all of the calculations. The  $k$ -point sampling of the Brillouin zone was changed according to the conductive properties of the metal deposition absorbed on the oxide. In the case of the deposition of one and two ML metallic slabs, which are conductive (small energy gap between the HOMO and LUMO energy), it was necessary to increase the number of  $k$  points per unit cell and to apply a procedure of Gaussian smearing (a value of 0.002 Ry was chosen as the smearing parameter for every sampled point of the Brillouin zone).

The dimensions of the unit cell were modified according to the metal deposition, as specified in detail in the following sections. A common aspect of all the different cells employed is that the oxide surface was built by positioning the Mg and O atoms at the equilibrium lattice positions of the MgO rock-salt structure (isomorphic with NaCl) and cutting this bulk structure along 100 directions. The O atoms on the surface are surrounded by four Mg surface atoms plus one Mg bulk atom and vice versa. The distance between the two opposite surface layers of the oxide slab is about 10 Å. The lattice constant of the oxide corresponded to the experimental value of 4.208 Å (implying a Mg–O distance of 2.104 Å). When the oxide bulk structure is relaxed at the DFT level, the equilibrium lattice constant is overestimated by about 2%. However, the metal/surface interaction energies do not qualitatively vary when using the DFT-optimized lattice constant (unpublished results).

In the calculations involving the regular (undefective) oxide surface, the MgO structure was left frozen and only the atomic coordinates of the metallic atoms absorbed on the surface were optimized. In the case of the defected surfaces, we have followed two different approaches. In the case of a single  $F_s$  vacancy, we have relaxed the oxide lattice around the defect in the absence of metal atoms; such a structure has then been frozen, allowing only the relaxation of the metal atoms absorbed upon it. We have checked in test cases that there is a negligible difference between the results obtained following this approach and the results obtained allowing a further relaxation of the oxide surface upon metal deposition. In the case of the double vacancy (which can be thought of as a desorption of a neutral MgO dimer in the 100 direction), the relaxation plays a very important role,<sup>100</sup> and to obtain an accurate estimate of the metal absorption energies, we allowed a complete relaxation of the atoms of the defected oxide and all the metal atoms. For this reason, the calculations involving the double vacancy are, computationally, rather intensive.

### 3. Results and Discussions

This section is divided into three subsections: absorption (I) on the regular terrace of the MgO(100) surface, (II) on a neutral oxygen vacancy ( $F_s$  center), and (III) on a neutral divacancy

Each of these subsections will separately treat the case of the absorption of (A) isolated metal atoms, (B) metal dimers, (C) metal trimers, and (D) extended depositions (one and two MLs)

For each system, we report four values of energy:

(1) The Absorption Energy ( $E_{\text{int}}$ ). This quantity is calculated by subtracting the ground-state energy of the isolated oxide and the isolated metal atoms from the value of the total energy of the system. The absorption energy corresponds to the energy gain achieved by moving the single cluster constituents from infinite distance to the equilibrium distance characterizing a particular configuration.

(2) The Adhesion Energy ( $E_{\text{adh}}$ ). This quantity is calculated by subtracting the energy of the oxide surface and that of the metal cluster, both frozen in the interacting configuration, from the value of the total energy of the system.

(3) The Oxide Surface Distortion Energy ( $\Delta E_{\text{MgO}}$ ). This quantity corresponds to the “distortion energy” of the oxide surface. It is calculated by subtracting the energy of the oxide surface in the interacting configuration from the ground-state energy of the surface.

(4) The Metal Cluster Distortion Energy ( $\Delta E_{\text{met}}$ ). A quantity analogous to the previous one but for the metal cluster.

We report only a selection of the configurations that have been considered. Additional data can be found in the Supporting Information.

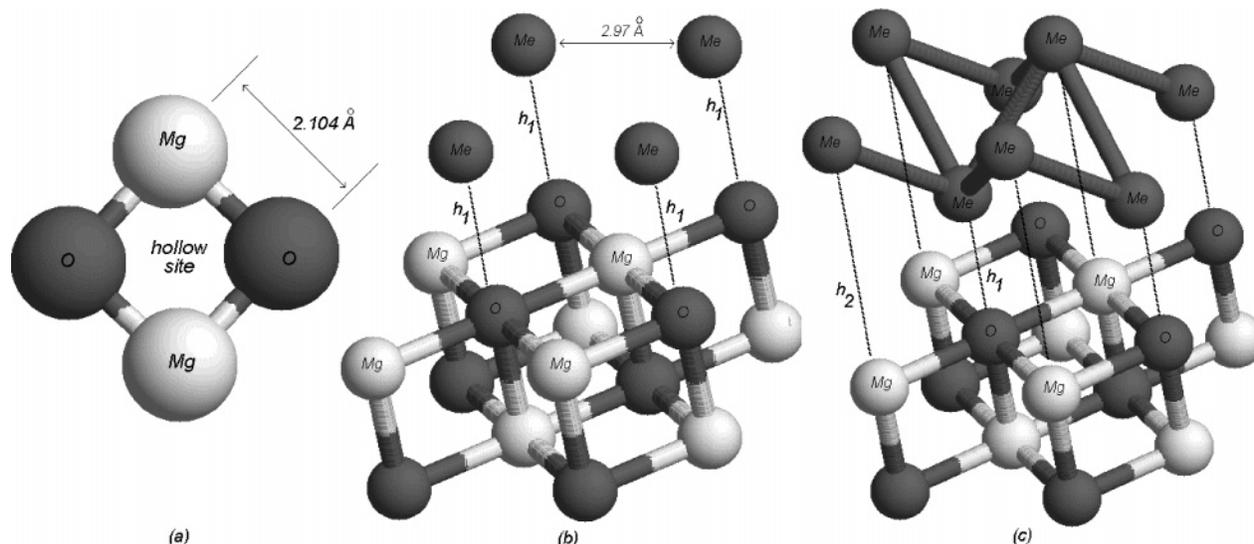
**I. Interaction of Coinage Metal Clusters with the Regular Terrace of the MgO(100) Surface.** As anticipated before, for this system, no relaxation of the MgO surface was allowed ( $\Delta E_{\text{MgO}} = 0$ ). This is consistent with the experimental observation that this surface does not reconstruct. We optimized only the coordinates of the metal atoms because the surface structure modification induced by the absorbed metal is negligible.

*I.A. Isolated Adatoms.* The absorption of the isolated adatoms has been studied modeling the (100) terrace by a three-layer slab, each containing four Mg atoms and four O atoms (a five-layer-slab model gave essentially identical results). The minimum distance between metal atoms in neighboring unit cells was larger than 6 Å; this distance is sufficiently large to make the interaction between the metal atoms negligible.

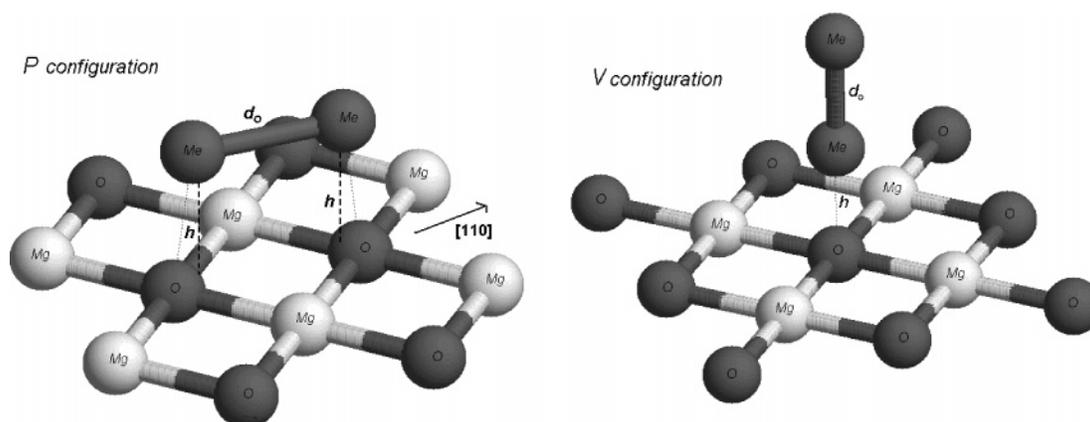
Three characteristic sites of absorption have been considered: (1) the  $O^{2-}$  ion, (2) the  $Mg^{2+}$  ion, and (3) the hollow site (see Figure 1a). The results of the interaction energies are reported in Table 1. In Figure 1 of the Supporting Information, the absorption energies on the  $O^{2-}$  ion are reported for the three metals as functions of the metal–surface distance. The interaction is stronger for Cu and Au atoms, while it is weaker for Ag;<sup>68</sup> all three metals interact more strongly with the  $O^{2-}$  ion site of the surface, while the  $Mg^{2+}$  ion is the site characterized by the smallest value of adhesion energy.

The tendency of absorbing atop the  $O^{2-}$  site is a common trend among transition metal atoms.<sup>32,65,66</sup> The stabilizing contributions of the interaction can be of three types: (1) chemical bonding, (2) electrostatic stabilization, and (3) dispersion interactions. The Pauli repulsion between the metal cloud and the electronic density of the surface represents, instead, the mainly destabilizing contribution. This repulsion is certainly stronger for the coinage metal atoms that are characterized by a diffuse unpaired s electron, and this gives a rough explanation of the smaller adhesion energies of Cu, Ag, and Au with respect to other transition metal atoms such as Pd or Ni.<sup>67</sup> It is still under debate whether chemical bonding plays a significant role in the adhesion of the coinage metals; further studies need to be carried out to clarify this point.

*I.B. Dimers.* The formation of a dimer can be viewed as the first step in the process of the growth of metal clusters on the oxide surface. The unit cell was chosen, consisting of a three-layer MgO (each layer containing nine O atoms and nine Mg atoms) and two metal atoms. Two possible sites of absorption on the regular surface have been considered



**Figure 1.** (a) Unit cell for a monolayer MgO slab. (b) One ML metal slab geometry absorption. (c) Two ML metal slab geometry absorption.



**Figure 2.** Dimer configurations on the regular MgO(100) surface.

**Table 1.** Interaction Energies and Distances Characterizing the Isolated Atom Adsorption on the Regular MgO(100) Surface

adatoms		O site	Mg site	hollow site
Cu	$E_{\text{adh}}$ (eV)	0.76	0.26	0.43
	$d_0$ (Å)	2.1	2.8	2.3
Ag	$E_{\text{adh}}$ (eV)	0.40	0.22	0.32
	$d_0$ (Å)	2.5	2.9	2.6
Au	$E_{\text{adh}}$ (eV)	0.87	0.49	0.67
	$d_0$ (Å)	2.3	2.7	2.4

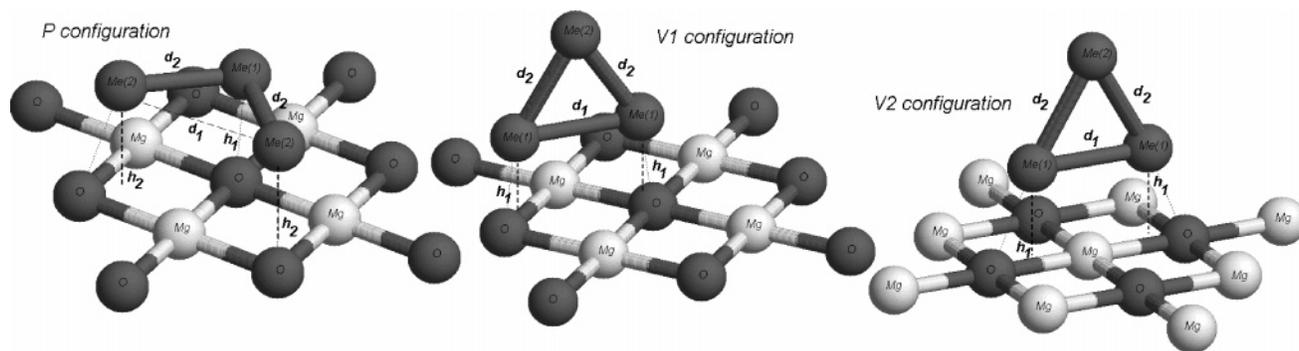
as interesting for a study of growth and diffusion (see Figure 2). The optimized values for the geometric parameters and the interaction energies are reported in Table 2b, while in Table 2a, the properties of the gas-phase dimers are reported.

The coinage metal dimers exhibit a similar behavior when adsorbed on the regular surface. The values of the adhesion energy follow the same order characterizing the isolated adatoms:  $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$ . The most stable geometry corresponds to the V configuration, in which the dimer is perpendicular to the surface atop the  $\text{O}^{2-}$  ion site. For Cu, this is in agreement with the results of refs 29–32, although we do not find any tilt angle with respect to the surface

**Table 2.** (A) Characteristics of the Coinage Metal Dimers in the Gas Phase and (B) Geometric Parameters Characterizing the Geometric Configurations Shown in Figure 2

A. Characteristics of the Coinage Metal Dimers						
	Cu <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub>	Au <sub>2</sub>			
binding energy (eV)	2.09	1.72	2.33			
equilibrium bond length (Å)	2.25	2.59	2.52			
B. Geometric Parameters						
	$d_0$ (Å)	$h$ (Å)	$E_{\text{int}}$ (eV)	$E_{\text{adh}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{met}}$ (eV)	
Cu <sub>2</sub>	P	2.31	2.49	2.96	0.89	0.02
	V	2.26	2.16	3.24	1.15	0.00
Ag <sub>2</sub>	P	2.61	2.79	2.18	0.46	0.00
	V	2.59	2.41	2.39	0.68	0.01
Au <sub>2</sub>	P	2.56	2.63	2.92	0.61	0.02
	V	2.53	2.31	3.75	1.42	0.00

because we perform a symmetry-constrained relaxation along the surface normal direction. Although only one metal atom interacts with the surface, the adhesion energy of the dimer is *larger* than the value characterizing the isolated adatom.



**Figure 3.** Trimer configurations on the regular surface. The last configuration on the right corresponds to the relaxation of the Au trimer on the  $F_s$  vacancy.

This result can be viewed as a first manifestation of the tendency of a vertical 3D growth of the coinage metal deposition on the oxide surface<sup>29</sup> and can be explained in terms of a stabilizing interaction between the dimer electron density and the field of the ionic surface.<sup>103</sup> In other words, the presence of metal atoms *above* those directly interacting with the surface *increases* the adhesion energy. This is what we call a “metal-on-top” stabilization mechanism. In the P configuration, the metal atoms can interact with two different  $O^{2-}$  ions, but the interaction energy is reduced because of the work needed to stretch the intermetal distance from the equilibrium value characterizing the isolated molecule. As a consequence, an almost identical intermetal distance is retained in all configurations considered and very small values of  $\Delta E_{\text{met}}$  are observed.

To describe the diffusion process of the dimers on the surface, a leapfrog mechanism has been proposed for Cu, passing through the P configuration<sup>29</sup> with an activation energy barrier of 0.04 eV, although we find a larger energy difference between the V and P configurations.

It is interesting to note that, at variance with the coinage metal dimers, the most stable configuration for  $\text{Pd}_2$  is the P one,<sup>96</sup> with the dimer parallel to the surface in a quasi-epitaxial geometry. This is due to a weaker metallic bond (especially noteworthy for the  $\text{Pd}_2$  dimer) and a metal-on-top effect (probably because of a weaker polarizability of the d electrons with respect to the outer s electron).

**I.C. Trimers.** The chosen configurations are depicted in Figure 3. The unit cell was chosen, consisting of a three-layer MgO (each layer containing nine O atoms and nine Mg atoms) and three metal atoms. The values of the geometric parameters and of the interaction energies for each configuration are reported in Table 3b.

The trimers of the coinage metals are characterized by an  $s^3$  electronic configuration, which produces a Jahn–Teller distortion and a consequent symmetry breaking from an equilateral triangle to an isosceles triangle. Looking at the optimized geometries of the three metals, we note that the distance between the central atom and the two lateral atoms is optimized at almost the equilibrium value of the gas-phase structure (reported in Table 3a), while the distance between the two lateral atoms is optimized in order to achieve the best interaction with the surface. Because of the Jahn–Teller effect, stretching the distance of the two lateral atoms does not imply any appreciable destabilization of the metal cluster.

**Table 3.** (A) Binding Energies and Geometric Parameters of the Coinage Metal Trimers in the Gas Phase and (B) Values of the Geometric Parameters Reported in Figure 4

A. Binding Energies and Geometric Parameters							
	Cu <sub>3</sub>	Ag <sub>3</sub>	Au <sub>3</sub>				
binding energy (eV)	3.40	2.59	3.60				
bond length $d_1$ (Å)	2.61	3.09	2.90				
bond length $d_2$ (Å)	2.32	2.66	2.61				
B. Values of Geometric Parameters							
	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$h_1$ (Å)	$h_2$ (Å)	$E_{\text{int}}$ (eV)	$E_{\text{adh}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{met}}$ (eV)
P	3.77	2.37	2.25	2.17	4.50	1.29	0.19
Cu <sub>3</sub>	V1	2.61	2.33	2.10	5.00	1.60	0.00
	V2	3.50	2.36	2.06	4.85	1.62	0.17
Ag <sub>3</sub>	P	4.33	2.69	2.73	3.27	0.72	0.04
	V1	3.08	2.66	2.43	3.51	0.92	0.00
Au <sub>3</sub>	V2	4.00	2.66	2.51	3.45	0.90	0.04
	P						
Au <sub>3</sub>	V1	2.91	2.62	2.32	5.15	1.56	0.00
	V2	3.38	2.60	2.29	5.28	1.76	0.08

We refer to this behavior as *fluxional* (see the small values of  $\Delta E_{\text{met}}$ ). The larger values of  $\Delta E_{\text{met}}$  for Cu are due to its shorter intermetal distances, which have to be stretched more to achieve a good interaction with the stabilizing sites of the surface.

As for the dimers, the preferred configurations of the trimers are the ones in which the cluster is perpendicular to the surface,<sup>29</sup> because of the metal-on-top stabilization mechanism. It can be noted that in the Au case, this effect is so strong that the P configuration relaxes toward the V2 configuration. These results are in fair agreement with those of ref 29 and suggest that the diffusion of the coinage trimers can take place through movements of “twisting” between the V1 and the V2 configurations, with low activation energy barriers especially for Ag and Au (slightly larger for Cu).

**I.D. Extended Deposition.** We built a unit cell assuming a pseudomorphic growth of the metal slab upon the oxide surface,<sup>102,103</sup> that is, positioning each metal atom above an  $O^{2-}$  (see Figure 1b), a  $\text{Mg}^{2+}$ , or a hollow site. Such a configuration corresponds to the growth of the (100) metal surface above the (100) oxide surface. Although the surface energy of the (100) surface is larger than the surface energy of the (111) surface for all the metals considered, the simplest metal configuration compatible with the symmetry of the

**Table 4.** Results for the Absorption of One and Two MLs on the Regular Surface<sup>a</sup>

	one ML			two ML			
	O site	Mg site	hollow site	O site	Mg site	hollow site	
Cu	$E_{\text{int}}$ (eV)	1.95	1.67	1.75	2.75	2.52	2.57
	$E_{\text{adh}}$ (eV)	0.32	0.045	0.13	0.50	0.041	0.15
	$h_1$ (Å)	2.3	3.4	2.7	2.2	3.4	2.6
	$h_2$ (Å)				3.4	4.6	3.8
Ag	$E_{\text{int}}$ (eV)	1.80	1.67	1.72	2.12	2.03	2.05
	$E_{\text{adh}}$ (eV)	0.16	0.036	0.083	0.24	0.066	0.10
	$h_1$ (Å)	2.8	3.4	3.0	2.6	3.9	2.9
	$h_2$ (Å)				4.6	5.9	4.9
Au	$E_{\text{int}}$ (eV)	2.26	2.20	2.24	2.66	2.59	2.62
	$E_{\text{adh}}$ (eV)	0.15	0.095	0.13	0.22	0.084	0.15
	$h_1$ (Å)	2.9	3.1	2.9	2.8	3.3	2.9
	$h_2$ (Å)				4.8	5.3	4.9

<sup>a</sup>  $h_1$  and  $h_2$  respectively correspond to the heights of the first and the second metal layers on the MgO surface.

oxide cell is the one adopted here. The strict constraint of this assumption is that the first neighbor distance between the metal atoms of the slab is fixed at the value 2.975 Å. The chosen cell consists of three MgO layers, each containing only two Mg atoms, two O atoms, and two (four) metal atoms in the case of one (two) ML absorption (a five-layer slab model gave essentially identical results). In the two ML case, the atoms of the second metal slab were positioned in the interstitial sites of the first slab in such a way as to build the *fcc* structure of the bulk metals.

**One ML.** The results of one ML absorption are reported in Table 4, in which all energies are per atom. The values of  $\Delta E_{\text{met}}$  are not reported because we did not perform a calculation by relaxing the reticular lattice parameter of the isolated metal ML.

From the results, which are in agreement with those reported in ref 103, we can derive the following observations:

(1) The order of stability of the three possible sites of absorption is the same as that found for the isolated atoms; the best configuration corresponds to all metal atoms on top of the O atoms on the surface.

(2) For all of the three system considered, there is a decrease of the adhesion energy per atom with respect to the case of the isolated atoms and a corresponding increase of the equilibrium distance between the metallic slab and the oxide surface.

(3) The absolute value of the adhesion energy decrease is remarkably large for Au on top of the O atoms; as a consequence, the stability order among the three metals is no longer Au > Cu > Ag (as for the isolated adatoms) but Cu > Ag  $\approx$  Au.

To explain this behavior, two physical factors have to be taken into account: (1) the mismatch between the metal lattice constant and the reticular constant characterizing the pseudomorphic growth and (2) the strength of the metallic bond. The weak adhesion of the Au ML to the surface is due to the small mismatch between the reticular constant of bulk gold (2.885 Å) and the lattice parameter imposed by the pseudomorphic growth (2.975 Å), which implies a strong metal bond and, thus, a decreased interaction energy with the surface. Cu is characterized by a metal bond of strength

comparable to Au, but the small value of the reticular constant of bulk copper corresponds to a large mismatch (about 16%) between the metal and the oxide lattice. The adhesion with the surface, thus, overcomes the metal binding energy.

Note, however, that these considerations neglect the change in the nearest-neighbor distances due to reduced coordination (from 12 to 4) in the one ML case. This determines a contraction of the lattice parameter,<sup>57</sup> consequently increasing the mismatch with the reticular constant of the oxide.

**Two ML.** The results for these systems are summarized in Table 4. Note that the adhesion energies are calculated normalizing the total interaction energy to the number of atoms in contact with the oxide surface (as we did in the case of the monolayer). [This is not a universally accepted convention, and some authors prefer to normalize the adhesion energy to the number of total atoms (considering those involved in the direct interaction with the surface and also the atoms in the second layer).] The general behavior is very similar to the one ML case: the order of stability among the three metals is Cu > Ag  $\approx$  Au, and so forth. In passing from one to two ML deposition, however, one observes an increase in the adhesion energy (in a remarkable way, for the absorption atop the O<sup>2-</sup> site). This increase in the adhesion energy has already been observed for Cu and Ag extended deposition<sup>103</sup> and explained in terms of the enhanced electrostatic polarization of the metallic electronic cloud in the surface field of the oxide, what we call a “metal-on-top” effect, in excellent agreement with the stabilization of the upright configurations reported in Sections I.B and I.C for the dimers and trimers. This happens despite the fact that the increase in the coordination number of the metal (from 4–8) increases its lattice constant, thus decreasing the mismatch with the lattice constant of the oxide and, consequently, enhancing the metallic bond in the slab.

We conclude this section by stressing that, when treating isolated atoms, among the coinage, we can distinguish between Cu and Au from one side and Ag on the other: Cu and Au are more strongly bound to the surface, while the interaction of Ag is much weaker. On the contrary, when passing to the extended deposition of one and two MLs, we observe a leveling of the adhesion energies among the three metals, with a pronounced resemblance between Ag and Au with respect to Cu.

**II. Interaction of Coinage Metal Clusters with the an F<sub>s</sub> Defect of the MgO(100) Surface.** The F<sub>s</sub> defect is formed when a neutral O atom leaves the MgO(100) surface but the two electrons carrying the negative charge of the O atom are kept in the vacancy. As the F<sub>s</sub> vacancy constitutes a good candidate as a center of nucleation for the absorption of several transition metals on the oxide surface, this kind of defect has been extensively studied both experimentally and theoretically in recent years.

We considered the same unit cells used for the absorption on the regular surface: a three-layer MgO, each layer containing four or nine Mg and O atoms, depending on the size of the adsorbed metal cluster. Selected calculations using larger cells have also been performed, producing essentially comparable results.

**Table 5.** Adatoms Absorbed Atop the  $F_s$  Vacancy

adatoms	Cu	Ag	Au
$E_{adh} = E_{int}$ (eV)	1.76	1.59	3.04
$h_0$ (Å)	1.80	2.00	1.81

**Table 6.** Dimer Geometries and Interaction Energies of the Coinage Dimers on the  $F_s$  Defect

	P	V		P	V	
Cu <sub>2</sub>	$d_0$ (Å)	2.33	2.34	$E_{int}$ (eV)	4.13	4.16
	$h_1$ (Å)	1.55	1.68	$E_{adh}$ (eV)	2.05	2.09
	$h_2$ (Å)	2.86	4.02	$\Delta E_{met}$ (eV)	0.01	0.02
Ag <sub>2</sub>	$d_0$ (Å)	2.65	2.64	$E_{int}$ (eV)	3.59	3.62
	$h_1$ (Å)	1.80	1.82	$E_{adh}$ (eV)	1.89	1.92
	$h_2$ (Å)	3.91	4.46	$\Delta E_{met}$ (eV)	0.01	0.01
Au <sub>2</sub>	$d_0$ (Å)	2.59	2.59	$E_{int}$ (eV)		6.05
	$h_1$ (Å)	1.60	1.60	$E_{adh}$ (eV)		3.75
	$h_2$ (Å)	4.19	4.19	$\Delta E_{met}$ (eV)		0.03

As anticipated before, the reconstruction of the MgO lattice around the  $F_s$  vacancy is negligible both in the absence and in the presence of metal absorption, in agreement with previous studies.<sup>67,70</sup> For this reason, we did not perform any relaxation of the MgO surface ( $\Delta E_{MgO} = 0$ ).

**II.A. Isolated Adatoms.** The single atoms are trapped atop the  $F_s$  center. The values of the interaction energy and of the equilibrium distance are reported in Table 5 and are in fair agreement with the results reported in ref 67.

The order among the three metals is same as that for the adsorption on the regular surface. The atoms can get closer to the vacancy on the surface because of the decrease of the Pauli repulsion consequent to the removal of the O atom, thus experiencing a stronger electric field, with a consequent increase of the polarization interaction. The relative increase of the interaction energy is larger in the cases of Ag and Au with respect to Cu, probably because of chemical bond effects.

**II.B. Dimers.** We considered the same configurations used for the absorption on the regular surface (see Figure 2). In Table 6, the geometric parameters and the energies for each configuration are reported.

The results for the P configuration of Au<sub>2</sub> is not reported because it relaxes toward the perpendicular configuration atop the vacancy (V configuration).

As for the perfect surface, the intermetal distances are only slightly elongated with respect to the equilibrium gas-phase values; the distortion energies are consequently very small. Also, the differences in adhesion and interaction energies between the P and V configurations are very small; this can be explained by noting that the P configuration is remarkably tilted with respect to the surface, so the dimers in the two configurations probably experience a similar field.

The interaction mechanism is the same as that for the adsorption of a single atom on the  $F_s$  center. Only, the decrease in equilibrium distances and, thus, the stabilizing effect are still more pronounced, as a result of the metal-on-top mechanism.

**II.C. Trimers.** We chose two configurations: one is similar to V1 from Figure 3, in which the  $F_s$  vacancy is under a

**Table 7.** Geometric Parameters for the Coinage Trimers Absorbed on the  $F_s$  Vacancy<sup>a</sup>

		$d_{1-2}$ (Å)	$d_{2-3}$ (Å)	$d_{1-3}$ (Å)	$h_1$ (Å)	$h_2$ (Å)	$h_3$ (Å)
Cu <sub>3</sub>	V1	2.58	2.36	2.40	1.68	2.17	3.90
	L1	2.47	2.37	4.80	1.91	2.48	2.43
Ag <sub>3</sub>	V1	2.97	2.73	2.70	1.80	2.67	4.40
	L1	2.73	2.71	5.30	1.92	3.04	2.92
Au <sub>3</sub>	V1	2.80	2.69	2.69	1.57	2.85	4.25
	L1	2.67	2.62	4.68	1.66	3.37	2.65

<sup>a</sup> The atom labeled 1 is the one absorbed atop the vacancy.

**Table 8.** Energies Involved in the Trimer Absorption on the  $F_s$  Vacancy

		$E_{int}$ (eV)	$E_{adh}$ (eV)	$\Delta E_{met}$ (eV)
Cu <sub>3</sub>	V1	6.12	2.75	0.03
	L1	5.58	2.48	0.31
Ag <sub>3</sub>	V1	4.96	2.39	0.02
	L1	4.78	2.25	0.07
Au <sub>3</sub>	V1	7.80	4.24	0.04
	L1	7.70	4.09	0.01

lateral metal atom, and the other one is a linear epitaxial configuration, in which the  $F_s$  vacancy is under one of the lateral atoms. The geometric parameters and the energies characterizing the absorption of the coinage metal trimers on the  $F_s$  vacancy are reported in Tables 7 and 8, from which it can be seen that an appreciable rearrangement of the metal atoms not directly bound to the defect occurs. The dominant contribution to the adhesion energy is given by the interaction of the metal atom atop the defect. As a result of the fluxionality of the trimers and the interplay between the metal-on-top effect and the direct metal–surface interaction, there exists a large set of different configurations very close in energy, among which we selected two representative ones, without being certain to have singled out the absolute energy minimum. As before, the energy differences are slightly larger for Cu, because of its reduced fluxionality. The order of stability among the three coinage metals is the same as that found in the previous sections. The adhesion energies for all three metals are still larger than for the dimers, as fluxionality allows the trimers to deform in such a way as to better interact with the surface and exploit the metal-on-top effect or the direct metal–surface interaction.

The main conclusion that we can extract from the results of the absorption of atoms, dimers, and trimers on the oxygen vacancy is that the defect acts as a strong trapping center for all the coinage metals. The differences in adhesion between several configurations are small with respect to the absolute values of the absorption energies found in the calculations. Every possible mechanism of diffusion of small clusters from the site of the vacancy to the neighboring regular sites is strongly disfavored; the more it is disfavored, the larger the metal cluster.

**II.D. Extended Depositions. One ML.** The mean values of the adhesion and adsorption energies are evaluated by calculating the total absolute value of the respective energies and dividing by the number of the atoms in contact with the surface (four both for one and two MLs). The word “mean” refers to the fact that the single atoms experience a different

**Table 9.** One and Two MLs Absorbed on the  $F_s$  Vacancy

	one ML			two ML		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
$\langle E_{\text{int}} \rangle$ (eV)	2.14	1.99	2.72	2.84	2.25	2.85
$\langle E_{\text{adh}} \rangle$ (eV)	0.54	0.41	0.84	0.68	0.47	0.79
$\langle \Delta E_{\text{met}} \rangle$ (eV)	0.03	0.06	0.20	0.01	0.01	0.09
$h_1$ (Å) <sup>a</sup>	1.79	2.00	1.71	1.83	2.31	1.80
$h_2$ (Å) <sup>b</sup>	2.41	2.84	2.90	2.17	2.74	2.69
$h_3$ (Å) <sup>c</sup>	2.54	2.96	2.99	2.18	2.77	2.73

<sup>a</sup> Distance of the metal atom atop the vacancy. <sup>b</sup> Distance of the metal atom atop an O ion at 2.97 Å away from the vacancy. <sup>c</sup> Distance of the metal atom atop an O ion at 4.21 Å away from the vacancy.

**Table 10.** Coinage Dimers on the Double Vacancy

	Cu <sub>2</sub>			Ag <sub>2</sub>			Au <sub>2</sub>		
	Cu <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub>	Au <sub>2</sub>	$E_{\text{int}}$ (eV)	$E_{\text{adh}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{MgO}}$ (eV)	$\Delta E_{\text{relax}}$ (eV)	$r_{1-\text{Mg}}$ (Å)	$r_{2-\text{O}}$ (Å)
$d_0$ (Å)	2.43	2.68	2.69	5.51	4.23	5.21			
$h_1$ (Å) <sup>a</sup>	0.191	0.525	0.467	4.56	3.21	3.89			
$h_2$ (Å) <sup>b</sup>	1.59	2.10	2.04	0.11	0.02	0.12			
$r_{1-\text{Mg}}$ (Å)	0.089	0.276	0.370	1.03	0.68	0.89			
$r_{2-\text{O}}$ (Å)	0.028	0.336	0.442	0.86	0.60	0.73			

<sup>a</sup> Height of the atom atop the  $\text{Mg}^{2+}$  empty site. <sup>b</sup> Height of the atom atop the  $\text{O}^{2-}$  empty site.

interaction with the surface. The sites of absorption are four: one atop the vacancy, two on regular  $\text{O}^{2-}$  ions at a distance of 2.97 Å from the defect, and one on a regular  $\text{O}^{2-}$  at a distance 4.21 Å from the defect. The results are reported in Table 9. The values reported as  $\langle \Delta E_{\text{met}} \rangle$  correspond to the energy increase due to the corrugation of the metal slab.

The final relaxed topology of the metallic slab is characterized by a corrugation due to the different heights of the metal atoms upon the four different sites of the surface. The atom directly atop the vacancy lies almost at the equilibrium height characterizing the isolated adatom, which suggests that this atom is practically not involved in the metallic bond with the other metal atoms. By using the data of Table 4, we can give an estimate of the interaction energy of the lower metal atom with the vacancy: supposing that the three metal atoms on the regular sites interact with the surface with the same amount of adhesion energy characterizing the one ML on the regular surface, we get

- Cu: 1.44 eV (real value of the adatom: 1.76 eV)
- Ag: 1.28 eV (real value of the adatom: 1.59 eV)
- Au: 3.02 eV (real value of the adatom: 3.04 eV)

In the one ML system, the interaction of the lower atom with the vacancy is decreased by about 20% in the cases of Cu and Ag and only less than 1% in the case of Au.

*Two ML.* When studying the absorption of a second monolayer absorbed on the first one, we do not find any corrugation of the second metal layer. The results are reported in Table 9.

It can be noted that for Cu and Ag, we observe an increase of the adhesion energy and a corresponding decrease of the distance of the metal atoms on the regular sites from the surface. On the contrary, Au exhibits a decrease of the adhesion energy; the stabilization due to the metal-on-top effect does not manage to compensate for the loss of the metal bond energy due to the corrugation of the first layer.

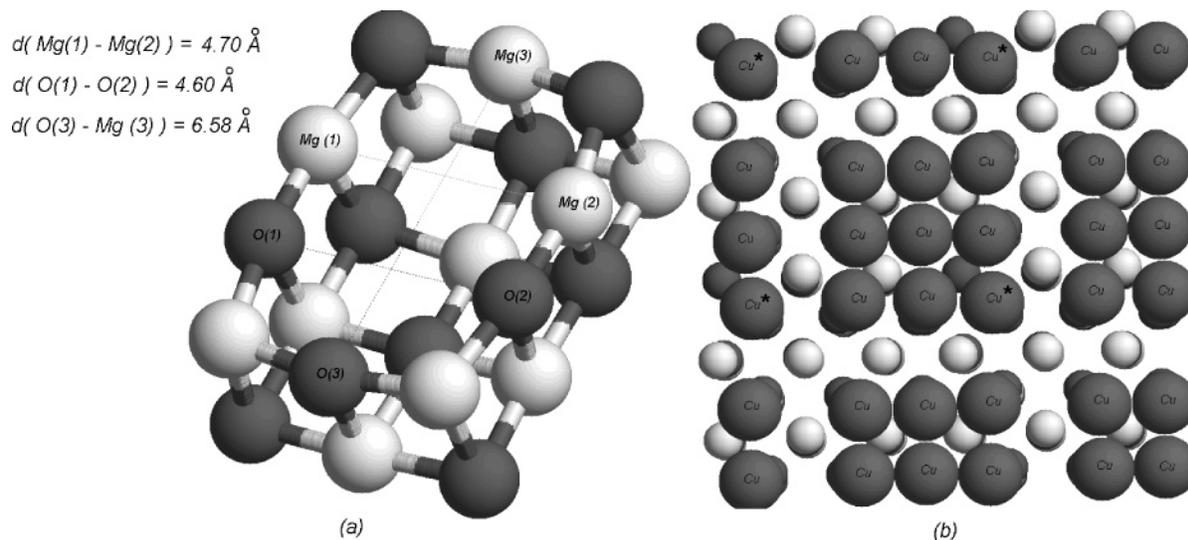
**III. Interaction of Coinage Metal Clusters with the a Double Vacancy of the MgO(100) Surface.** Another surface defect that has attracted considerable interest in recent years is the double vacancy.<sup>100</sup> This is a neutral defect and corresponds to the removal of an MgO dimer in the 100 direction of the regular oxide terrace. Its surface concentration is estimated to be rather high.<sup>7,72</sup> The difference with respect to the  $F_s$  defect, which, as we will see, has important consequences in view of the nucleation process, is that the removal of an MgO dimer induces an appreciable modification in the structure of the oxide slab. In fact, allowing relaxation of the defected surface results in an increase of the dimensions of the cavity with a corresponding stabilization energy of about 2.90 eV. The distances between the prospicient atoms at the border of the cavity increase by up to 10% with respect to the nonrelaxed values (see Figure 4a, where some characteristic distances between the borders of the cavity are reported).

As anticipated above, we always relaxed all the geometric parameters upon absorption. The unit cell of the MgO slab is made of three layers containing a total of 52 atoms. This is the largest unit cell we have considered, and this, together with the need of optimizing the degrees of freedom also corresponding to the MgO surface, means that the calculations involving the divacancy are the most computationally intensive.

*III.A. Isolated Atoms.* The results of the absorption of single coinage metal atoms on the double vacancy are reported in Table 11. In the table,  $E_{\text{int}}$ ,  $E_{\text{adh}}$ ,  $\Delta E_{\text{MgO}}$  are the quantities defined at the beginning of Section 3;  $\Delta E_{\text{relax}}$  is a new quantity defined as the energy gain obtained by performing a relaxation of the cluster coordinates, keeping the coordinates of the lattice frozen in the position characterizing the relaxed isolated oxide, and it is useful in checking the validity of the quadratic expansion of the interaction energy (see below).

From the analysis of the data from Table 11, two common features can be derived: (1) All the metals adsorb near the site left empty by the removal of the Mg atom; all the adsorbed atoms go deeply into the cavity reaching almost the same height as the Mg and O atoms of the surface oxide layer. (2) The interaction energies with the divacancy are of the same order of magnitude as the energies characterizing the interaction with the  $F_s$  defect, suggesting that this defect is another good candidate as a nucleation site on the MgO(100) terrace.<sup>100</sup>

Some quantitative differences can be evinced through a more detailed analysis: Cu has the smallest size and, thus, it gets closer than Ag or Au to the empty site of the  $\text{Mg}^{2+}$  ion. In such a way, it can interact with the  $\text{O}^{2-}$  ion beneath it and also with the other three  $\text{O}^{2-}$  ions at the borders of the vacancy. On the other hand, Ag and Au are too big to get close to the empty site of the  $\text{Mg}^{2+}$  ion and move toward the center of the vacancy, still keeping an appreciable interaction with the four  $\text{O}^{2-}$  surrounding ions. These considerations are confirmed by the amount of the MgO lattice “back relaxation”, that is, the distortion energy of the lattice in the configuration optimally interacting with the metal atom with respect to the isolated relaxed defect,



**Figure 4.** (a) Relaxed geometry of the oxide surface around the divacancy. (b)  $\text{Cu}_9$  island formation; the  $\text{Cu}^*$  atoms are the ones absorbed upon the vacancy.

**Table 11.** Interaction Energies and Characteristic Distances of the Isolated Adatoms on the Double Vacancy

adatoms	Cu	Ag	Au
$E_{\text{int}}$ (eV)	2.83	1.95	2.34
$E_{\text{adh}}$ (eV)	3.94	2.47	2.90
$\Delta E_{\text{MgO}}$ (eV)	1.11	0.522	0.568
$\Delta E_{\text{relax}}$ (eV)	0.778	0.454	0.481
$h_0$ (Å)	0.189	0.547	0.501
distance from Mg site (Å)	0.176	0.585	0.781

expressed as  $\Delta E_{\text{MgO}}$  in Table 11. In the case of Cu, the relaxed oxide lattice *closes* around the metal atom ( $\Delta E_{\text{MgO}}$  has a value of 1.11 eV) much more than for Ag and Au. Finally, it can be noted that the values of  $\Delta E_{\text{relax}}$  are roughly proportional to the values of  $\Delta E_{\text{MgO}}$ , in agreement with a quadratic expansion of the interaction energy (see, e.g., ref 116).

**III.B. Dimers.** Whatever the starting configuration, all the coinage metal dimers relaxed to a configuration with the two atoms of the molecule atop the two empty sites of the vacancy. This behavior is analogous to the absorption of the Pd dimer on the double vacancy.<sup>100</sup> The remarkable stability of this configuration is due to the fact that the two atoms can interact with the three  $\text{O}^{2-}$  ions and the three  $\text{Mg}^{2+}$  ions at the border of the cavity; both atoms of the metal cluster can get close to the surface thanks to the big dimensions of the cavity. Our results are reported in Table 10.

The order of stability among the coinage metals is the same as that for the absorption of the single adatom; furthermore, also in this case, the smaller dimensions of the Cu dimer favor an enhanced backward movement of the oxide lattice around the cluster absorbed (see the values of  $\Delta E_{\text{MgO}}$ ). Again, the gain in interaction energy due to the relaxation of the oxide lattice (i.e., the values of  $\Delta E_{\text{relax}}$ ) are roughly proportional to  $\Delta E_{\text{MgO}}$ , in fair agreement with the quadratic expansion theorem, showing that the system is roughly in the linear regime. This is further confirmed by the fact that the value of  $\Delta E_{\text{relax}}$  is approximately proportional to the corresponding adhesion energy ( $\Delta E_{\text{adh}}$ ).

**Table 12.** Coinage Trimer Geometries on the Double Vacancy

	$\text{Cu}_3$		$\text{Ag}_3$		$\text{Au}_3$	
	A	B	A	B	A	B
$d_{1-2}$ (Å)	2.49	2.44	2.68	2.70	2.63	2.64
$d_{2-3}$ (Å)	2.47	2.61	2.76	2.82	2.65	2.61
$d_{1-3}$ (Å)	2.38	2.39	2.80	2.79	2.81	2.91
$h_1$ (Å) <sup>a</sup>	0.217	0.255	0.789	0.808	1.13	1.15
$h_2$ (Å) <sup>b</sup>	1.56	1.67	2.17	2.17	1.82	1.84
$h_3$ (Å)	2.68	2.05	3.55	2.92	3.73	3.10

<sup>a</sup> Height of the atom atop the  $\text{Mg}^{2+}$  empty site. <sup>b</sup> Height of the atom atop the  $\text{O}^{2-}$  empty site

**Table 13.** Energies for the Trimers on the Double Vacancy

	$\text{Cu}_3$		$\text{Ag}_3$		$\text{Au}_3$	
	A	B	A	B	A	B
$E_{\text{int}}$ (eV)	6.90	7.09	5.19	5.20	6.74	6.82
$E_{\text{adh}}$ (eV)	4.65	5.00	3.23	3.28	4.11	4.26
$\Delta E_{\text{met}}$ (eV)	0.06	0.07	0.03	0.02	0.01	0.005
$\Delta E_{\text{MgO}}$ (eV)	1.09	1.24	0.60	0.65	0.96	1.03

**III.C. Trimers.** The geometries we considered are with two metal atoms on top of the two sites of the vacancy and the third metal atom either atop the other two (A), not in direct contact with the surface, or atop the  $\text{O}^{2-}$  (2) ion at the border of the cavity (B) (see Figure 4a for the nomenclature of the surface sites). The results of the calculations are reported in Tables 12 and 13.

The results for the three metals do not qualitatively differ very much: the two selected configurations are characterized by very similar values of the absorption energy, the distortion energies of the metallic clusters are quite small, and among the three coinage metals, the largest values are observed in the case of Cu, in agreement with the results of Sections I.C and II.C. As in the case of the interactions of the single atoms and dimers, the values of the distortion energy of the surface lattice are largest in the case of the absorption of Cu clusters

**Table 14.** One and Two MLs Absorbed on the Double Vacancy

	1 ML			2 ML		
	Cu	Ag	Au	Cu	Ag	Au
$\langle E_{\text{int}} \rangle$ (eV)	2.19	1.81	2.31	2.85	2.18	2.73
$\langle E_{\text{adh}} \rangle$ (eV)	0.47	0.25	0.31	0.78	0.32	0.50
$\langle \Delta E_{\text{met}} \rangle$ (eV)	-0.17	0.05	0.02	-0.02	-0.03	0.02
$\Delta E_{\text{MgO}}$ (eV)	0.70	0.29	0.67	1.37	0.67	1.00

<sup>a</sup> Distance of the metal atom atop the vacancy. <sup>b</sup> Distance of the metal atom atop an O ion at 2.97 Å away from the vacancy. <sup>c</sup> Distance of the metal atom atop an O ion at 4.21 Å away from the vacancy.

(because of the smaller dimensions of the Cu atom) and smallest in the case of Ag.

**III.D. Extended Deposition.** These results are reported in Table 14. The study of one (two) ML absorption above the double-vacancy defected MgO surface involves a heavy calculation implying the full relaxation of all the 61 (70) atoms per unit cell. For all three metals considered, a spin-restricted ground state was found. The chosen geometry is a pseudomorphic one with each metal atom atop a different  $\text{O}^{2-}$  ion of the surface layer. The particularity of this configuration is that one metal atom is put on top of the site of the vacancy with the weaker interaction (the empty O site).

The results of the calculations are discussed separately for the three coinage metals because of their peculiar behavior. Starting with Ag, for the which the discussion is simpler, we note that Ag is characterized by a good match between the lattice constant of the metallic layer and that of the oxide support. Moreover, Ag has a weaker interaction energy with the surface (both regular and defected) and a weaker metallic bond with respect to Au and Cu. The small value of  $\Delta E_{\text{MgO}}$  (only 0.29 eV for one ML) and the fact that the metal atoms essentially maintain their starting positions suggest that the layer does not interact very much, even with the defected surface. In particular, the Ag atom atop the vacancy relaxes by simply decreasing its distance from the surface. The adhesion energy is quite low: 2.25 eV for nine atoms. If we take a value of 0.16 eV as the interaction energy of the eight atoms on the regular sites (the value characterizing the interaction with the regular surface), we obtain by difference that the atom atop the defect contributes about 0.9–1.0 eV, a value appreciably smaller than that for the absorption of the single atom on the divacancy (see Table 11).

Au, too, is characterized by a good match between the lattice constants of the metal and that of the oxide. However, Au interacts more strongly than Ag with the regular and defected surface sites of the surface and, at the same time, has a stronger metallic bond. The Au monolayer, thus, presents a more pronounced corrugation; in particular, the atom atop the empty O site remarkably decreases its distance from the surface (with a consequent weakening of its metal bonding), while the three Au atoms at the border of the vacancy move slightly inward. What we observe is a segregation of the metal slab with the formation of islands of nine atoms with the divacancy placed at one edge of the square (see Figure 4b for the case of Cu, in which this effect is even more pronounced). The stronger interaction with the

surface is reflected in the larger value of the lattice distortion energy with respect to the Ag case.

The Cu monolayer exhibits the same behavior encountered in the Au case but in a more pronounced way. The larger mismatch between the Cu lattice constant and the surface lattice parameter and the stronger interaction of the Cu atom with the divacancy, in fact, determine a strong segregation of the metal slab with the formation of nine-atom islands (see Figure 4b). From the data of  $\Delta E_{\text{met}}$  in Table 14, we observe that the formation of islands is accompanied by a strengthening of the metallic bond with respect to the pseudomorphic configuration. Segregation is also expected to occur in the absence of the divacancy defect, but it is significant that the defect places itself at a border of the metal islands; this suggests a peripheral growth of the metal cluster with respect to the double vacancy (at variance with the  $F_s$  center case, in which the cluster is expected to grow all around the defect).

The absorption of the second metal layer above the first one determines an increase of the values of  $\Delta E_{\text{MgO}}$  and  $E_{\text{adh}}$  for all the three coinage metals, essentially because of the metal-on-top mechanism. In the case of Ag, the deposition of the second layer does not affect the geometry of the metal slab and the increase in adhesion energy is on the same order of magnitude as in the case of absorption on the regular surface and on the  $F_s$  defect. In the case of Cu and Au, the presence of the second metal layer above the first one prevents the segregation observed in the case of the single monolayer, thus increasing the direct interaction of the first metal slab with the surface and the metal-on-top effect. The increase in adhesion energy is consequently larger than in the case of absorption on the regular terrace and that on the single vacancy.

## 4. Conclusions

The results of a systematic study of the interaction of small coinage metal clusters ( $M_n$ ,  $n = 1-3$ ) and extended deposition (one and two ML) with the regular and locally defected ( $F_s$  center and divacancy) neutral MgO(100) surface are presented. These results can be summarized as follows, underlining analogies and differences between the three coinage metals.

In agreement with previous work,<sup>65-67</sup> the most stable site of nucleation on the regular surface for all the isolated adatoms is the  $\text{O}^{2-}$  ion. The interaction energy is larger in the case of Cu and Au with respect to Ag. This order of interaction energies is found to hold for nearly all the systems considered. In the dimers, the metal chemical bond is stronger than the interaction with the surface and the “sticky” character of the metallic bond prevents the stretching of the metal–metal distance from the equilibrium value characterizing the isolated dimers. The most stable configuration is perpendicular to the surface. Despite the fact that only one atom interacts with the surface, the adhesion energy of the cluster is larger than that for the single adatom, which suggests that the presence of metal atoms *on-top* of those directly interacting with the surface *increases* the adhesion energy (“metal-on-top” stabilization mechanism). A peculiar characteristic of the coinage metal trimers is their fluxional

behavior, originating from the Jahn–Teller symmetry breaking due to the electronic configuration of these molecules. As in the case of the dimers, the configurations perpendicular to the surface are the most stable ones (“metal-on-top” stabilization mechanism). Nevertheless, thanks to their fluxionality, the trimers manage to optimize both the metallic bond and the adhesion with the surface in several different configurations. The consequently small energy differences between the corresponding local minima allow the diffusion of the clusters on the surface even at rather low temperatures. This is particularly true for Ag and Au, which are characterized by longer intermetal bond lengths with respect to Cu and a, thus, smaller mismatch with the oxide lattice parameter.

For the absorption of extended pseudomorphic deposition (one and two ML), Ag<sup>83,103,104</sup> and Au are characterized by a good match between the bulk metal lattice constant and the lattice constant of the oxide pattern. The strength of the metallic bond then determines a decrease of the adhesion energy with the surface in passing from small clusters to extended deposition, especially in the case of Au, for the which the metallic bond is stronger and “stickier”.<sup>57</sup> Instead, the mismatch between the lattice parameters of the Cu overlayer and the surface determines a smaller decrease of the adhesion energy with the surface.<sup>83,103,104</sup> For all three coinage metals, the thickening of the metal slab from one to two MLs determines an increase of the adhesion energy per atom in agreement with the “metal-on-top” stabilization mechanism.

In the case of the  $F_s$  center and the double vacancy, it is found that these defects act as strong trapping centers for small clusters and strongly increase the adhesion of metal slabs to the surface in the case of extended deposition.<sup>67,108</sup> The main difference between the two defects is that the presence of the double vacancy induces a strong structural and energetic modification in the surrounding oxide lattice;<sup>67</sup> moreover, such a structural relaxation changes according to the extent of the metal deposition upon the surface. On the contrary, the presence of the single vacancy induces negligible structural and energetic modifications of the oxide lattice both in the absence and in the presence of the metal deposition.

In the case of the single vacancy, the metal atoms can get closer to the surface because of the decreased Pauli repulsion consequent to the removal of the O atom.<sup>103</sup> The adhesion energy is stronger for Au than for Cu and Ag; since the dimensions and the polarizability of the gold atom are similar to those of Ag, this suggests that chemical bonding effects are important for Au. The most stable configurations of dimers and trimers are, again, those in which the cluster is perpendicular to the surface, with one of the lower atoms directly atop the vacancy. In the case of extended deposition, the atom atop the vacancy is weakly involved in the metallic bond. In the case of the two ML absorption, we observe an increase of the adhesion energy in the case of Cu and Ag but not for Au, for which the distortion of the metal structure overwhelms the stabilization as a result of the thickening of the metal slab.

In the case of the double vacancy, the metal atoms are

free to choose between the two possible sites of the vacancy (the empty Mg site or the empty O site). Ag and Au, which are bigger than Cu, move toward the center of the cavity in order to reduce the Pauli repulsion with the  $O^{2-}$  ions at the border. Cu, instead, absorbs near the empty Mg site and, consequently, interacts much more strongly with the surface. In the case of the dimers and trimers, two metal atoms occupy the two empty sites of the surface. In the case of extended deposition, the pseudomorphic growth is disfavored by the fact that the metal atom directly above the cavity is atop the O empty site. For Cu and Au, this, together with the mismatch between the Cu lattice parameter of the metal and that of the oxide, induces the formation of segregated metal islands with the cavity at one of the corners. This effect is decreased in the two ML case, in which the adhesion energy increases appreciably for all three coinage metals.

To briefly summarize, we find that coinage metals can easily diffuse on the perfect MgO(100) surface, with small clusters diffusing even faster than single atoms, to be strongly trapped at local defects, such as the  $F_s$  center and the divacancy, which can, thus, act as nucleation centers. The presence of metal atoms above those directly interacting with the surface increases the adhesion energy, according to a “metal-on-top” mechanism, for both perfect and defected oxide. A peculiar structural relaxation is found for the divacancy, which suggests a “peripheral” growth of the metal clusters.

**Acknowledgment.** We thank Gianfranco Pacchioni (Milano, Italy) and Riccardo Ferrando (Genova, Italy) for useful discussions. We acknowledge financial support from the Italian CNR for the project “(Supra-)Self-Assemblies of Transition Metal Nanoclusters” within the framework of the ESF EUROCORES SONS and from the European Community Sixth Framework Programme for the STREP project “Growth and Supra-Organization of Transition and Noble Metal Nanoclusters” (Contract NMP4-CT-2004-001594). A.F. acknowledges the Italian INSTM for a grant at the CINECA supercomputing center. (After the manuscript was submitted, we learned of a related work on Au small clusters absorbed on regular and defected MgO surfaces<sup>117</sup>).

**Acknowledgment.** This section tagged Supporting Information

**Supporting Information Available:** Additional data on configurations. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## References

- (1) Aiken, J. D., III; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A* **1999**, *145*, 1–44.
- (2) Jensen, P. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1695–1735.
- (3) Henry, C. R. *Surf. Sci.* **1998**, *31*, 235–325.
- (4) Pileni, M.-P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3358–3371.
- (5) Henry, C. R.; Meunier, M. *Mater. Sci Eng., A* **1996**, *A217/218*, 239–243.
- (6) Leroy, F.; Revenant, C.; Renaud, G.; Lazzari, R. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *238*, 233–237.

- (7) Revenant, C.; Leroy, F.; Lazzari, R.; Renaud, G.; Henry, C. R. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 035411.
- (8) Renaud, G. *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *32*, 1–90.
- (9) Renaud, G. *Science* **2003**, *300*, 1416–1419.
- (10) Thornton, G. *Science* **2003**, *300*, 1378–1379.
- (11) Hansen, K. H.; Ferrero, S.; Henry, C. R. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 167–172.
- (12) Becker, C.; Rosenhahn, A.; Wiltner, A.; Von Bergmann, K.; Schneider, J.; Pervan, P.; Milun, M.; Kralj, M.; Wandelt, K. *New J. Phys.* **2004**, *4*, 75.1–75.15.
- (13) Degen, S.; Becker, C.; Wandelt, K. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 343–356.
- (14) Becker, C.; Von Bergmann, K.; Rosenhahn, A.; Schneider, J.; Wandelt, K. *Surf. Sci.* **2001**, *486*, L443–L448.
- (15) Wiltner, A.; Rosenhahn, A.; Schneider, J.; Becker, C.; Pervan, P.; Milun, M.; Kralj, M.; Wandelt, K. *Thin Solid Films* **2001**, *400*, 71–75.
- (16) Xu, C.; Oh, W. S.; Liu, G.; Kim, D. Y.; Goodman, D. W. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1997**, *15*, 1261–1268.
- (17) Yoon, B.; Luedtke, W. D.; Gao, J.; Landman, U. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5882–5891.
- (18) Bréchnignac, C.; Cahuzac, P.; Carlier, F.; Colliex, C.; Leroux, J.; Masson, A.; Yoon, B.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 196103.
- (19) Moseler, M.; Hakkinen, H.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 176103.
- (20) Campbell, C. T.; Starr, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9212–9218.
- (21) Kim, Y. D.; Stultz, J.; Wei, T.; Goodman, D. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6827–6830.
- (22) Larsen, J. H.; Ranney, J. T.; Starr, D. E.; Musgrove, J. E.; Campbell, C. T. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 195410.
- (23) Suzuki, T.; Hishita, S.; Oyoshi, K.; Souda, R. *Surf. Sci.* **1999**, *442*, 291–299.
- (24) Schaffner, M. H.; Patthey, F.; Schneider, W. D. *Surf. Sci.* **1998**, *417*, 159–167.
- (25) Barbier, A.; Renaud, G.; Jupille, J. *Surf. Sci.* **2000**, *454–456*, 979–983.
- (26) Stracke, P.; Krischok, S.; Kempter, V. *Surf. Sci.* **2001**, *473*, 86–96.
- (27) Lagarde, P.; Colonna, S.; Flank, A. M.; Jupille, J. *Surf. Sci.* **2003**, *524*, 102–112.
- (28) Abbet, S.; Ferrari, A. M.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Hakkinen, H.; Landman, U.; Heiz, U. *Surf. Sci.* **2002**, *514*, 249–255.
- (29) Musolino, V.; Selloni, A.; Car, R. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3242–3245.
- (30) Musolino, V.; Selloni, A.; Car, R. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5044–5054.
- (31) Musolino, V.; Del Corso, A.; Selloni, A. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2761–2764.
- (32) Musolino, V.; Selloni, A.; Car, R. *Surf. Sci.* **1998**, *402–404*, 413–417.
- (33) Hakkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3264–3267.
- (34) Landman, U.; Luedtke, W. D. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 1–22.
- (35) Pileni, M.-P. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 965–978.
- (36) Pileni, M. P.; Lalatonne, Y.; Ingert, D.; Lisiecki, I.; Coutry, A. *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 251–264.
- (37) Shibata, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11989–11996.
- (38) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer: Berlin, 1995.
- (39) Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W. D.; Hakkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573–9578.
- (40) Hakkinen, H.; Landman, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9704–9705.
- (41) Socaciu, L. D.; Hagen, J.; Bernhardt, T. M.; Woste, L.; Heiz, U.; Hakkinen, H.; Landman, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437–10445.
- (42) Del Vitto, A.; Sousa, C.; Illas, F.; Pacchioni, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7457–7466.
- (43) Garzon, I. L.; Beltran, M. R.; Gonzalez, G.; Gutierrez-Gonzales, I.; Michaelian, K.; Reyes-Nava, J. A.; Rodriguez-Hernandez, J. I. *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 105–109.
- (44) Roman-Velasquez, C. E.; Noguez, C.; Garzon, I. L. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 12035–12038.
- (45) Robach, O.; Renaud, G.; Barbier, A. *Surf. Sci.* **1998**, *401*, 227–235.
- (46) *Progress in Experimental and Theoretical Studies of Clusters*; Kondow, T., Mafuné, F., Eds.; World Scientific: New York, 2003.
- (47) Bravo-Perez, G.; Garzon, I. L.; Novaro, O. *THEOCHEM* **1999**, *493*, 225–231.
- (48) Aprà, E.; Fortunelli, A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2934–2942.
- (49) Fortunelli, A.; Velasco, A. M. *THEOCHEM* **2002**, *586*, 17–27.
- (50) Aprà, E.; Fortunelli, A. *THEOCHEM* **2000**, *501–502*, 251–259.
- (51) Fortunelli, A. *THEOCHEM* **1999**, *493*, 233–240.
- (52) Yannouleas, C.; Landman, U.; Herlert, A.; Schweikhard, L. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 2996–2999.
- (53) Yoon, B.; Hakkinen, H.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4066–4071.
- (54) Hakkinen, H.; Landman, U. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R2287–R2290.
- (55) Cleveland, C. L.; Luedtke, W. D.; Landman, U. *Phys. Rev. B*, **1999**, *60*, 5065–5077.
- (56) Wolf, M. D.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6129–6137.
- (57) Baletto, F.; Ferrando, R.; Fortunelli, A.; Montalenti, F.; Mottet, C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3856–3863.
- (58) Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5544–5547.
- (59) Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 1–11.
- (60) Rossi, G.; Mottet, C.; Fortunelli, A.; Baletto, F.; Ferrando, R. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 105503.

- (61) Garzon, I. L.; Kaplan, I. G.; Santamaria, R.; Novaro, O. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2176–2184.
- (62) Garzon, I. L.; Michaelian, K.; Beltran, M. R.; Posada-Amarillas, A.; Ordejon, P.; Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Soler, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1600–1603.
- (63) Garzon, I. L.; Michaelian, K.; Beltran, M. R.; Posada-Amarillas, A.; Ordejon, P.; Artacho, E.; Sanchez-Portal, D.; Soler, J. M. *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 211–215.
- (64) Michaelian, K.; Rendon, N.; Garzon, I. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 2000–2010.
- (65) Yudanov, I. V.; Vent, S.; Neyman, K.; Pacchioni, G.; Rosch, N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *275*, 245–252.
- (66) Neyman, K. M.; Vent, S.; Pacchioni, G.; Rosch, N. *Nuovo Cimento* **1997**, *19*, 1743–1748.
- (67) Matveev, A. V.; Neyman, K. M.; Yudanov, I. V.; Rosch, N. *Surf. Sci.* **1999**, *426*, 123–139.
- (68) Neyman, K. M.; Inntam, C.; Nasluzov, V. A.; Kosarev, R.; Rosch, N. *Appl. Phys. A* **2004**, *78*, 823–828.
- (69) Markovits, A.; Skalli, M. K.; Minot, C.; Pacchioni, G.; Lopez, N.; Illas, F. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8172–8177.
- (70) Menetrey, M.; Markovits, A.; Minot, C.; Del Vitto, A.; Pacchioni, G. *Surf. Sci.* **2004**, *549*, 294–304.
- (71) Chiesa, M.; Paganini, M. C.; Giamello, E.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1759–1761.
- (72) Pacchioni, G. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1041–1047.
- (73) Dominguez-Ariza, D.; Sousa, C.; Illas, F.; Ricci, D.; Pacchioni, G. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 054101.
- (74) Ricci, D.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G.; Sushko, P. V.; Shluger, A. L.; Giamello, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 738–747.
- (75) Ricci, D.; Pacchioni, G.; Sushko, P. V.; Shluger, A. L. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 2844–2851.
- (76) Soave, R.; Ferrari, A. M.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9798–9804.
- (77) Pacchioni, G. *Solid State Sci.* **2000**, *2*, 161–179.
- (78) Pacchioni, G.; Ferrari, A. M. *Catal. Today* **1999**, *50*, 533–540.
- (79) Sousa, C.; Pacchioni, G.; Illas, F. *Surf. Sci.* **1999**, *429*, 217–228.
- (80) Pacchioni, G.; Pescarmona, P. *Surf. Sci.* **1998**, *412/413*, 657–671.
- (81) Pacchioni, G.; Ferrari, A. M.; Ieranò, G. *Faraday Discuss.* **1997**, *106*, 155–172.
- (82) Giamello, E.; Paganini, M. C.; Murphy, D. M.; Ferrari, A. M.; Pacchioni, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 971–982.
- (83) Fucks, D.; Dorfman, S.; Kotomin, E. A.; Zhukovskii, Y. F.; Stoneham, M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85* (20), 4333–4336.
- (84) Kuzovkov, V. N.; Popov, A. I.; Kotomin, E. A.; Monge, M. A.; Gonzalez, R.; Chen, Y. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 1–5.
- (85) Giordano, L.; Goniakowski, J.; Pacchioni, G. *Phys. Rev. B* **2001**, *75*, 1–9.
- (86) Lopez, N.; Illas, F.; Rosch, N.; Pacchioni, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4873–4879.
- (87) Worz, A. S.; Judai, K.; Abbet, S.; Antonietti, J. M.; Heiz, U.; Del Vitto, A.; Giordano, L.; Pacchioni, G. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 266–270.
- (88) Giordano, L.; Del Vitto, A.; Pacchioni, G.; Ferrari, A. M. *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 63–75.
- (89) Abbet, S.; Riedo, E.; Brune, H.; Heiz, U.; Ferrari, A. M.; Giordano, L.; Pacchioni, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6172–6178.
- (90) Abbet, S.; Heiz, U.; Ferrari, A. M.; Giordano, L.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. *Thin Solid Films* **2001**, *400*, 37–42.
- (91) Neyman, K.; Rosch, N.; Pacchioni, G. *Appl. Catal., A* **2000**, *191*, 3–13.
- (92) Abbet, S.; Sanchez, A.; Heiz, U.; Schneider, W. D.; Ferrari, A. M.; Pacchioni, G.; Rosch, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3453–3457.
- (93) Pacchioni, G.; Rosch, N. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7329–7337.
- (94) Neyman, K. M.; Vent, S.; Rosch, N.; Pacchioni, G. *Top. Catal.* **1999**, *9*, 153–161.
- (95) Matveev, A. V.; Neyman, K. M.; Pacchioni, G.; Rosch, N. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 603–612.
- (96) Ferrari, A. M.; Xiao, C.; Neyman, K. M.; Pacchioni, G.; Rosch, N.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4655–4661.
- (97) Giordano, L.; Pacchioni, G.; Ferrari, A. M.; Illas, F.; Rosch, N. *Surf. Sci.* **2001**, *473*, 213–226.
- (98) Giordano, L.; Pacchioni, G.; Illas, F.; Rosch, N. *Surf. Sci.* **2002**, *499*, 73–84.
- (99) Di Valentin, C.; Giordano, L.; Pacchioni, G.; Rosch, N. *Surf. Sci.* **2003**, *522*, 175–184.
- (100) Giordano, L.; Di Valentin, C.; Goniakowski, J.; Pacchioni, G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 096105.
- (101) Oviedo, J.; Sanz, J. F.; Lopez, N.; Illas, F. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4342–4348.
- (102) Goniakowski, J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 1189–1192.
- (103) Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Fucks, D.; Dorfman, S. *Superlattices Microstruct.* **2004**, *36*, 63–72.
- (104) Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Jacobs, P. W. M.; Stoneham, A. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1256–1259.
- (105) Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Fucks, D.; Dorfman, S.; Stoneham, A. M.; Sychev, O.; Borstel, G. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 298–305.
- (106) Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Fucks, D.; Dorfman, S. *Surf. Sci.* **2004**, *566–568*, 122–129.
- (107) Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Jacobs, P. W. M.; Stoneham, A. M.; Harding, J. H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 55–66.
- (108) Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A. *Phys. Status Solidi* **2005**, *2*, 347–350.
- (109) Herschend, B.; Hermansson, K.; Alfredsson, M.; Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Jacobs, P. W. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11893–11899.
- (110) Fucks, D.; Dorfman, S.; Zhukovskii, Y. F.; Kotomin, E. A.; Stoneham, A. H. *Surf. Sci.* **2002**, *499*, 24–40.
- (111) Vervisch, W.; Mottet, C.; Goniakowski, J. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245411.

- (112) Vervisch, W.; Mottet, C.; Goniakovskii, J. *Eur. Phys. J. D* **2004**, 24, 311–314.
- (113) Mottet, C.; Goniakovskii, J. *Surf. Sci.* **2004**, 566–568, 443–450.
- (114) Baroni, S.; Del Corso, A.; de Gironcoli, S.; Giannozzi, P. *PWscf*, Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati and DEMOCRITOS National Simulation Center: Trieste, Italy. <http://www.pwscf.org>.
- (115) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 6671–6687.
- (116) Fortunelli, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9056–9061.
- (117) Del Vitto, A.; Pacchioni, G.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 8040–8048.

CT050073E

# Articolo allegato IV

# Epitaxy, truncations and overhangs in palladium nanoclusters adsorbed on MgO(001)

G. Barcaro<sup>a</sup>, A. Fortunelli<sup>a</sup>, C. Mottet<sup>b</sup>, G. Rossi<sup>c</sup>, F. Nita<sup>c,d</sup>, and R. Ferrando<sup>c</sup>

<sup>a</sup> IPCF/CNR, Via Alfieri 1, Ghezzano, I56010, Italy, <sup>b</sup> CRMCN/CNRS,

Campus de Luminy case 913, 13288 Marseille CEDEX 9,

<sup>c</sup> Dipartimento di Fisica and INFN, Via Dodecaneso 33, Genova,

I16146, Italy, <sup>d</sup> Institute of Physical Chemistry IG Murgulescu,

Romanian Academy, Spl. Independentei 202, Bucharest, Romania.

(Dated: January 8, 2007)

The structure of Pd clusters adsorbed on MgO(001) is determined by a combination of global-optimization methods and Density Functional calculations. The transition to fcc clusters with (001) epitaxy is shown to take place in the size range  $10 \leq N \leq 15$  atoms. Truncation of vertices and basal corners in fcc epitaxial clusters proceed in parallel, while overhangs are already formed at small sizes, below 30 atoms, due to a complex interplay between metallic bonding and metal-oxide interaction.

Metal clusters on oxide surfaces are extremely important for technological applications, especially in the field of catalysis [1, 2]. Recently, the deposition of mass-selected clusters on oxide surfaces has allowed to demonstrate that the catalytic activity of metal clusters strongly depends on their size [2, 3]. Size and shape dependence of cluster activity has been also demonstrated theoretically [4, 5].

Small clusters containing few tens of atoms can present nanofacets of different symmetries and orientations, edges between nanofacets, corners (in some cases truncated corners), and overhangs at the interface with the support (see Fig. 1). These nanoscale features give a variety of adsorption sites, with different symmetries and properties, confined in a very small region of space. This can be very important for applications. For example, this may originate low-energy pathways for chemical reactions, as in the case of the CO+NO reaction on Pd clusters adsorbed on MgO, in which a low-temperature reaction mechanism is observed in small nanoclusters (below 30 atoms) but not in larger clusters or bulk surfaces [3]. On the other hand, overhangs in Au/MgO(001) clusters are very favorable sites for CO oxidation [4].

For Pd clusters on MgO(001), which is one of the most studied model catalysts, there is experimental evidence [1, 6] of fcc structures in (001) epitaxy with the substrate for clusters of sizes  $N \sim 100$  atoms and more. On the other hand, very small clusters, below  $N = 10$ , can present a different epitaxy, as shown by several Density Functional Theory (DFT) calculations [7–9]. For example, the most stable form of Pd<sub>4</sub>/MgO(001) is a tetrahedron, presenting a triangular facet in contact with the square-symmetry MgO(001) surface. A transition to structures with (001) epitaxy should occur somewhere below 100 atoms, but the actual size is presently unknown. Global-optimization searches within atom-atom potential models give different answers depending on the model [10]. Some atomistic simulations indicate that overhangs could be present above  $N = 30$  atoms [10]. In contrast, the Wulff-Kaischev theorem [13] (valid in the macroscopic limit) predicts that truncations but no overhangs [14] should appear with increasing size.

In this Letter we perform a systematic search for the lowest-energy structures of Pd/MgO(001) clusters by accurate DFT

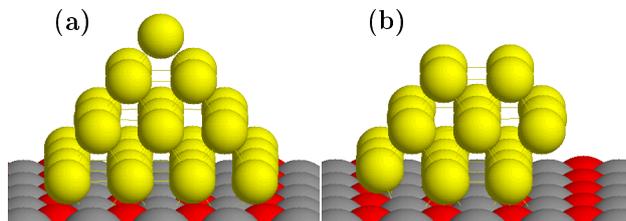


FIG. 1: (a) An fcc pyramidal cluster on MgO, with (001) epitaxy. (b) A cluster obtained from (a) after removal of some atoms to create truncations and overhangs. Truncations at the cluster vertex and at the left basal corner are shown. The removal of an atomic row from the right edge of the cluster basis has formed an overhang, consisting of a row of three atoms in the second layer. In the substrate, red (dark gray) and gray (light gray) spheres correspond to O and Mg atoms, respectively.

calculations. We show that in the size range  $10 \leq N \leq 15$  there is a clear transition to structures which are in very good (001) epitaxy with the substrate. Moreover, we determine the sizes at which Pd clusters form truncations or overhangs, showing that overhanging atomic rows are already developed below  $N = 30$ .

In the following we consider a set of cluster sizes between 10 and 30 atoms ( $N = 10 - 15, 18, 20, 23, 25, 30$ ) employing the following search strategy to locate low-energy isomers. First, we generate a large database of structures with the aid of basin-hopping and parallel-walker [16] global optimization methods within two different atom-atom potential models (see Refs. [10, 15] for the form and parameters of the potentials). The database is constructed to include clusters belonging to several different structural families (see below), and not simply the lowest-energy isomers of the prevailing family. At each size, we reoptimize the most promising structures by DFT calculations. For the smallest and largest sizes ( $N=10-15$  and 30) we consider clusters of all different structural families, whereas for intermediate sizes we restrict our reoptimization to fcc clusters with (001) epitaxy.

The DFT calculations are carried out using the PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) computational code [17], employing the PBE xc-functional [18] and ultrasoft pseudopotentials in the spin-unrestricted formalism. The MgO(001) surface is modeled by a two-layer slab, each layer containing 25 Mg and 25 O atoms,  $5 \times 5$  cell, fixed in the lattice positions of the rock-salt bulk structure (experimental value of the Mg-O distance of 2.104 Å). The distance between replicated cells in the direction perpendicular to the (001) surface is about 13 Å. The kinetic energy cutoff for the selection of the plane-wave basis set is fixed at 40 Ryd (1 Ryd = 13.6 eV) for all the calculations. Because of the large dimensions of the unit cell, eigenvalues and eigenvectors of the Kohn-Sham hamiltonian are only evaluated at the  $\Gamma$  point. A Gaussian smearing technique [19] (with a smearing parameter of 0.002 Ryd) is applied. The DFT approach has been recently validated for small Pd/MgO clusters, for which it has been shown to predict diffusion energy barriers and hence a growth dynamics in full agreement with MBE experiments [8, 9, 20].

The results of our calculations are shown in Tables I, II and Figs. 2, 3. There, the most significant clusters at different sizes are reported. For each cluster, the total binding energy  $E_{bnd}$  is decomposed into adhesion energy with the substrate ( $E_{adh}$ ) and metallic binding energy  $E_{met}$ . The latter is calculated by separating the cluster from the substrate and calculating its energy without further local relaxation.  $E_{adh}$  is then obtained subtracting  $E_{met}$  from  $E_{bnd}$ . In the following we first discuss the competition between different structural families, and then the development of truncations and overhangs in structures with (001) epitaxy.

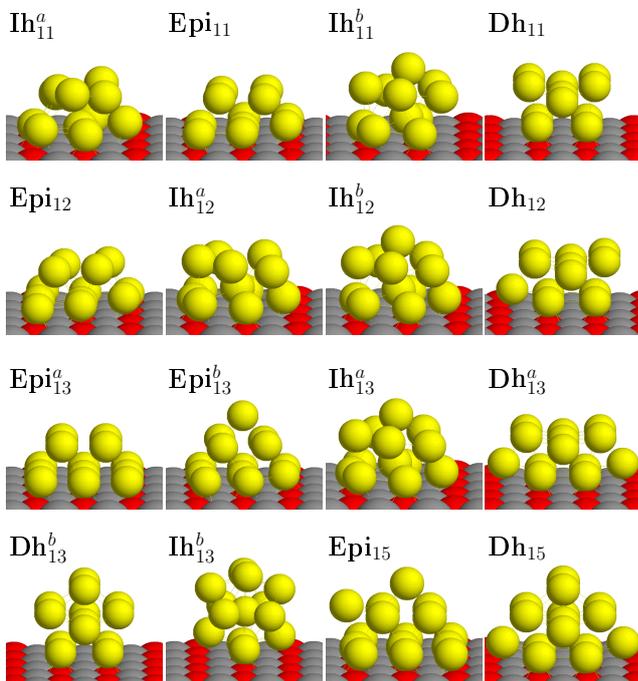


FIG. 2: Pd clusters on MgO(001) at sizes  $11 \leq N \leq 15$ . Energies are reported in Table I.

*Structural families of Pd/MgO(001) clusters in the range  $10 \leq N \leq 15$ .* In this size range, we find three main structural motifs in competition: fcc clusters with (001) epitaxy (Epi clusters in the following), icosahedral (Ih) and decahedral (Dh) clusters. For  $N = 13$ , the *Ih family* comprises the perfect Mackay icosahedron of 13 atoms ( $Ih_{13}^b$  in Fig. 2), and a distorted icosahedron ( $Ih_{13}^a$ ), which presents a better matching with the substrate and a much lower energy (see Table I). For  $N = 12$ , the best icosahedral clusters are obtained by eliminating one atom from the distorted  $Ih_{13}^a$ .  $Ih_{12}^a$  is obtained after subtraction of the top vertex atom, whereas in  $Ih_{12}^b$  (which is slightly higher in energy) an atom of the basis is missing. For  $N = 11$ ,  $Ih_{11}^a$  is obtained by removing the vertex atom from  $Ih_{12}^b$ . After removal, the cluster undergoes substantial rearrangement of its top layer.  $Ih_{11}^b$  is obtained by removing one basis atom from  $Ih_{12}^b$  and it is much higher in energy than  $Ih_{11}^a$ . The *Dh family* is made of fragments of a decahedron presenting a fivefold axis which runs parallel to the MgO(001) surface. All Dh clusters found in this size range can be obtained by removing atoms from the  $Dh_{15}$  cluster of Fig. 2. At  $N = 13$  we find two Dh clusters.  $Dh_{13}^a$  is obtained by eliminating two top atoms from  $Dh_{15}$ .  $Dh_{13}^b$  is the buckled biplanar structure which has been recently proposed as the lowest-energy 13-atom Pd cluster in gas phase, in close competition with the perfect icosahedron [21, 22].  $Dh_{13}^b$  is a Ino decahedron [23], which is however higher in energy than the buckled biplanar structure. For  $N = 12$  and 11, the best Dh clusters are obtained by sequentially removing the side atoms of  $Dh_{13}^a$ . *Epi clusters* are obtained from the perfect square-basis pyramid of 14 atoms (not shown in the figure). An atom is added on a triangular facet of the pyramid to produce the cluster  $Epi_{15}$ .  $Epi_{13}^a$  and  $Epi_{13}^b$  are obtained by removing the top vertex atom and one basal corner atom of the pyramid, respectively.  $Epi_{12}$  and  $Epi_{11}$  are obtained by removing further basal corner atoms.

The data in Table I show that Epi structures clearly prevail for  $N \geq 12$  (including  $N = 14$ , not shown in the figure).  $Epi_{12}^a$  is strongly distorted, while distortions in Epi clusters with  $N \geq 13$  are small. For  $N = 11$ , a distorted cluster of the Ih family ( $Ih_{11}^a$ ) is lower in energy than the best Epi structure. For  $N = 10$  (not shown in the figure) the lowest-energy structure is a distorted bilayer not belonging to any of the Epi, Ih or Dh families. As expected, metal-oxide interaction is not completely prevailing over metal-metal interaction: Pd does not wet the substrate, so that the most stable cluster shapes are three-dimensional. However, the metal-substrate interaction is crucial in determining the best cluster structures. For all sizes reported in Table I, the clusters with the lowest metallic energies are either of the Dh or Ih families. This is not sufficient to counterbalance the better adhesion of Epi clusters for  $N \geq 12$ . For example, at size  $N = 13$ , neither the undistorted icosahedron, nor the buckled biplanar structure, which are favored in gas phase, can compete with the (001)-epitaxy truncated pyramids. For very small clusters, the situation is different: for  $N = 4$ , the best Pd/MgO(001) cluster is the tetrahedron, which optimizes metallic bonding (being the best

gas-phase structure) but not the adhesion with the substrate.

Structure	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
Ih <sub>11</sub> <sup>a</sup>	-3.95	-24.62	-28.57	0.00
Epi <sub>11</sub>	-4.17	-24.25	-28.42	0.15
Ih <sub>11</sub> <sup>b</sup>	-3.34	-24.69	-28.03	0.54
Dh <sub>11</sub>	-3.47	-24.45	-27.92	0.65
Epi <sub>12</sub>	-4.50	-27.19	-31.69	0.00
Ih <sub>12</sub> <sup>a</sup>	-4.20	-27.12	-31.32	0.37
Ih <sub>12</sub> <sup>b</sup>	-3.87	-27.42	-31.29	0.40
Dh <sub>12</sub>	-3.54	-27.44	-30.98	0.71
Epi <sub>13</sub> <sup>a</sup>	-5.24	-29.37	-34.61	0.00
Epi <sub>13</sub> <sup>b</sup>	-4.30	-30.17	-34.47	0.14
Ih <sub>13</sub> <sup>a</sup>	-4.09	-30.32	-34.41	0.20
Dh <sub>13</sub> <sup>a</sup>	-3.86	-30.34	-34.20	0.41
Dh <sub>13</sub> <sup>b</sup>	-3.25	-30.44	-33.69	0.92
Ih <sub>13</sub> <sup>b</sup>	-2.17	-30.73	-32.90	1.71
Epi <sub>15</sub>	-5.01	-35.54	-40.55	0.00
Dh <sub>15</sub>	-3.69	-36.60	-40.29	0.26

TABLE I: Energies of the clusters shown in Fig. 2: the total binding energy  $E_{bnd}$ , adhesion energy  $E_{adh}$ , metallic energy  $E_{met}$ .  $\Delta E$  is the energy separation from the lowest-energy isomer at a given size.

*Structural families of Pd/MgO(001) for  $N = 30$ .* As shown in Fig. 3, the most favorable Epi clusters are the perfect pyramid (Epi<sub>30</sub><sup>b</sup>) and a structure presenting truncations and overhangs (Epi<sub>30</sub><sup>a</sup>). Non-epitaxial structures are classified as trilayers (TI) and bilayers (BI). The best TI structure (TI<sub>30</sub><sup>a</sup>) has its bottom layer in good (001) epitaxy with the substrate, but the second and third layers do not continue this arrangement. In TI<sub>30</sub><sup>b</sup> and TI<sub>30</sub><sup>c</sup>, also the bottom layer is not in registry with the oxide surface. Both BI structures present (111) facets in contact with the substrate. We note that Epi structures are lower in energy, with larger differences than for  $12 \leq N \leq 15$ : (001) epitaxy is more and more favored as size increases. Among non-Epi structures, trilayers are lower in energy than bilayers, confirming the tendency to the formation of fully three-dimensional clusters.

*Truncations and overhangs in Epi clusters.* Starting from a square-basis complete pyramid, we find that it is more favorable to remove a single atom from its top vertex than a basal corner atom (see clusters Epi<sub>13</sub><sup>a</sup> and Epi<sub>13</sub><sup>b</sup>). Semiempirical atomistic calculations [10] predict the opposite. On the other hand, from a rectangular pyramid (Epi<sub>20</sub><sup>a</sup>) it is slightly more convenient to remove two basal corner atoms than the top vertex atoms (compare Epi<sub>18</sub><sup>a</sup> and Epi<sub>18</sub><sup>b</sup>). Finally, from the complete square pyramid Epi<sub>30</sub><sup>b</sup>, the removal of a single atom from its top vertex and of all its four basal corner atoms is by far more favorable than the removal of a five-atom pyramid from the top vertex. In fact, the three-layer Epi<sub>25</sub><sup>a</sup> structure is much lower in energy than the epitaxial bilayer Epi<sub>25</sub><sup>b</sup>. Overhangs are already present for clusters in the size range  $15 \leq N \leq 30$ . A single overhanging atom is found in Epi<sub>15</sub>.

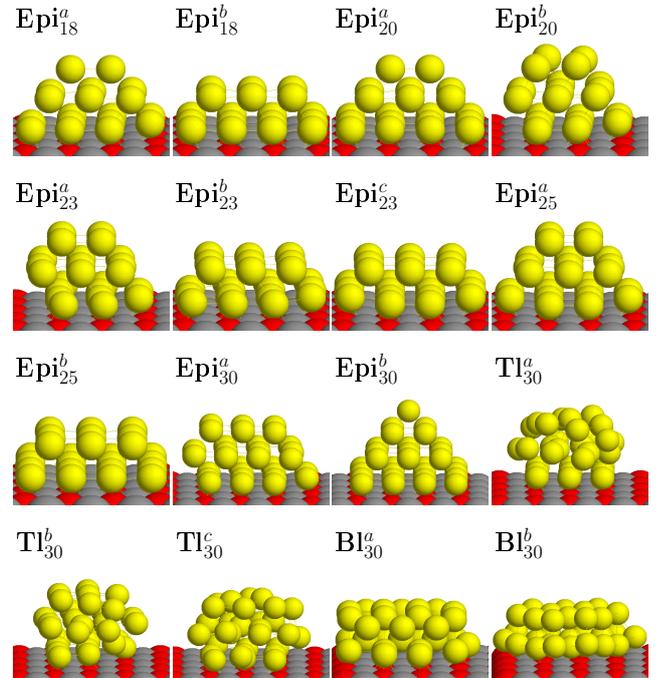


FIG. 3: Pd clusters on MgO(001) at sizes  $18 \leq N \leq 30$ . Energies are reported in Table II.

More significantly, well-developed overhanging atomic rows are present in Epi<sub>23</sub><sup>a</sup>, which is clearly lower in energy than the structures without overhangs, and even in Epi<sub>30</sub><sup>a</sup>, which is slightly better than the complete pyramid Epi<sub>30</sub><sup>b</sup>. On the contrary, for  $N = 20$ , the structure with an overhanging dimer (Epi<sub>20</sub><sup>b</sup>) is much higher in energy than the complete rectangular pyramid Epi<sub>20</sub><sup>a</sup>. From Table II follows that structures with overhangs optimize  $E_{met}$  at the expense  $E_{adh}$ , since metallic bonding is improved by a more compact cluster shape, while adhesion suffers from the decrease of the number of atoms in the cluster basis. However, this decrease is partially compensated by an improvement of the adhesion energy per basal atom. Basal atoms on an edge below an overhang better adhere to the substrate than other basal edge atoms. This is a manifestation of the “metal-on-top effect” [24], i.e., the increase in the metal-surface interaction due to the presence of other metal atoms on top of that directly in contact with the substrate.

In summary, we have demonstrated that the transition towards fcc clusters in (001) epitaxy with the MgO substrate is taking place between sizes 11 and 13. At variance with the behavior of smaller clusters, from these sizes on, the metal-substrate interaction becomes crucial, so that the best Pd/MgO(001) clusters are not only different from the best gas-phase Pd clusters (as was found for Pd<sub>7</sub> and Pd<sub>13</sub> deposited on oxygen vacancies [25]), but also grow in very good fcc (001) epitaxy with the underlying MgO lattice. The transition to Epi structures is confirmed by the results for  $N = 30$ , where the energy difference between Epi and non-Epi clusters becomes

Cluster	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{bind}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
$Epi_{18}^a$	-5.45	-43.97	-49.42	0.00
$Epi_{18}^b$	-6.81	-42.57	-49.38	0.04
$Epi_{20}^a$	-6.40	-40.40	-55.80	0.00
$Epi_{20}^b$	-4.89	-50.36	-55.25	0.55
$Epi_{23}^a$	-5.98	-58.86	-64.84	0.00
$Epi_{23}^b$	-7.87	-56.74	-64.61	0.23
$Epi_{23}^c$	-7.90	-56.58	-64.48	0.36
$Epi_{25}^a$	-6.78	-64.41	-71.19	0.00
$Epi_{25}^b$	-8.91	-61.57	-70.48	0.71
$Epi_{30}^a$	-7.36	-79.41	-86.77	0.00
$Epi_{30}^b$	-8.77	-77.92	-86.69	0.08
$TI_{30}^a$	-5.98	-80.31	-86.29	0.48
$TI_{30}^b$	-5.50	-80.47	-85.97	0.80
$TI_{30}^c$	-5.28	-80.32	-85.60	1.17
$BI_{30}^a$	-7.89	-77.59	-85.48	1.29
$BI_{30}^b$	-6.94	-78.00	-84.94	1.83

TABLE II: Energies of the clusters shown in Fig. 3: total binding energy  $E_{bind}$ , adhesion energy  $E_{adh}$ , metallic energy  $E_{met}$ .  $\Delta E$  is the energy separation from the lowest-energy isomer at a given size.

larger. In Epi clusters, overhanging atomic rows are developed already at quite small sizes, smaller than predicted by previous calculations, due to a complex interplay between metallic bonding and metal-oxide adhesion.

Our results serve also as a validation test for atomistic approaches. In fact, we find that the atomistic model developed in Ref. [15] is a valuable tool, being qualitatively correct in predicting main cluster features, such as the transition towards Epi structures in the small-size range [10], and the development of overhangs well below  $N = 100$  atoms. However, that atomistic approach is not sufficiently accurate to quantitatively predict the actual structures of the most stable clusters for  $10 \leq N \leq 15$ , and the details of the shapes of larger clusters, such as preferential truncations and overhangs.

Finally, we plan to extend our calculations also to other metals adsorbed on MgO, such as gold and silver. Compared to palladium, these metals present a weaker interaction with the substrate, so that the interplay of different structural motifs can be even more complex.

We acknowledge financial support from the Italian CNR for the project SSA-TMN within the framework of the ESF EUROCORES SONS, and from European Community

Sixth Framework Programme for the project NMP4-CT-2004-001594.

- 
- [1] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998).
  - [2] K. Judai, S. Abbet, A. S. Worz, U. Heiz, and C. R. Henry, J. Am. Chem. Soc. **126**, 2732 (2004).
  - [3] A. S. Wörz, K. Judai, S. Abbet, and U. Heiz, J. Am. Chem. Soc. **125**, 7964 (2003).
  - [4] L. M. Molina and B. Hammer, Appl. Catal. A-Gen. **291**, 21 (2005).
  - [5] B. Huber, P. Koskinen, H. Hakkinen, and M. Moseler, Nat. Mater. **5**, 44 (2006).
  - [6] S. Giorgio, C. Chapon, C. R. Henry and G. Nihoul, Phil. Mag. **B 67**, 773 (1993).
  - [7] A. M. Ferrari, C. Xiao, K. M. Neyman, G. Pacchioni and N. Rösch, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4655 (1999).
  - [8] L. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell, and H. Jónsson, Phys. Rev. Lett. **95**, 146103 (2005).
  - [9] G. Barcaro, A. Fortunelli, F. Nita, and R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. **95**, 246103 (2005)
  - [10] G. Rossi, C. Mottet, F. Nita, and R. Ferrando, J. Phys. Chem. **B110**, 7436 (2006).
  - [11] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, and N. Rösch, Surf. Sci. **426**, 123 (1999), and references therein.
  - [12] L. Giordano, C. Di Valentin, J. Goniakowski, and G. Pacchioni, Phys. Rev. Lett. **92**, 096105 (2004).
  - [13] C. R. Henry, Progr. Surf. Sci. **80**, 92 (2005).
  - [14] J. Goniakowski and C. Mottet, J. Cryst. Growth. **275**, 29 (2005).
  - [15] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski, Phys. Rev. **B65**, 245411 (2002).
  - [16] G. Rossi and R. Ferrando, Chem. Phys. Lett. **423**, 17 (2006).
  - [17] S. Baroni, A. Del Corso, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi: <http://www.pwscf.org>
  - [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
  - [19] C. Elsässer, M. Fähnle, C. T. Chan, and K. M. Ho, Phys. Rev. **B 49**, 13975 (1994)
  - [20] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J. V. Barth, J. A. Venables, and K. Kern, Phys. Rev. **B61**, 11105 (2000).
  - [21] C. M. Chang and M. Y Chou, Phys. Rev. Lett. **93**, 133401 (2004).
  - [22] R. C. Longo and L. J. Gallego, Phys. Rev. **B 74**, 193409 (2006).
  - [23] F. Baletto and R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005) and references therein.
  - [24] G. Barcaro and A. Fortunelli, J. Chem. Theory Comput. **1** 972 (2005).
  - [25] M. Moseler, H. Häkkinen, and U. Landman, Phys. Rev. Lett. **89**, 176103 (2002).

# Articolo allegato V

# Rotational Invariance and Double Frustration in the Structures of Gold Clusters Growing around the $F_s$ -Defected MgO (100) Surface

Giovanni Barcaro and Alessandro Fortunelli\*

Molecular Modeling Laboratory, Istituto per i Processi Chimico-Fisici (IPCF) del C.N.R., via G. Moruzzi 1, 56124, Pisa, Italy

Received: July 17, 2006

The interaction of small gold clusters ( $Au_n$ ,  $n = 1-4, 20$ ) and a gold monolayer with the MgO (100) surface surrounding a neutral oxygen vacancy ( $F_s$  center) is investigated using density-functional (DF) calculations. It is found that the presence of the defect modifies the interaction of gold not only with the vacancy itself, but also with the oxygen and magnesium atoms around it by increasing both the adhesion energy and the equilibrium bond distances. This is at variance with the interaction of metal atoms with the regular MgO (100) surface or the  $F_s$  defect itself, in which an increase of the adhesion energy is associated with a shortening of the metal–surface distance. The resulting double frustration and cylindrical invariance of the metal–surface interaction cause small gold clusters growing around an  $F_s$  nucleation center to be highly fluxional in terms both of rotational freedom and of multiple competing structural motifs. Fragmentation energies of the gold clusters are also discussed, finding that the lowest-energy pathway corresponds to the detachment of a dimer.

## 1. Introduction

Metal nanoclusters have attracted much attention in recent years as a result of properties that are unique to the nanoscale domain.<sup>1–4</sup> In this context, gold nanoclusters play an important role: even though gold is the noblest of all metals,<sup>5</sup> a rich and often unexpected behavior shows up in gold nanoclusters,<sup>6–8</sup> ranging from selective low-temperature catalysis of industrially important reactions,<sup>9–13</sup> to peculiar optical<sup>14,15</sup> and electrical<sup>16</sup> properties, etc. In technological applications, stabilizing the metal clusters by coating with surfactants or through absorption on a substrate is an essential step to exploit the many fascinating properties of these materials. The (100) surface of the MgO oxide is a good candidate as an inert template for the cluster absorption.<sup>17</sup> The same inert characteristics of this surface, however, cause the growth of metal clusters to be strongly influenced by the presence of defects.<sup>18,19</sup> In this connection, the growth of gold clusters on the MgO (100) surface obtained via molecular-beam epitaxy (MBE) has been recently studied in great detail,<sup>20,21</sup> analyzing the dependence of the cluster density on the substrate temperature and the morphology of the resulting particles. From a theoretical point of view, several previous studies have confirmed that the interaction of gold with the regular MgO (100) surface is rather weak (less than 1 eV per atom).<sup>22–24</sup> The consequent need of nucleation centers to anchor the growth of metal deposition has promoted the study of extended and localized surface defects. In this context, the neutral oxygen vacancy (also known as  $F_s$  center) has been shown to be at the same time a common surface defect and able to act as a nucleation center for several transition metal species, including gold.<sup>22–25</sup> The strength of the Au atom/ $F_s$  center bond in fact is estimated to be greater than 2.5 eV,<sup>22,23</sup> thus providing a site at which nucleation can occur, as confirmed by a recent combined EPR and theoretical characterization of a

single gold atom interacting with the regular and defected MgO (100) surface.<sup>26</sup> However, the evolution of the geometric structures of the metal clusters growing around the  $F_s$  center has been studied only for the smallest clusters and not systematically. The attention has mainly focused on the catalytic activity of small gold clusters rather than on the study of the growth process. For  $Au_n$  clusters in the range  $n = 2-11$ , some selected local minima structures atop neutral and charged defects ( $F_s$  and  $F_s^+$  centers) have been considered in the light of the absorption properties of probe molecules (like CO or O<sub>2</sub>);<sup>13,27,28</sup> this kind of study has been extended to consider optical properties of supported gold clusters<sup>29</sup> (with or without probe molecules absorbed atop them) or bigger metal aggregates absorbed on the regular (100) MgO surface.<sup>30</sup>

Small metal clusters have been the subject of intensive research in the past few years because they often exhibit peculiar low-energy configurations, different from those of larger aggregates.<sup>31</sup> The interaction with the substrate and its defects adds another degree of freedom and can induce further modifications into the cluster structure,<sup>32,33</sup> a topic of great interest both in view of the unusual properties that are often a consequence of these structural modifications and because the low-energy structures of small metal clusters can orient the subsequent growth. In fact, as the time-scale of the growth process is typically of the order of seconds or minutes (see, for example, ref 20), while the time-scale of the reorganization of small clusters (up to 50 atoms) can be estimated to be of the order of nanoseconds,<sup>34</sup> the metal clusters have the possibility to readjust their configurations to their low-energy structures.

Our aim in the present work is to understand the low-energy structures of small metal clusters growing around an  $F_s$  defect of the MgO (100) surface, and their connection with the basic energetics of the metal/defected-surface interaction. In a previous work,<sup>22</sup> we have presented a general investigation of the interaction of small coinage metal clusters and extended depositions with the regular and locally defected (100) MgO

\* Corresponding author. Tel.: +39-050-3152247. E-mail: fortunelli@ipcf.cnr.it.

surface. In the present work, we report the results of systematic density-functional (DF) calculations focusing on the study of the interaction of small  $\text{Au}_n$  clusters ( $n = 1-4, 20$ ) with a neutral oxygen vacancy defect. We show that this defect induces a long-range modification of the metal absorption characteristics in its surrounding and that this perturbation is responsible for the fluxionality of small clusters growing around the vacancy, possibly connected with the peculiar catalytic properties of small Au clusters<sup>9,11,12,20,21</sup> or the formation of clusters exhibiting different structural motifs.<sup>21</sup> Additionally, we calculate the fragmentation energies of clusters grown around the defect, finding that the lowest-energy pathway corresponds to the detachment of a dimer and involves energies that might be accessible in MBE experiments at high temperatures.

## 2. Computational Details

Density-functional (DF) calculations are performed using the PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) computational code<sup>35</sup> employing ultrasoft pseudopotentials. The PBE exchange-correlation functional,<sup>36</sup> which is a gradient-corrected functional, is used. The kinetic energy cutoff for the selection of the plane-wave basis set is set at 40 Ry (1 Ry = 13.6 eV) for all of the calculations. A (4,4,1)  $k$ -point sampling of the Brillouin zone is chosen, and a Gaussian smearing procedure (with a smearing parameter of 0.002 Ry) is applied. The geometry optimizations are stopped when maximum force on atoms is less than  $10^{-4}$  au. The distance between atoms in replicated cells is about 8–10 Å. The regular MgO (100) surface is modeled by a three-layer slab (as it is customary), each containing 18 ( $3 \times 3$  cell) or 32 ( $4 \times 4$  cell) Mg and O atoms fixed at the equilibrium lattice positions characterizing the MgO rock-salt structure (frozen at the experimental lattice constant of 4.208 Å). To produce a neutral  $F_s$ -defected surface, we remove one O atom from a surface layer, keeping the positions of all of the other atoms in the cell fixed. Larger ( $5 \times 5$ ) cells have been considered to check that the results on adhesion energies were not biased by the size of the cell. A general remark is here in order. DF theory using gradient-corrected (GGA) xc-functionals (such as PBE) makes the MgO system rather soft, as is proven by the fact that its lattice parameter at the DF-relaxed geometry is overestimated by about 2%. Hybrid xc-functionals would improve the description of the oxide, but they cannot be used here because of their bad description of the metal clusters (see, for example, ref 37), a common problem in the study of interfacial systems. Our experience then shows that, lacking clear experimental data to settle this problem, freezing the geometry of the oxide substrate at its experimental equilibrium configuration is the best choice so as not to let the DF/GGA approach overestimate the structural relaxation around the oxygen vacancy upon metal absorption. Anyway, we also checked that in the case of gold absorption the results were not qualitatively altered when allowing the substrate to relax.

## 3. Results and Discussion

We start with considering the absorption of a single Au atom on the regular and defected MgO (100) surface. We fix the Au position in the plane parallel to the oxide surface and optimize its distance from the surface. Figure 1 shows the resulting absorption topography, that is, the equilibrium distance and absorption energy as a function of the in-plane position, for both the regular and the defected surfaces.

A completely different energy and equilibrium distance landscape is immediately apparent in the two cases.

On the regular surface, one finds a rather flat potential energy surface, exhibiting minima in correspondence of the oxygen atoms, maxima on the magnesium atoms, and saddle points on the hollow sites, with a maximum adhesion energy of 0.91 eV and energy barriers of about 0.2 eV for the diffusion between neighboring oxygen sites. Correspondingly, the equilibrium height exhibits minima at 2.30 Å on the oxygen sites, maxima at 2.71 Å on the magnesium sites, and saddle points at 2.40 Å on the hollow sites. The in-plane distance between the energy minima corresponds to the MgO lattice parameter of about 2.97 Å: this value is larger than the typical Au–Au distances (the Au–Au distance in the bulk is 2.885 Å; smaller distances are normally found in Au nanoclusters), thus inducing a frustration (mismatch) in the metal growth on the MgO (100) surface.<sup>38,39</sup>

The presence of the  $F_s$  defect completely alters this situation,<sup>32</sup> with the resulting potential energy and equilibrium height surfaces exhibiting three major features: (I) the energy minimum in correspondence of the defect site is much deeper, with an adhesion energy of 3.07 eV; (II) a large basin of attraction is produced around the defect, with an adhesion energy of 1.62 eV on the magnesium atoms first-neighbors to the vacancy (to be compared to a value of 0.5 eV for the regular surface), extending its influence up to third neighbors, and exhibiting an approximate cylindrical symmetry, which is due to a strong perturbation of the electrostatic potential outside the surface with respect to the regular, nondefected system, which affects the polarization and thus the adhesion characteristics of the metal atom, as will be shown in detail in future work; and (III) there is a large difference between the equilibrium distance atop the defect (about 1.8 Å), strongly reduced with respect to the absorption onto the regular surface, and that atop the neighboring sites (2.65 Å on the magnesium and 2.59 Å on the oxygen sites first-neighbors to the vacancy, respectively), for which an increase in the absorption energy unexpectedly corresponds to an almost general increase in the equilibrium distance. The equilibrium distance then slowly relaxes to the values typical of the absorption on the regular surface as the Au atom gets farther from the defect. The topography of  $r_{\min}$  as a function of the in-plane coordinates thus corresponds to a “crater” around the  $F_s$  center.

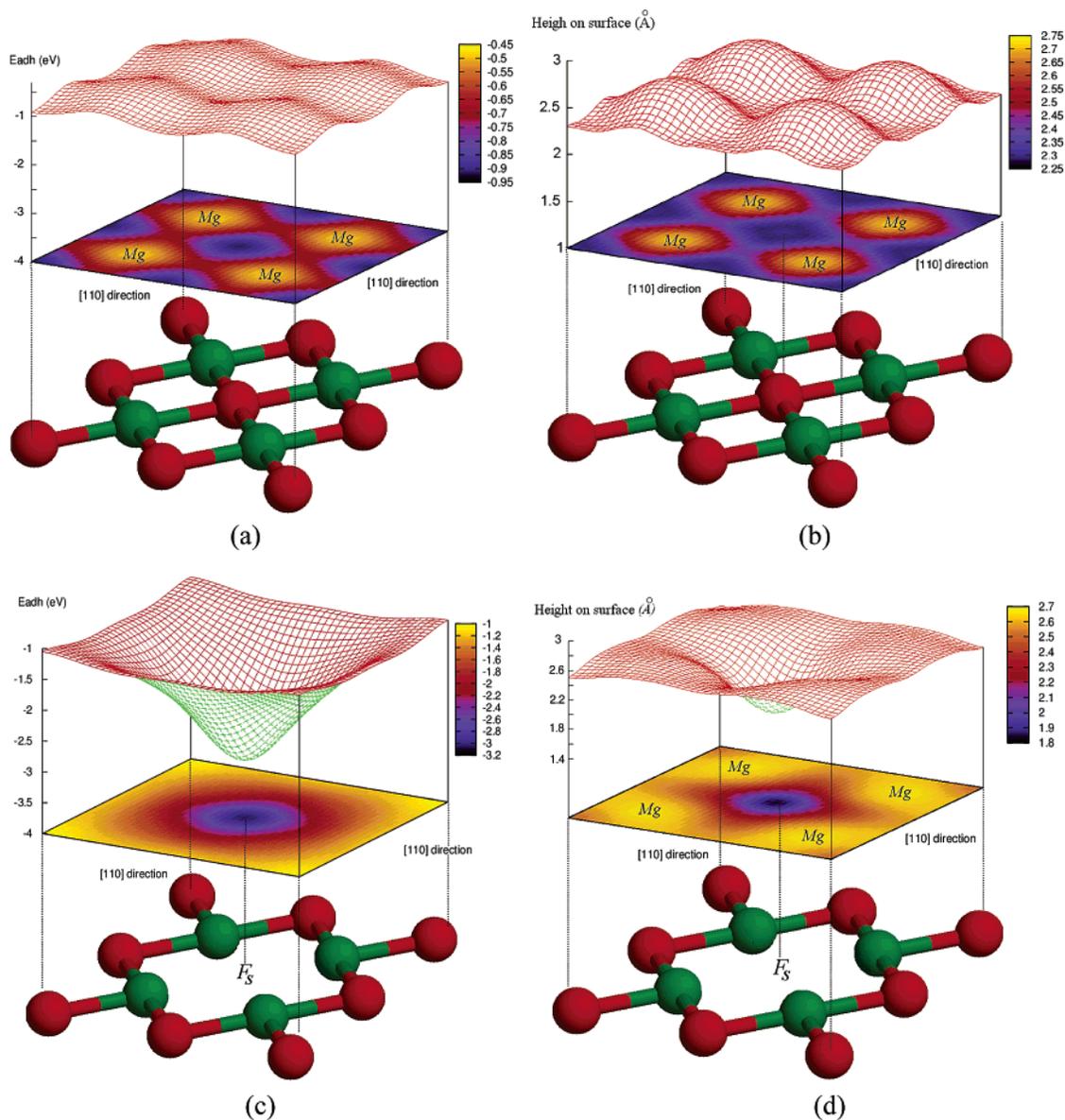
These three features determine the characteristics of the metal growth around the  $F_s$  defect.

First, due to the strong interaction of gold with the oxygen vacancy (I), this defect can act as an efficient trapping center for the nucleation of metal clusters.<sup>22–25</sup>

Second, the approximate cylindrical symmetry of  $E_{\text{adh}}$  around the defect site (II) ensures the metal clusters a considerable rotational freedom, by which the clusters can rotate on the surface keeping the atom atop the defect fixed, as the adhesion energy to the surface is essentially determined by the distance of the site with which the metal atom is interacting from the defect, rather than by its chemical identity.

The strong variation of  $r_{\min}$  around the defect site (III) finally entails that the growth of metal clusters is frustrated not only “horizontally” with respect to the surface, due to the mismatch between MgO and Au lattice parameters, but also “vertically”, due to the appreciable difference in the equilibrium height for the atom interacting directly with the  $F_s$  center and the neighboring atoms interacting with the surrounding sites, a feature which can be described as a “double frustration”.

Point (I) is already known from previous work.<sup>22–25</sup> We will illustrate points (II) and (III) via examples of optimized structures of small Au clusters growing around the  $F_s$  center.



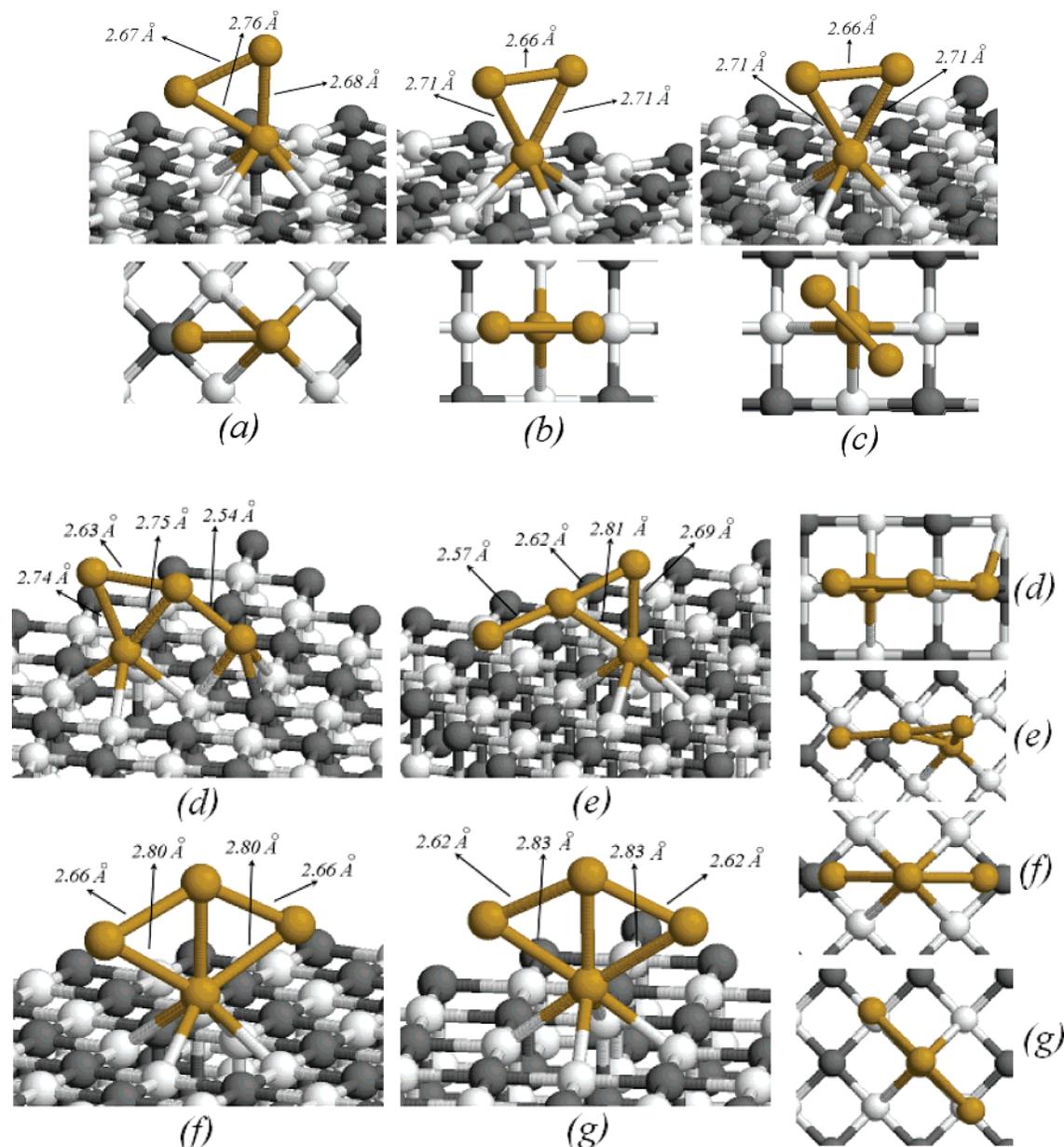
**Figure 1.** Topography of the absorption of an Au atom on the regular and defected MgO (100) surface: optimal adhesion energy (a) and equilibrium height (b) of a gold atom absorbed on the regular surface; optimal adhesion energy (c) and equilibrium height (d) of a gold atom absorbed on the  $F_s$ -defected surface.

The Au dimer minimum-energy structure is not shown, as it is known from previous work<sup>22</sup> to absorb on-top the  $F_s$  center in an upright position. In Figure 2, the  $Au_3$  and  $Au_4$  lowest-energy structures absorbed on the  $F_s$ -defected MgO (100) surface are shown, obtained through a search in which several (6–8) geometry optimizations starting from properly selected configurations have been conducted. In Table 1, the corresponding energies are reported. In addition, we also report in Figure 3 and Table 1 the structures and energy values for an  $Au_{20}$  cluster (a “magic” gold cluster recently characterized in the gas phase<sup>40,41</sup>) absorbed on the  $F_s$  center. This cluster has been chosen as an example of larger clusters and for its intrinsic interest: it is in fact a surface-only structure (no inner atoms), exhibiting a very large HOMO–LUMO gap of 1.77 eV, larger than that of  $C_{60}$ ,<sup>40</sup> an unusual stability and structure,<sup>40,41</sup> and peculiar optical<sup>42,43</sup> and catalytic<sup>44</sup> properties.

For each structure, we report in Table 1 four values of energy: (i) the adhesion energy ( $E_{adh}$ ), calculated by subtracting the energy of the oxide surface and of the metal cluster, both frozen in their interacting configuration, from the value of the

total energy of the system; (ii) the binding energy of the metal cluster ( $E_{met}$ ), calculated by subtracting the energy of the isolated metal atoms from the total energy of the metal cluster in its interacting configuration; (iii) the metal cluster distortion energy ( $E_{dist}$ ), which corresponds to the difference between the energy of the metal cluster in the configuration interacting with the surface, and the energy of the cluster in its lowest-energy gas-phase configuration; and (iv) the total energy ( $E_{tot}$ ), which is the sum of the binding energy of the metal cluster and of the adhesion energy ( $E_{tot} = E_{met} + E_{adh}$ ).

Let us start by illustrating the rotational freedom effect (II). The differences in total energy between configurations (b) and (c) of  $Au_3$  or configurations (f) and (g) of  $Au_4$  in Figure 2 (corresponding to the rotation of the trimer or tetramer around an axis perpendicular to the surface) are of the order of 0.02 eV. For such a “large” cluster as  $Au_{20}$ , one finds a similar situation, with an energy difference of 0.03 eV between configurations (a) and (b) in Figure 3, differing by a rotation around an axis perpendicular to the surface. For comparison, the energy differences among different  $Au_3$  isomers on the



**Figure 2.** Lowest-energy local minima found for  $\text{Au}_3$  and the  $\text{Au}_4$  absorbed on an  $\text{F}_3$  defect from extensive DF searches. The corresponding energies are reported in Table 1.

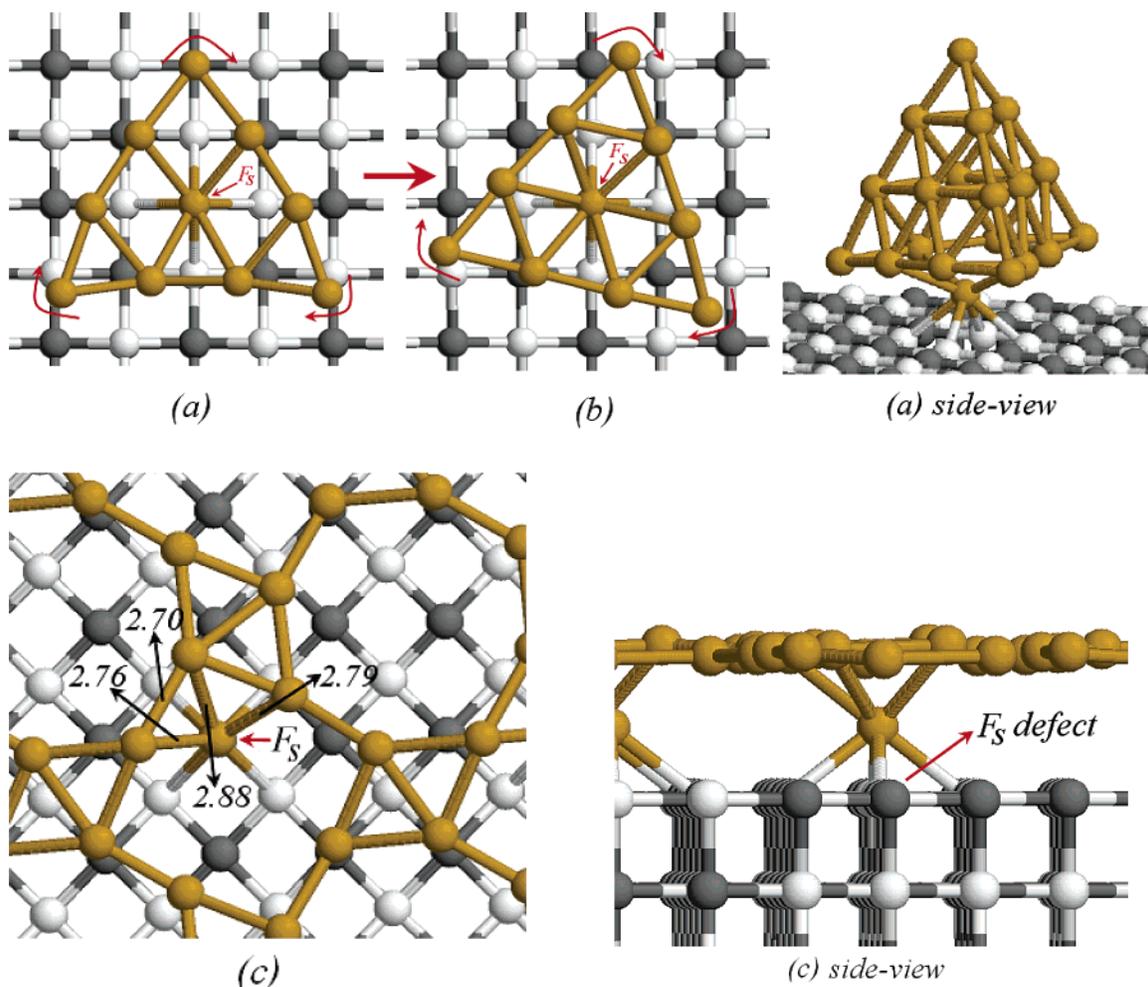
**TABLE 1: Energy Contributions Involved in the Absorption of  $\text{Au}_n$  ( $n = 3, 4, 20$ ) Clusters on the  $\text{F}_3$ -Defected Oxide Surface<sup>a</sup>**

	configuration	$E_{\text{adh}}$ (eV)	$E_{\text{met}}$ (eV)	$E_{\text{dist}}$ (eV)	$E_{\text{tot}}$ (eV)
$\text{Au}_3$	(a)	3.95	3.57	0.02	7.52
	(b)	3.96	3.56	0.03	7.52
	(c)	3.93	3.57	0.02	7.50
$\text{Au}_4$	(d)	4.57	5.80	0.46	10.37
	(e)	4.25	6.12	0.15	10.37
	(f)	4.04	6.20	0.06	10.24
	(g)	4.13	6.09	0.17	10.22
	(a)	4.33	46.25	0.72	50.58
$\text{Au}_{20}$	(a)	4.33	46.25	0.72	50.58
	(b)	4.14	46.41	0.56	50.55

<sup>a</sup> The total energy of absorption ( $E_{\text{tot}}$ ) is the sum of the metal bond contribution ( $E_{\text{met}}$ ) and of the adhesion contribution ( $E_{\text{adh}}$ ). The bigger is the value of  $E_{\text{tot}}$ , the more stable is the corresponding configuration. The metal distortion contribution ( $E_{\text{dist}}$ ) is also reported.

regular surface are in the range 0.04–0.13 eV.<sup>22</sup> Small Au clusters absorbed on an oxygen vacancy are thus “rotationally fluxional” with respect to the absorption onto the surface.

The results in Figure 2 and Table 1 also illustrate the effects of the double frustration (III). A typical consequence is the fact that one finds configurations that are structurally different, but nearly isoenergetic; that is, one finds a competition between configurations with a reduced adhesion energy and a stronger metallic bond versus “doubly frustrated” configurations in which the metal cluster deforms appreciably with respect to the gas-phase situation to be in registry with the equilibrium energy and height topography shown in Figure 1 and thus increase its adhesion energy. Examples of this competition are structures (a) versus (b) of  $\text{Au}_3$  and structures (d) versus (f) of  $\text{Au}_4$ . In the structures with a larger adhesion energy, the effect of the additional frustration produced by the  $\text{F}_3$  center is apparent: one finds an elongation of the metal–metal bond length between the atom atop the vacancy and its neighbors, as in structures (a) of  $\text{Au}_3$ , (d) of  $\text{Au}_4$ , and (a) of  $\text{Au}_{20}$ . These strained metal–metal bonds reflect in the larger values of  $E_{\text{dist}}$ . Alternatively, the cluster can essentially maintain its gas-phase equilibrium structure and adhere to the surface mainly through the atom



**Figure 3.** Low-energy configurations for Au<sub>20</sub> (a,b) and a gold monolayer (c) are displayed: (b) is obtained from (a) through a rotation of about 30° around an axis perpendicular to the surface; on the right, a side-view of the (a) configuration is displayed to highlight the strong deformation of the basal fcc (111) face; (c) Au monolayer reconstruction around the  $F_s$  vacancy in the  $3 \times 3$  cell; the elongated metal bond lengths shown are due to the frustration induced by the oxide defect.

directly atop the vacancy, as in structures (b) of Au<sub>3</sub> or (f) of Au<sub>4</sub>. It is interesting to observe from Figure 3 that adsorbed Au<sub>20</sub> substantially maintains its “magic” tetrahedral structure, with the notable exception of the atom at the center of the basal fcc (111) face, which protrudes out and elongates its metal–metal bonds to better interact with the oxygen vacancy. One can also note that, despite the very similar values of the total absorption energy, the Au<sub>20</sub> cluster is more deformed in structure (a), see especially the atoms at two basal apexes, with respect to structure (b). The metal distortion energy is, however, not large enough to overcome the extra stability associated with the electronic shell closure, cage-like and local-fcc-pattern effects,<sup>41</sup> so that the tetrahedral structure is a good candidate as the global minimum of Au<sub>20</sub> adsorbed on the MgO (100)  $F_s$  defect. If confirmed, this implies that tetrahedral Au<sub>20</sub> adsorbed on MgO (100) may possess peculiar optical and catalytic properties.<sup>42–44</sup> A further illustration of the effects of double frustration is given in Figure 3c, in which the configuration resulting from the geometry optimization of a gold monolayer in a  $3 \times 3$  cell is shown: one finds a peculiar clusterization induced by the presence of the  $F_s$  defect. In particular, the Au atom atop the vacancy gets much closer to the surface (1.62 Å) with respect to the neighboring atoms (distances in the range 3.2–3.5 Å), as it is apparent from the side-view of Figure 3c, and this is the origin of the clusterization effect. We note in passing that this is an example of 2D structures, which have

been advocated for gold deposition on oxide substrates.<sup>12</sup> To summarize point (III), we can say that the peculiar topography of  $r_{\min}$  around the vacancy gives rise to a different form of cluster fluxionality, in which the cluster’s energy landscape is populated with nearly isoenergetic, but qualitatively diverse structural motifs. A precise understanding of metal clusters’ fluxionality is important as it can have a substantial influence, for example, on the clusters’ catalytic properties,<sup>13,20,21</sup> or explain the experimentally observed formation of metal clusters exhibiting different structural motifs.<sup>20,21</sup>

In passing, we note that we have not discussed the configurations derived from our local energy minimizations lying at high energies. Kinetic trapping effects involving high-energy local minima could occur if the dynamics of the growth process is much faster than that of the cluster reorganization. However, the experimental flow (or deposition) rate is usually kept small to increase the reproducibility of the results, so the time-scale of the growth process is typically of the order of seconds or minutes (see, for example, ref 20), much larger than the time-scale of the reorganization of small clusters (of the order of nanoseconds<sup>34</sup>). Kinetic effects involving high-energy minima are therefore not likely in the usual experimental conditions.

To conclude the analysis of the results reported in Table 1, we consider the energetics of processes in which a metal cluster adsorbed on an  $F_s$  center dissociates into two smaller clusters: one still adsorbed on the defect, and the other one on the regular

**TABLE 2: Energy Differences Corresponding to Metal Cluster Dissociation Processes<sup>a</sup>**

process	energy difference (eV)
Au <sub>2</sub> (d) → Au(d) + Au(r)	1.87
Au <sub>3</sub> (d) → Au <sub>2</sub> (d) + Au(r)	0.75
Au <sub>3</sub> (d) → Au(d) + Au <sub>2</sub> (r)	0.70
Au <sub>4</sub> (d) → Au <sub>3</sub> (d) + Au(r)	1.96
Au <sub>4</sub> (d) → Au <sub>2</sub> (d) + Au <sub>2</sub> (r)	0.79
Au <sub>4</sub> (d) → Au(d) + Au <sub>3</sub> (r)	2.07

<sup>a</sup> Au<sub>n</sub>(d) and Au<sub>n</sub>(r) represent clusters lying on the F<sub>s</sub>-defected or the regular surface, respectively. The energies used to calculate these differences are the total energies reported in Table 1 for the clusters absorbed on the defect. The total absorption energy of a dimer on the defect is 5.85 eV. The total cluster absorption energies on the regular surface are: Au<sub>1</sub>, 0.91 eV; Au<sub>2</sub>, 3.74 eV; Au<sub>3</sub>, 5.30 eV.

surface. These processes can be important<sup>33,45</sup> for understanding detrapping and thus Ostwald ripening of small clusters by larger ones observed in MBE experiments at sufficiently high temperatures.<sup>20,21</sup> In Table 2, we report the energy differences corresponding to several fragmentation processes of Au<sub>n</sub> clusters. Au<sub>n</sub>(d) and Au<sub>n</sub>(r) represent clusters lying on the defect or the regular surface, respectively. The most interesting finding from these results is that dissociation of a dimer (Au<sub>2</sub>) fragment as a rule requires substantially less energy than that of a single atom or a trimer. This is due to two reasons: (a) an Au<sub>2</sub> dimer both on the regular surface or atop an oxygen vacancy is stabilized by the “metal-on-top” effect,<sup>22</sup> that is, by an increase in the metal–surface adhesion due to the presence of metal atoms above those directly interacting with the surface; and (b) the double frustration around the defect strains the Au–Au distance between the Au atom atop the defect and those atop neighboring sites and destabilizes the Au<sub>3</sub> and Au<sub>4</sub> clusters with respect to a single atom or a dimer on the oxygen vacancy, whose optimal geometry is in an upright position and does not involve the interaction of metal atoms with sites surrounding the vacancy. As a consequence, we see from Table 2 that extraction of an Au<sub>2</sub>(r) fragment from Au<sub>3</sub>(d) or Au<sub>4</sub>(d) requires 0.7/0.8 eV. This energy difference is not large as compared to  $k_B T$  in MBE experiments,<sup>20,21</sup> which suggests that fragmentation processes of small clusters may be active and should be taken into account in the growth and sintering of Au clusters at sufficiently high temperatures.<sup>33,45</sup>

#### 4. Conclusions

We find that the presence of a neutral oxygen vacancy (F<sub>s</sub> center) appreciably modifies the potential energy landscape of a gold atom moving in its surrounding, and that this has important consequences on the growth of small gold clusters atop the defect site. An accurate sampling of the single-atom absorption topography highlights that not only the interaction of the gold atom directly atop on the defect is strongly increased, and its equilibrium distance from the surface decreased, but the absorption over a larger region extending up to third- and fourth-neighbor sites is appreciably altered. Unexpectedly, (a) similar interaction energies are found for the neighboring oxygen and magnesium sites, which therefore lose their chemical identity, and (b) both the absorption energies and the equilibrium heights are increased with respect to the regular surface. The latter effect induces what can be described as a “double frustration”, in the sense that it adds to the usual frustration due to the mismatch between oxide and bulk metal lattice parameters. All of this produces a rotational and structural fluxionality of the gold clusters absorbed on the F<sub>s</sub> defect, by which (a) the clusters

can almost freely rotate around an axis perpendicular to the surface, leaving the atom directly interacting with the defect site fixed; and (b) one finds a competition between metal cluster configurations with a reduced absorption energy, but a small distortion with respect to the gas-phase structure and thus a stronger metallic bond, and configurations in which the metal–metal distances between the atom atop the defect and its nearest neighbors are elongated (double frustration), but the overall configuration is stabilized by larger adhesion energies. This is explicitly shown for the Au<sub>3</sub> and Au<sub>4</sub> lowest-energy structures, and for the tetrahedral Au<sub>20</sub> and a gold monolayer absorbed on an oxygen vacancy. This fluxionality can have a substantial influence, for example, on the clusters’ catalytic properties,<sup>13,20,21</sup> or explain the experimentally observed formation of metal clusters exhibiting different structural motifs.<sup>20,21</sup>

Additionally, we also calculate cluster fragmentation energies, corresponding to partial detrapping from the defect site, and find that the extraction of a gold dimer involves energies around 0.7/0.8 eV, and might thus be active<sup>45</sup> in MBE experiments at sufficiently high temperatures<sup>20</sup> (Ostwald ripening).

Finally, we stress that this behavior is not peculiar of gold, but is qualitatively quite general, and has been verified by us also for other metals (e.g., Ag) growing around an MgO (100) oxygen vacancy, as will be reported in future work.

**Acknowledgment.** We acknowledge financial support from the Italian CNR for the project “(Supra-)Self-Assemblies of Transition Metal Nanoclusters” within the framework of the ESF EUROCORES SONS, and from the European Community Sixth Framework Program for the STREP project “Growth and Supra-Organization of Transition and Noble Metal Nanoclusters” (contract no. NMP4-CT-2004-001594).

#### References and Notes

- (1) de Heer, W. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611.
- (2) *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*; NATO Advanced Study Institute, Series E: Physics; Lambert, R. M., Pacchioni, G., Eds.; Kluwer: Dordrecht, 1997; Vol. 331.
- (3) Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*; Wiley: New York, 2001.
- (4) *Progress in Experimental and Theoretical Studies of Clusters*; Kondow, T., Mafuné, F., Eds.; World Scientific: New York, 2003.
- (5) Hammer, B.; Norskov, J. K. *Nature* **1995**, *376*, 238.
- (6) Schwerdtfeger, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892.
- (7) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.
- (8) Pyykkö, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
- (9) Hutchings, G. J.; Haruta, M. *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 2.
- (10) Remediakis, N.; Lopez, N.; Norskov, J. K. *Appl. Catal., A* **2005**, *291*, 13.
- (11) Haruta, M. *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75.
- (12) Chen, M. S.; Goodman, D. W. *Science* **2004**, *306*, 252.
- (13) Häkkinen, H.; Abbet, S.; Sanchez, A.; Heiz, U.; Landman, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297.
- (14) Zheng, J.; Dickson, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13982.
- (15) Brongersma, M. L. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 296.
- (16) Chen, S.; Ingram, R. S.; Hostetler, M. J.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Schaaff, T. G.; Khoury, J. T.; Alvarez, M. M.; Whetten, R. L. *Science* **1998**, *280*, 2098.
- (17) Lee, Y. C.; Tong, P.; Montano, P. A. *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 559.
- (18) He, J.-W.; Moller, P. *J. Surf. Sci.* **1987**, *180*, 411.
- (19) Haas, G.; Menck, A.; Brune, H.; Barth, J. V.; Venables, J. A.; Kern, K. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 11105.
- (20) Horup-Hansen, K.; Ferrero, S.; Henry, C. R. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 167.
- (21) Meerson, O.; Sitja, G.; Henry, C. R. *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 119.
- (22) Barcaro, G.; Fortunelli, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 1972.
- (23) Del Vitto, A.; Pacchioni, G.; Delbecq, F.; Sautet, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8040. The numerical differences of the absorption energies with respect to ref 22 are due to a different description of the oxide structural properties.
- (24) Yudanov, I.; Pacchioni, G.; Neyman, K.; Rösch, N. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 2786.

- (25) Matveev, A. V.; Neyman, K.; Yudanov, I.; Rösch, N. *Surf. Sci.* **1999**, *426*, 123.
- (26) Yulikov, M.; Sterrer, M.; Heyde, M.; Rust, H.-P.; Risse, T.; Freund, H.-J.; Pacchioni, G.; Scagnelli, A. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146804.
- (27) Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W.-D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
- (28) Molina, L. M.; Hammer, B. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161104.
- (29) Walter, M.; Häkkinen, H. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 205440.
- (30) Molina, L. M.; Hammer, B. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 155424.
- (31) Baletto, F.; Ferrando, R. *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371.
- (32) Moseler, M.; Häkkinen, H.; Landman, U. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 176103.
- (33) Giordano, L.; Di Valentin, C.; Goniakowski, J.; Pacchioni, G. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 096105.
- (34) Baletto, F.; Mottet, C.; Ferrando, R. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5544.
- (35) Baroni, S.; Del Corso, A.; de Gironcoli, S.; Giannozzi, P., <http://www.pwscf.org>.
- (36) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (37) Aprà, E.; Fortunelli, A. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2000**, 501–502, 251.
- (38) Vervisch, W.; Mottet, C.; Goniakowski, J. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245411.
- (39) Leroy, F.; Renaud, G.; Letoublon, A.; Lazzari, R.; Mottet, C.; Goniakowski, J. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 185501.
- (40) Jun, L.; Li, X.; Zhai, H. J.; Wang, L. S. *Science* **2003**, *299*, 864.
- (41) Aprà, E.; Ferrando, R.; Fortunelli, A. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 205414.
- (42) Wu, K.; Li, J.; Lin, C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 388, 353.
- (43) Xie, R.-H.; Bryant, G. W.; Zhao, J.; Kar, T.; Smith, V. H. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125422.
- (44) Molina, L. M.; Hammer, B. *J. Catal.* **2005**, 233, 399.
- (45) Xu, L.; Henkelman, G.; Campbell, C. T.; Jonsson, H. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 146103.

# Articolo allegato VI

# A comparison between the absorption properties of the regular and $F_s$ -defected MgO (100) surface

Giovanni Barcaro<sup>1</sup>, Mauro Causà<sup>2</sup> and Alessandro Fortunelli<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Molecular Modeling Laboratory, IPCF-CNR, Via G. Moruzzi 1, Pisa, I56124, Italy

<sup>2</sup>Università di Napoli “Federico II”, Via Cintia, Napoli, I80126, Italy

E-mail: fortunelli@ipcf.cnr.it

**Abstract.** The electron density, the electrostatic potential and the electric field of the MgO (100) surface, both regular and containing an oxygen vacancy ( $F_s$  center), are compared in order to understand the modifications induced in the surface-absorbate interaction by the presence of the defect, with particular attention to the metal-oxide case. The spin-density for a gold atom absorbing on the most characteristic sites of the regular and  $F_s$ -defected surface is also shown. It is found that in the defected surface the electron pair in the vacancy protrudes appreciably out of the surface, thus shifting the electrostatic potential to negative values (but producing a similar electric field) and being able to chemically interact with neighboring absorbed species. These results rationalize the rotational invariance and double frustration effects previously described for the metal/ $F_s$ -defected MgO (100) surface.

Keywords: oxide surfaces, surface defects, metal-on-oxide, electrostatic potential, electrostatic field.

## 1. Introduction

Oxide surfaces are important for many scientific and technological applications, ranging from catalysis to chemical sensing, to their use as templates for the epitaxial growth of other oxides or for the deposition of nanosized metal clusters and other adsorbates, etc. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. In this context, the MgO(100) surface has been intensively studied [9, 10, 11, 12, 13] for its technological (e.g., catalytic) applications, and for its potentialities as a support which is at the same time inert and able to modulate the adsorbate charge distribution. Moreover, its theoretical description is simplified by the fact that this surface does not present the complications associated with surface reconstruction, MgO being a simple ionic solid and the MgO (100) surface being a non-polar one. Attention has been focused both on the regular surface, as it has been shown that MgO(100) films and single crystals of good quality can be prepared through various experimental protocols [12, 13, 14], and also on variously defected surfaces [9, 15, 16, 17], with the goal of understanding the modifications induced by the defects on the adsorption properties of the oxide. Surface defectivity is particularly interesting in the case of MgO(100), as the defects can act as strong trapping (and thus nucleation) centers for the growth of adsorbates: the same inert characteristics of this surface make that the adsorbate growth is strongly influenced by the presence of defects. Among the possible surface defects, the neutral oxygen vacancy (also known as  $F_s$  center) has been intensively studied [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30]: static and dynamical properties, electron density, Bader and ELF maps, density of states plots, optical properties, etc. It has been shown that this defect is at the same time quite common and able to act as a nucleation center for several species, such as for example gold clusters [19, 31, 32, 33]. The strength of the Au atom/ $F_s$ -center bond in fact is estimated to be greater than 2.5 eV, thus providing a site at which nucleation can occur, as definitively confirmed by a recent combined EPR and theoretical characterization of a single gold atom interacting with the regular and defected MgO (100) surface [34]. In a previous work [35], we have performed systematic density-functional (DF) calculations focusing on the study of the interaction of small Au clusters with a neutral oxygen vacancy defect. We have found that this defect induces a long-range modification of the metal absorption characteristics in its surrounding, and that this perturbation is responsible for the fluxionality of small clusters growing around the vacancy, possibly connected with the formation of clusters exhibiting different structural motifs. In the present work, we investigate in more detail the nature of the oxygen vacancy defect by comparing electron densities, electrostatic potentials and electric fields in presence and in absence of the defect, and the modifications the oxygen vacancy introduces in the adsorbate/surface interaction, focusing attention on the absorption of a single gold atom as a prototypical case. This is achieved by decomposing the interaction energy in terms of repulsion, chemical bonding, electrostatic and polarization contribution, which allows us to show that the long-range enhancement in the adsorbate/surface interaction induced by the  $F_s$  defect is due both to a chemical bonding effect and to an electrostatic

effect.

## 2. Materials and methods

Density-functional (DF) calculations are performed using the CRYSTAL03 computational code [36]. The B3PW91 exchange-correlation functional [38], which is a hybrid functional, is used. A Gaussian-type-orbital basis set of double-zeta quality is used on both Mg and O. The contraction scheme (8-511G and 8-411G) is taken from refs. [39, 40], and has been specifically derived for bulk MgO. The specific form of this basis set can be found in the database of the CRYSTAL03 code [37]. In agreement with refs [39, 40], we also found that such a basis set is able to produce a reasonable description of the MgO system and its electrostatic properties, even in the absence of polarization functions. The regular MgO (100) surface is modeled by a 3 layer-slab (as it is customary [23]), each containing 18 (3x3 cell) Mg and O atoms fixed at the equilibrium lattice positions characterizing the MgO rock-salt structure (frozen at the experimental lattice constant of 4.208 Å). To produce an  $F_s$  defected surface, we remove a neutral oxygen atom from a surface layer, keeping the positions of all the other atoms in the cell fixed. All the pictures have been obtained by using the XCrySDen program [41].

## 3. Results

In the case of metal/defected-surface interaction, it has been previously shown [22, 27, 35] that the presence of an  $F_s$  center on the MgO (100) surface remarkably affects not only the interaction of the metal atoms on-top of the vacancy, but also the metal interaction with the surrounding surface sites in a region which extends up to 6-8 Å from the  $F_s$  center. For example, the absorption energy landscape of a single gold atom changes substantially when passing from the regular to the  $F_s$ -defected (100) surface. On the regular surface, one finds a rather flat potential energy surface, exhibiting minima on the oxygen atoms, maxima on the magnesium atoms, and saddle points on the hollow sites, with a maximum adhesion energy of 0.91 eV and energy barriers of about 0.2 eV for the diffusion between neighboring oxygen sites. Correspondingly, the equilibrium height exhibits minima at 2.30 Å on the oxygen sites, maxima at 2.71 Å on the magnesium sites, and saddle points at 2.40 Å on the hollow sites. The in-plane distance between the energy minima corresponds to the MgO lattice parameter of about 2.97 Å: this value is larger than the typical Au-Au distances (the Au-Au distance in the bulk is 2.885 Å; smaller distances are normally found in Au nanoclusters), thus inducing a frustration (mismatch) in the metal growth on the MgO (100) surface. The presence of the  $F_s$  defect completely alters this situation, with the resulting potential energy and equilibrium height surfaces exhibiting three major features: (i) the energy minimum in correspondance of the defect site is much deeper, with an adhesion energy of 3.07 eV; (ii) a large basin of attraction is produced around the defect, with an adhesion energy of 1.62 eV on the magnesium atoms first-neighbors to the vacancy (to be compared to

a value of 0.5 eV for the regular surface), extending its influence up to third neighbors, and exhibiting an approximate *cylindrical symmetry*; (iii) there is a large difference between the equilibrium distance atop the defect (about 1.8 Å), strongly reduced with respect to the absorption onto the regular surface, and that atop the neighboring sites (2.65 and 2.59 Å on the magnesium and oxygen sites next to the defect, respectively), for which an increase in the absorption energy does not always correspond to a decrease of the equilibrium distances. This strong variation of  $r_{min}$  around the defect site entails that the growth of metal clusters is frustrated not only “horizontally” with respect to the surface, but also “vertically”, due to the appreciable difference in the equilibrium height for the atom interacting directly with the  $F_s$  center and the neighboring atoms interacting with the surrounding sites, a feature which can be described as a *double frustration*.

In order to rationalize these features, we have performed a detailed analysis of the electronic density, the electrostatic potential and the electric field of the oxide in the case of the regular and of the  $F_s$ -defected MgO (100) surface.

We start with the analysis of the electron density. In Figure 1 the HOMO orbital of the  $F_s$ -defected MgO (100) surface is displayed: this plot is obtained by performing a calculation at the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone. The shape of this orbital, which lies in the band gap of the insulator oxide and presents a strong *s*-character, shows how the two electrons trapped in the cavity are not fully confined by the Madelung potential of the solid; their density, on the contrary, protrudes out of the cavity and extends also above the sites around the vacancy [19, 21, 22].

This charge delocalization produces different patterns of electrostatic potential in the presence of the defect with respect to the regular surface. As can be observed in Figure 2, in fact, in the case of the regular surface the absolute value of the electrostatic potential is almost the same on the oxygen and on the magnesium sites. This is due to the fact that, at a good approximation, this solid is ionic, with the same amount of positive and negative charge on the oxygen and magnesium sites. On the contrary, when the oxygen atom is missing and the negative charge protrudes out of the vacancy, an enhanced negative potential, which extends also to the neighbor sites around the defect, is observed.

To give a more quantitative estimate of this phenomenon, Figure 3 illustrates the behavior of the electrostatic potential along the direction perpendicular to the (100) terrace and atop different sites of the regular and defected surfaces. Figure 3a refers to the regular surface: the dashed line shows the potential atop the magnesium site, whereas the continuous line shows the potential atop the oxygen site; as discussed above, the two behaviors are similar in absolute value, and opposite in sign. Figure 3b refers to the  $F_s$ -defected surface; the dashed line shows the potential directly atop the defect: this curve is strongly shifted towards negative values, because of the delocalization of the two electrons in the cavity. Since this delocalization implies spreading over the neighboring sites, also the other curves are negatively shifted: moreover, as the magnesium site is closer to the defect, the corresponding potential curve (dashed line)

is more negatively shifted than the curve relating to the oxygen site first neighbor to the vacancy (continuous line) for distances greater than 3.7 Å. Finally, a further effect of the charge spreading out of the cavity is that all the potential curves go to zero much more slowly, and not monotonously, than in the case of regular surface.

When a metal atom is absorbed atop the defect, the remarkable increase of its interaction energy (which amounts, in the case of gold, to 3.07 eV instead of 0.91 eV) can be decomposed in three contributions: (i) The absence of the oxygen under the metal species determines a decrease of the Pauli repulsion energy; this is the main reason why the equilibrium metal/surface distance is decreased from 2.3 Å to 1.8 Å, which is the source of the double frustration effect [35]. (ii) A chemical bond is formed between the two electrons in the cavity and the metal orbitals [19, 23]. As it will be explained in more detail in the following, this chemical bond is stronger than in the case of the regular surface, because the two delocalized electrons are more polarizable and can better overlap with the metal orbitals. (iii) Since the metal can get closer to the surface, it is subjected to a stronger electric field and thus the polarization contribution of the metal valence electrons is enhanced.

We now analyze how these three components of the metal/surface interaction change when the gold atom is absorbed on one of the neighboring sites of the defect (as usually, we limit our discussion to the first neighbor magnesium and the first neighbor oxygen). First of all, we remark that on these sites the interaction energy is stronger than in the case of the regular surface, being 1.62 eV on Magnesium and 1.19 eV on oxygen.

- (i) The Pauli repulsion decreases only on top of the defect site. As a consequence, for example, the equilibrium height of the metal atom above the magnesium next to the defect does not change dramatically with respect to the regular surface. The decrease of Pauli repulsion thus does not account for the enhancement of the interaction energy.
- (ii) The outward protrusion of the electron pair trapped in the vacancy generates an electrostatic potential in the neighborhood of the defect which is negatively shifted with respect to the regular surface. When a metal atom then approaches the surface, its valence electronic density is repelled far from the surface and a dipole, with its positive end pointing towards the surface, is formed. The interaction energy of such a dipole is thus enhanced by the negative shift of the electrostatic potential.
- (iii) To analyze the polarization contribution, we show in Figure 4 the electric field of the regular and defected surfaces. Somehow surprisingly, in spite of the overall negative shift of the potential, the behavior of the electric field appears to be very similar in the region relevant to metal absorption. The change in the polarization contribution is thus predicted to be of secondary importance in comparison to the stability enhancement due to the electrostatic potential - point (ii) - and to the chemical interaction - point (iv).
- (iv) The chemical bonding contribution also plays an important role in explaining the observed behaviors.

To clarify this last point, it is useful to analyze the spin densities, reported in Figure 5, that correspond to absorption of a single gold atom on the most significant sites of the regular and defective surface. In the first row of Figure 5 we consider the absorption of the metal atom on the oxygen (left) and magnesium (right) sites of the regular surface. When gold interacts with the oxygen ion of the surface, a donation of electronic charge takes place from the surface to the partially depleted metal orbitals. For this reason, the spin density presents a  $p$ -character (centered on the surface oxygen) and a hybrid  $s/d$ -character (centered on the gold atom). On the contrary, when the gold atom is absorbed on the magnesium site, no chemical interaction occurs and the spin density is only localized on the gold atom, where it approximately keeps the spherical shape of the unpaired valence  $s$  electron, as in the gas-phase.

The situation is remarkably different for the interaction with the  $F_s$  defect (second row of Figure 5): in the case of absorption on-top of the vacancy (left), the strong interaction with the two electrons of the cavity is demonstrated by the fact that the spin density is concentrated both on the charge distribution in the cavity and on the metal atom. Analogously to what happens on the regular surface, a charge transfer takes place from the surface to the metal orbitals. With regard to the absorption on the magnesium site first-neighbor of the defect (center image), it is interesting to note that, differently from the regular surface, a noticeable chemical interaction still survives. As underlined above for the direct interaction with the defect, the possibility of forming stronger bonds is due to the delocalization of the two electrons of the vacancy. Furthermore, the chemical interaction survives, although a bit weaker, for the absorption of the gold atom on the oxygen first-neighbor of the defect. This chemical bonding contribution is substantially dependent only on the distance from the defect and the same is true for the negative shift of the electrostatic potential. This explains the *rotational invariance* observed for the metal/surface interaction [35].

In conclusion, we have shown that the presence of an  $F_s$  defect profoundly modifies the absorption features in the neighborhood of the defect. The surface Madelung potential is not sufficiently strong to confine within the vacancy the electron pair which protrudes out of the surface, thus: (a) decreasing the Pauli repulsion towards the electrons of adsorbate species; (b) negatively shifting the electrostatic potential in a region around the defect extending up to 6-8 Å; (c) being able to form much stronger chemical bonds with incoming adsorbates. This analysis rationalizes the double frustration and cylindrical invariance effect previously observed for the gold-oxide interaction. Finally, we stress that the results here reported are expected to hold not only in the case of gold-oxide interaction, but to be qualitatively true in general.

## Acknowledgments

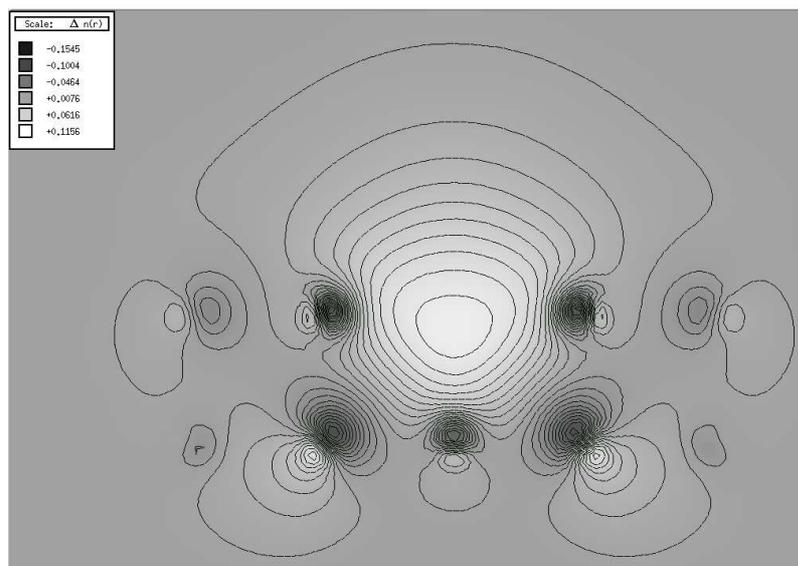
GB and AF acknowledge financial support from the Italian CNR for the project SSA-TMN within the framework of the ESF EUROCORES SONS, and from the European Community Sixth Framework Project for the STREP Project GSOMEN (contract no.

NMP-CT-2004-001594).

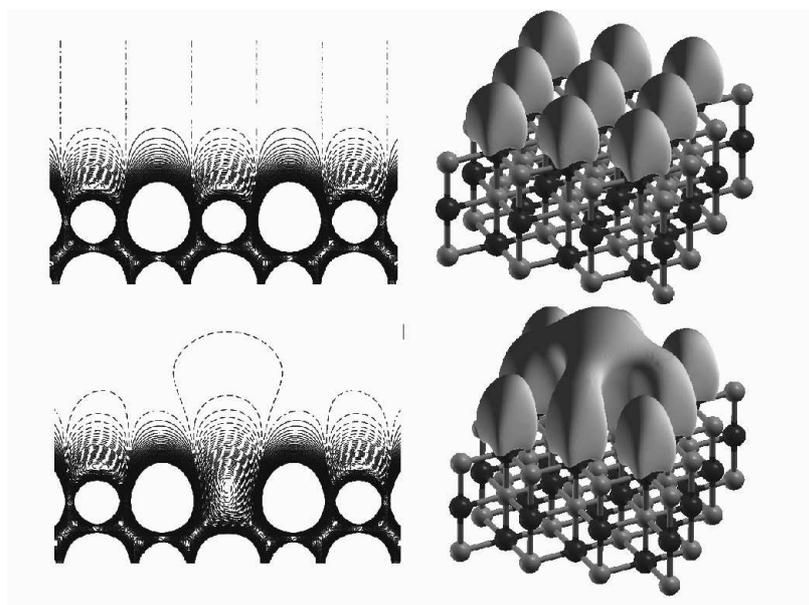
## References

- [1] Osgood R (2006) Chem Rev 106: 4379-4401
- [2] Barteau MA (1996) Chem Rev 96: 1413-1430
- [3] Watanabe K, Menzel D, Nilius N, Freund HJ (2006) Chem Rev 106: 4301-4320
- [4] Delmon B (2006) Catal Today 117: 69-74
- [5] Lauritsen JV, Foster AS, Olesen GH, et al. (2006) Nanotechnology 17: 3436-3441
- [6] Schoiswohl J, Surnev S, Netzer FP (2005) Top Catal 36: 91-105
- [7] Tada M, Iwasawa Y (2006) Chem Commun: 2833-2844
- [8] Freund HJ (2002) Surf Sci 500: 271-299
- [9] Barth C, Henry CR (2003) Phys Rev Lett 91: 196102
- [10] Coluccia S, Baricco M, Marchese L, Martra G, Zecchina A (1993), Spectrochim Acta A 49: 1289-1298
- [11] Mellor IM, Burrows A, Coluccia S, Hargreaves JSJ, Joyner RW, Kiely CJ, Martra G, Stockenhuber M, Tang WM (2005) J Catal 234: 14-23
- [12] Sterrer M, Risse T, Freund HJ (2006) App Catal A 307: 58-61
- [13] Sterrer M, Fischbach E, Heyde M, Nilius N, Rust HP, Risse T, Freund HJ (2006) J Phys Chem B 110: 8665-8669
- [14] Barth C, Henry CR (2006) Nanotechnology 17: S155-S161
- [15] Barcaro G, Fortunelli A (2005) J Comp Theor Chem 1: 972-985
- [16] Giordano L, Di Valentin C, Goniakowski J, Pacchioni G (2004) Phys Rev Lett 92: 096105
- [17] Sterrer M, Yulikov M, Fischbach E, Heyde M, Rust HP, Pacchioni G, Risse T, Freund HJ (2006) Angew Chem Int Ed 45: 2630-2632
- [18] Pacchioni G, Pescarmona P (1998) Surf Sci 412/413: 657
- [19] Matveev AV, Neyman K, Yudanov I, Rösch N (1999) Surf Sci 426: 123-139
- [20] Bogicevic A, Jennison DR (1999) Surf Sci 437: L741
- [21] Mori-Sanchez P, Recio JM, Silvi B, Sousa C, Martin Pendas A, Luana V, Illas F (2002) Phys Rev B 66: 075103
- [22] Yang Z, Wu R, Zhang Q, Goodman DW (2002) Phys Rev B 65: 155407
- [23] Del Vitto A, Pacchioni G, Delbecq F and Sautet P (2005) J Phys Chem B 109: 8040
- [24] Yoon B, Häkkinen H, Landman U, Wörz AS, Antonietti JM, Abbet S, Judai K, Heiz U (2005) Science 307: 403
- [25] Walter M, Häkkinen H (2005) Phys Rev B 72: 205440
- [26] Neyman KM, Inntam C, Matveev AV, Nasluzov VA, Rosch N (2005) J Am Chem Soc 127: 11652
- [27] Moseler M, Häkkinen H, Landman U (2002) Phys Rev Lett 89: 176103
- [28] Pacchioni G (2003) ChemPhysChem 4: 1041
- [29] Sousa C, Illas F (2001) J Chem Phys 115: 1435
- [30] Wendt S, Kim YD, Goodman DW (2003) Prog Surf Sci 74: 141
- [31] Sanchez A, Abbet S, Heiz U, Schneider WD, Häkkinen H, Barnett RN, Landman U (1999) J Phys Chem A 103: 9573-9578
- [32] Molina LM, Hammer B (2005) J Chem Phys 123: 161104
- [33] Neyman K M, Inntam C, Moskaleva L V, Rösch N (2006) Chem Eur J 13: 277
- [34] Yulikov M, Sterrer M, Heyde M, Rust HP, Risse T, Freund HJ, Pacchioni G, Scagnelli A (2006) Phys Rev Lett 96: 146804
- [35] Barcaro G, Fortunelli A (2006) J Phys Chem B 110: 21021-21027
- [36] Saunders VR, Dovesi R, Roetti C, Orlando R, Zicovich-Wilson CM, Harrison NM, Doll K, Civalleri B, Bush IJ, D'Arco P, Llunell M, CRYSTAL 2003 User Manual (2003) Turin University.
- [37] <http://www.crystal.unito.it>
- [38] Becke AD (1993) J Chem Phys 98: 5648-5652

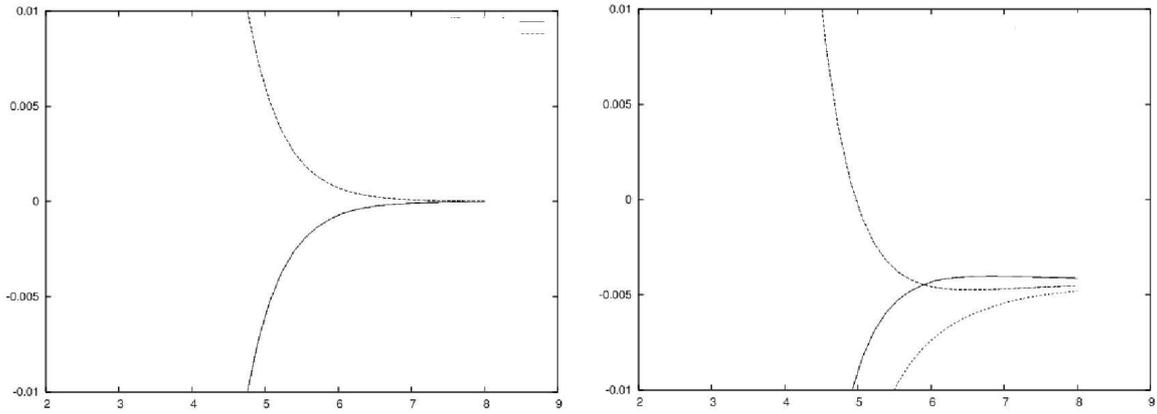
- [39] McCarthy MI, Harrison NM (1994) Phys Rev B 49: 8574-8582
- [40] Dovesi R, Roetti C, Freyria-Fava C, Aprà E, Saunders VR, Harrison NM (1992) Philos Trans R Soc London Ser A 341: 203
- [41] Kokalj A (1999) J Mol Graph Model 17: 176



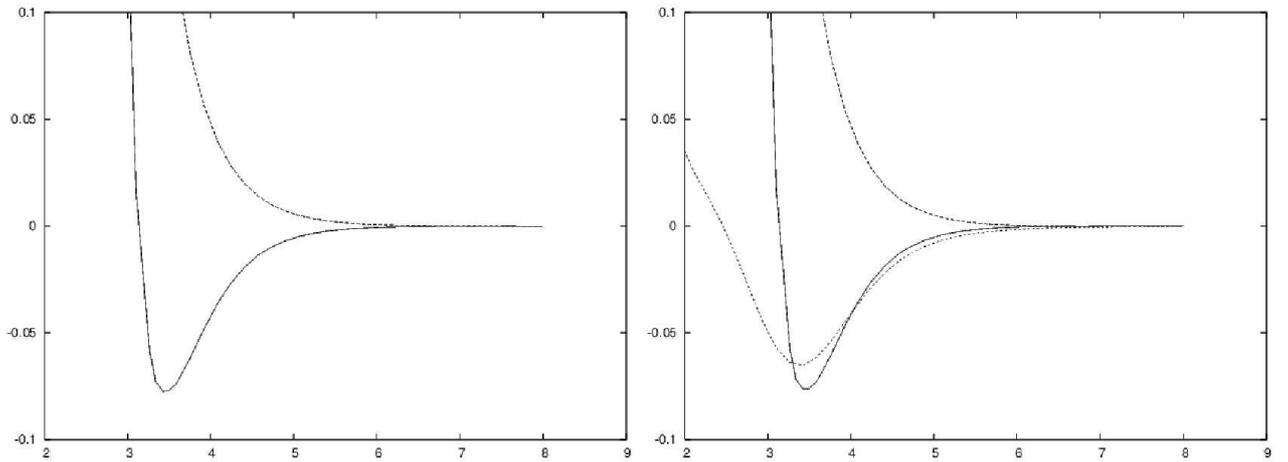
**Figure 1.** electron density contour of the HOMO orbital of the  $F_s$  defected MgO (100) surface; the two electrons in the vacancy are not well trapped by the Madelung potential and their density protrudes out of the cavity.



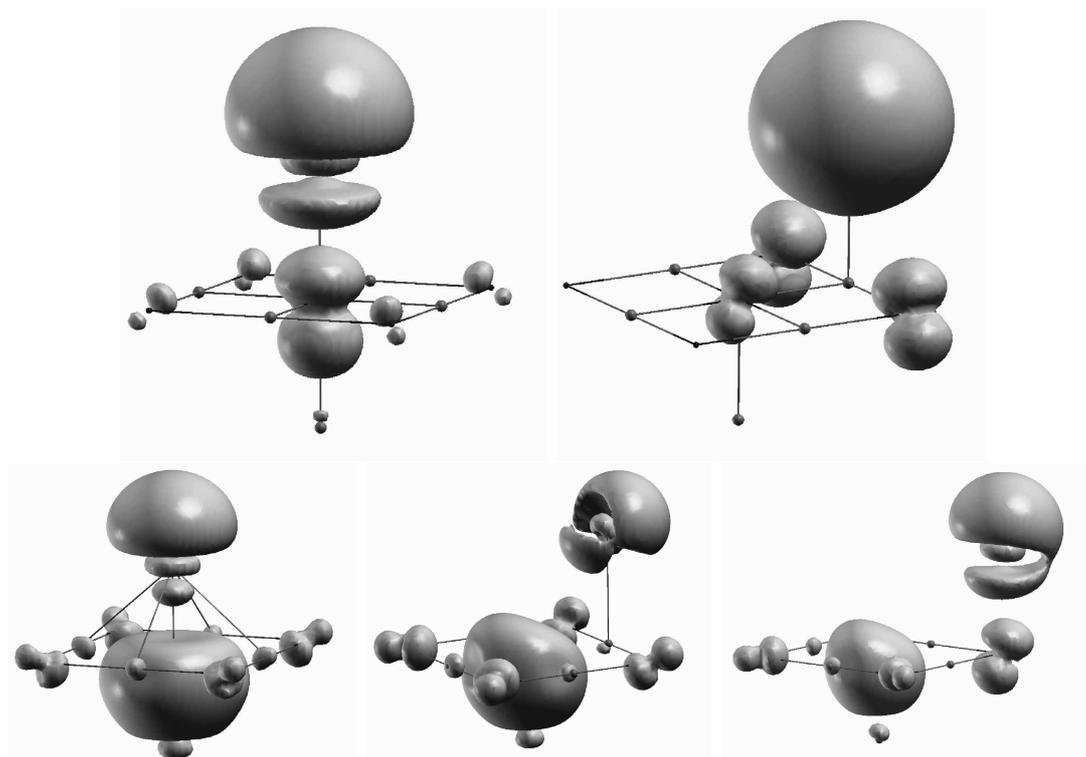
**Figure 2.** 2-D and 3-D maps of the electrostatic potential generated by the regular (first row) and  $F_s$ -defected (second row) MgO (100) surface; in the 3-D maps, isosurfaces of value -0.0005 a.u. are shown.



**Figure 3.** behavior of the electrostatic potential along a direction perpendicular to the (100) terrace and on-top of the most characteristic sites of absorption on the surface. Right: electrostatic potential on-top of the magnesium (dashed line) and oxygen (continuous line) sites of the regular surface. Left: electrostatic potential on top of the vacancy (dotted line), of the magnesium first-neighbor (dashed line) and of the oxygen first-neighbor (continuous line) of the defect.



**Figure 4.** behavior of the electric field along a direction perpendicular to the (100) terrace and on-top of the most characteristic sites of absorption on the regular and  $F_s$ -defected surface. Right: electric field on-top of the magnesium (dashed line) and oxygen (continuous line) sites of the regular surface. Left: electric field on top of the vacancy (dotted line), of the magnesium first-neighbor (dashed line) and of the oxygen first-neighbor (continuous line) of the defect.



**Figure 5.** spin density isosurfaces of value -0.002 a.u. corresponding to the absorption of the gold atom on the most characteristic sites of the regular and of the  $F_s$ -defected surface. First row: absorption on-top of the oxygen (left) and magnesium (right) sites of the regular surface. Second row: absorption on-top of the vacancy (left), of the magnesium first-neighbor (center) and of the oxygen first-neighbor (right) of the defect.

# Articolo allegato VII

# Structure of Ag clusters grown on the $F_s$ -defected MgO(100) surface

Giovanni Barcaro<sup>1</sup>, Edoardo Aprà<sup>2</sup> and Alessandro Fortunelli<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Molecular Modeling Laboratory, IPCF-CNR, Via G. Moruzzi 1, Pisa, I56124, Italy

<sup>2</sup>Computer Science and Mathematics Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA

E-mail: fortunelli@ipcf.cnr.it

**Abstract.** The structure of  $Ag_N$  clusters ( $N=1-4, 6, 8, 10$ ), both in the gas-phase and grown on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface, is investigated via a density functional basin-hopping (DF-BH) approach. In analogy with what observed in the case of gold clusters, it is found that the presence of the defect implies a double-frustration and a cylindrical invariance of the metal-surface interaction, causing small Ag clusters growing around an  $F_s$  defect to be highly fluxional. Nevertheless, two different structural cross-overs are found to be induced by the metal-defect interaction for the absorbed clusters such that: (a) planar structures prevail for  $N \leq 4$  (as in the gas-phase); (b) non-crystalline (five-fold symmetric) structures, which are the lowest-energy ones in the gas-phase for medium sized  $Ag_N$  clusters ( $N \geq 7$ ), prevail for  $N = 6$  and  $N = 8$ ; (c) distorted fcc structures grown pseudomorphically on the defected surface prevail for  $N = 10$ . The transition (c) from five-fold to fcc motifs is rationalized in terms of the double-frustration effect, which increases the bond strain of the non-crystalline structures. Detrapping energies from the defect are also calculated, finding that the lowest-energy pathway corresponds to the detachment of a dimer.

Correspondence author:

Alessandro Fortunelli

Molecular Modeling Laboratory, IPCF-CNR

Via G. Moruzzi 1, Pisa, I56124, Italy

Phone: +39 050 3152447

Fax: +39 050 3152442

E-mail: fortunelli@ipcf.cnr.it

## 1. Introduction

Metal-on-oxide systems have attracted increasing attention in recent years in both science and technology for their interesting properties and their applications in the fields of catalysis, opto-electronic devices, chemical sensors, etc. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14]. The knowledge of the cluster structure is an obvious pre-requisite for a deep understanding of these fascinating properties, and much theoretical effort has been devoted to this subject, primarily focusing on small clusters especially when high accuracy was pursued through the use of sophisticated, first-principles approaches. In this context, the MgO(100) surface has often been studied for various reasons, ranging from its widespread use as an inert support, to the simplicity of its theoretical description [15, 16, 17, 18]. MgO(100) is in fact an apolar, simple ionic surface without the complications associated with surface reconstruction, etc. [2, 19, 20]. After initial studies of the interaction of metal atoms with the regular surface [15, 16, 21, 22], it was soon realized that the presence of kinks, corners, local defects such as the oxygen vacancy (also called  $F_s$  - or color - center due to its optical absorption properties) etc., could substantially modify the metal-oxide interaction [7, 16, 18, 23, 24, 25, 26, 55, 28, 29, 30]. This assumes particular importance in the study of the growth process. Especially for metals such as silver, which presents a very weak adhesion to the regular surface [31], and which thus diffuse rapidly even at low temperatures [15, 18, 32, 33, 34], the presence of defects acting as trapping centers is reputed necessary for nucleation to occur, even more than, for example, in the Pd/MgO(100) case [35]. In this perspective, an important issue thus concerns the influence of the metal/defected-surface (rather than regular-surface) interaction on the cluster structure, i.e., whether the metal clusters keep their gas-phase structure, or whether the interaction with the defected site is strong enough to induce structural transitions [7, 18, 23, 24, 25, 26, 55]. In the present article, we tackle this issue by studying the structure of small (up to ten atoms) silver clusters both in the gas-phase and absorbed on an  $F_s$ -defected MgO(100) surface. The  $F_s$  defect on the MgO(100) surface is chosen as a prototypical example of a neutral local defect. We focus on clusters in the size range  $N=1-10$ , which are small enough to be computationally affordable and appreciably influenced by the presence of the local defects at the cluster-surface interface, but large enough to allow identification of structural motifs and to study their energetic cross-over. We use a systematic search protocol within a first-principles approach: a density-functional basin-hopping (DF-BH) algorithm [36], which is cpu-intensive, but gives us some confidence of having singled out the global minimum and the lowest-energy excited states at each size. We find that indeed the presence of the defect substantially alters the potential energy landscape of absorbed Ag clusters, favoring (distorted) fcc structures with respect to non-crystalline five-fold symmetric configurations, which are the ground-state for gas-phase Ag clusters of size  $N \geq 7$ .

The article is arranged as follows. After a brief review of previous work, in Section 2, the computational approach is described. In Section 3, the results of the DF-BH calcu-

lations for both gas-phase and absorbed clusters are presented, distinguished in terms of the cluster size. Conclusions are summarized in Section 4.

*Previous work.* Concerning previous work on the Ag and MgO(100) systems, a wealth of experimental and theoretical information exists on gas-phase Ag clusters. Extensive references to small ( $N < 6$ ) clusters can be found in ref. [37], while for larger clusters the main contributions are ref. [37, 38, 39, 40] where the structure of Ag clusters (and their ions) up to 12 - 13 atoms have been systematically investigated. Our calculations are in qualitative (and often quantitative) agreement with former DF calculations [37, 40], and a detailed comparison is not presented, as it would not be very informative.

The  $F_s$  center is one of the most studied defects of the MgO(100) surface [16, 41, 42, 27, 28, 29, 43, 44, 30, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Both static and dynamical properties have been studied: electron density maps and density of states plots [29, 46], formation energy and diffusion energy barriers [41, 42, 27, 43, 44], optical properties [28, 30]. An intense activity has also been conducted on metal clusters absorbed on an  $F_s$  defect [16, 30, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60]. Despite recent suggestions that this type of defect might not be abundant on carefully annealed MgO(100) films [61, 62, 63, 64, 65], it can be easily created by electron bombardment or other means [30, 63] and it has been suggested that it can have an important effect on the catalytic activity of extremely small supported clusters [58, 63].

## 2. Computational approach

The search for the lowest-energy structures of Ag clusters is performed either via a biased search starting from selected configurations or via a density functional basin-hopping (DF-BH) approach [36]. The basin-hopping algorithm [66, 67, 68] is articulated in the following steps: (i) an initial random configuration is chosen, a local geometry optimization is performed, and the final energy (the fitness parameter) is registered as  $E_1$ ; (ii) starting from the relaxed configuration, the atoms of the metal cluster are randomly displaced [69], a new local geometry optimization is performed, and the final energy is registered as  $E_2$ ; (iii) a random number  $rndm$  between 0 and 1 is generated and the movement of step (ii) is accepted only if  $\exp[-(E_2 - E_1)/k_B T] > rndm$  (Metropolis criterion); (iv) steps (ii) and (iii) - the Monte Carlo steps - are repeated a given number of times. Depending on the  $k_B T$  parameter, some high-energy configurations are accepted and the search is able to explore different structural motifs (belonging to different funnels of the Potential Energy Surface) of the metal cluster. In the DF-BH approach [36], the determination of energies and forces is achieved by using a first-principles DF method: the number of Monte Carlo steps is limited by the cpu time available, and the DF-BH approach is practically unfeasible in the case of systems composed by more than few tens of atoms. In the present case, we deal with metal clusters composed of up to ten atoms, and we expect the global minimum at each nuclearity to be located in a small number of Monte Carlo steps.

The DF-BH calculations were carried out by employing a cluster approach [70] for the description of the MgO support. Either an ( $\text{Mg}_{18}\text{O}_{18}$ ) cluster of  $C_{2v}$  symmetry or an ( $\text{Mg}_{25}\text{O}_{25}$ ) cluster of  $C_{4v}$  symmetry (see Figure 1) were chosen, depending on the size of the metal aggregate. Both MgO clusters were embedded in an array of  $\pm 2.0$  a.u. point charges [71] (about 1500) extending for four layers in the direction perpendicular to the surface and up to  $\approx 10$  Å from the borders of the cluster in the (100) surface plane. The atoms of the central cluster and the point charges around it were located at the lattice positions of the MgO rock-salt bulk structure at the experimental lattice constant of 4.208 Å. Moreover, a repulsive pseudopotential [72] was added on the positive point charges in direct contact with the cluster, in order to avoid an unphysical polarization of the charge density [73]. As shown in Figure 1, to create an  $F_s$  vacancy we erase a neutral oxygen atom from the surface keeping frozen the coordinates of all the Mg and O atoms around the defect. Structural relaxation around the  $F_s$ -defect has been shown to be not dramatic [19, 41, 74, 75] and we do not expect that the modest interaction of Ag clusters [76] with the surface will qualitatively modify the results (this has been actually been checked in selected cases). Moreover, freezing the geometry of the oxide substrate at its experimental equilibrium configuration is, in our opinion [77], the best choice not to let the DF/GGA approach overestimate the structural relaxation around the oxygen vacancy upon metal absorption. All the calculations using the cluster approach were carried out with the DF module of the NWChem package [78] using the PW91 xc-functional [79] in the spin-unrestricted formalism. The geometry optimizations were performed by using Gaussian-type-orbital basis sets of double- $\zeta$  quality [80], while the total binding energy used in the Metropolis criterion energy was calculated via a single-point calculation two on the relaxed geometry using a triple- $\zeta$  plus polarization basis set [80]. A 19-valence-electron effective-core-potential was used for Ag [81]. The two electrons trapped in the cavity were described with a Gaussian-type-orbital basis set of double- $\zeta$  quality for the optimization run and a set of triple- $\zeta$  quality plus  $d$  polarization functions in the single-point final calculation [82]. Charge density fitting Gaussian-type-orbital basis sets were used to compute the Coulomb potential [83]. The calculations used a Gaussian-smearing technique [84] (with a smearing parameter of 0.001 a.u.) for the fractional occupation of the one-electron energy levels.

After having singled out the low-energy structures at each size via the DF-BH approach using the NWChem software and a cluster description of the oxide, the obtained results were validated by performing local geometry optimizations with the PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) computational code [85], employing the PBE xc-functional [86] and ultrasoft pseudopotentials in the spin-unrestricted formalism. This approach is computationally more demanding, but is essentially free of basis set limitations and thus represents a good check of localized basis set calculations. The kinetic energy cutoff for the selection of the plane-wave basis set was fixed at 20 a.u. for all the calculations. A (3,3,1)  $k$ -point sampling of the Brillouin zone was chosen, and a Gaussian smearing technique (with a smearing parameter of 0.001 a.u.) was applied. The MgO(100) surface was modeled by a three-layer slab, each layer containing 18 (3x3 cell) or 24 (4x3 cell) Mg

and O atoms fixed in the lattice positions of the rock-salt bulk structure. The unit cell was chosen such that the distance between metal clusters belonging to replicated cells was greater than 6-8 Å. The  $F_s$  defect was created by removing a neutral oxygen atom from the surface and freezing the coordinates of all the other atoms of the substrate in the lattice positions.

It is important to stress that the two approaches: the cluster approach using NWChem and the periodic cell approach using PWscf, produced the same qualitative results with minor quantitative differences (partly due to the slightly different xc functionals adopted in the two cases). The energy values reported in the following Tables are the ones obtained using the PWscf code.

### 3. Results and discussion

In this section we report and discuss the results regarding the low energy structures for  $Ag_N$  clusters (with  $N=1-4, 6, 8, 10$ ) both in the gas-phase and absorbed on an  $F_s$  defect of the MgO(100) surface.

It is convenient to define four quantities: (i) the adhesion energy ( $E_{adh}$ ), calculated by subtracting the energy of the oxide surface and of the metal cluster, both frozen in their interacting configuration, from the value of the total energy of the system; (ii) the binding energy of the metal cluster ( $E_{met}$ ), calculated by subtracting the energy of the isolated metal atoms from the total energy of the metal cluster in its interacting configuration; (iii) the metal cluster distortion energy ( $E_{dist}$ ), which corresponds to the difference between the energy of the metal cluster in the configuration interacting with the surface, and the energy of the cluster in its lowest-energy gas-phase configuration; and (iv) the total binding energy ( $E_{bnd}$ ), which is the sum of the binding energy of the metal cluster and of the adhesion energy ( $E_{bnd}=E_{adh}+E_{met}$ ).

In the following, the results are distinguished in terms of the Ag cluster size. For  $Ag_N$  with  $N=2-4$ , due to the small size of the metal clusters, we performed a biased DF search by locally optimizing a limited number of physically reasonable configurations, both in the gas-phase and when absorbed on the defected surface. The configurations of the absorbed  $Ag_N$  clusters with  $N = 2 - 4$  have been reported in previous work [49, 50] with the exception of the trimer and configuration (c1) of the tetramer (see below). The present results are in qualitative (and often quantitative) agreement with these earlier investigations, and are briefly reported in the following to set the stage for larger clusters and the sake of completeness. For  $Ag_6$ , we performed three DF-BH runs each composed by 15 Monte Carlo steps; for  $Ag_8$  and  $Ag_{10}$ , we performed 5 DF-BH runs each composed of 15 Monte Carlo steps, both in the gas-phase and when absorbed on the defected surface. The starting configurations of each run were generated randomly in a sphere of radius 4 Å around the vacancy. To our knowledge, this is the first time that a DF-BH approach is applied to metal clusters absorbed on a surface. The DF-BH approach is useful to sample the PES of these complicated systems in which biased searches often miss the ground-state structure already for small clusters.

### 3.1. Single atom absorption topography

A single Ag atom interacts preferentially with the oxygen site of the regular (100) surface, with an adhesion energy of about 0.4 eV [15, 16, 18, 33, 87]. The presence of the  $F_s$  defect increases the interaction energy to 1.64 eV [16, 18, 51]. This increase can be rationalized in terms of two effects: first, the removal of an oxygen atom determines a remarkable reduction of the Pauli repulsion between the electronic cloud of the metal and that of the oxide substrate; second, the two electrons trapped in the cavity, being weakly bound by the Madelung potential, are very polarizable and able to form a stronger bond with the metal atom. The decrease of the Pauli repulsion determines also a reduction of the equilibrium distance of the metal atom from the surface (from a value of  $\approx 2.5$  Å on the oxygen site of the regular surface, to a value of  $\approx 2.0$  Å on top of the defect). The presence of the  $F_s$  defect not only modifies the absorption on top of it [16, 18, 51], but also the whole adhesion topography in an area which extends up to distances of 4-6 Å from the vacancy [26, 74, 77]. For example, the adhesion of the Ag atom on top of an Mg atom first-neighbor of the vacancy is 0.78 eV, much bigger than the value 0.22 eV characterizing the same site on the regular surface. In Figure 2, the topographic landscapes of the metal-surface interaction in the case of absorption of a single Ag atom are displayed; for comparison, also the topographic landscapes for the regular surface are shown in the Figure. The profiles in Figure 2 have been obtained by performing a vertical relaxation of the Ag atom on top of several sites of the MgO regular and defected unit cell and interpolating the points obtained; in Figure 2(a) and 2(c) the adhesion energy and in Figure 2(b) and (d) the equilibrium distance from the surface are shown for the regular and defected surfaces, respectively. These profiles are qualitatively similar to those reported in Ref. [77] for the absorption of a gold atom. As shown in Figure 2c, the presence of the defect produces a large basin of attraction exhibiting an approximate cylindrical symmetry around the vacancy. Furthermore, on top of the defect the increase of the adhesion energy corresponds to a decrease of the equilibrium distance, whereas on the neighboring sites the increase of the adhesion often corresponds to a lengthening of the metal-surface equilibrium distance. As we will see in the following discussion, the approximate cylindrical symmetry around the defect is also present when small clusters are absorbed on the defect and implies a *rotational invariance* by which small clusters can rotate almost freely around an axis perpendicular to the surface, keeping one atom firmly bound to the defect. Moreover, the strong variation of the equilibrium distance around the defect implies that metal cluster growth is frustrated not only horizontally with respect to the surface (due to the mismatch between the lattice constants of the metal and of the support) but also vertically because of the difference between the equilibrium distance on top of the defect and that on top of the neighboring site around the vacancy, an effect which we have called *double frustration* [77].

### 3.2. $Ag_2$ , $Ag_3$ and $Ag_4$ clusters

The configurations considered for  $Ag_N$  ( $N=2-4$ ) clusters absorbed on the  $F_s$  defect are displayed in Figure 3, while the corresponding energy analysis is reported in Table 1. When a second Ag atom reaches the defect, it binds to the first one in such a way that the dimer axis results perpendicular to the surface, as shown in previous work [18, 49, 55]. This configuration is stabilized by the electrostatic contribution coming from the increased polarization of the metal electronic density of the dimer in the field of the oxide. In general, it has been noted [18, 49, 55, 56, 87] that the presence of metal atoms above those directly interacting with the surface increases the adhesion energy: this effect is what we have called “metal-on-top” stabilization mechanism [18]. Thanks to the metal-on-top effect, the adhesion energy of the dimer is 1.79 eV, increased with respect to the adhesion of the single atom on the defect, despite the fact that the atom interacting with the surface is involved in a strong metallic bond, which should decrease its availability to interact with the surface.

The third atom is then added in a cluster plane perpendicular to the surface. When the cluster plane is oriented along the [100] direction, we obtain the ground-state configuration, exhibiting  $C_{2v}$  symmetry and labeled as (b1). A  $45^\circ$  rotation brings the plane of the cluster along the [110] direction and the cluster slightly bends in order to make one of the two upper Ag atoms adhere to one oxygen ion of the surface first-neighbor of the vacancy: this local minimum, labeled as (b2), is higher in energy than the ground-state by only 0.03 eV. The configuration (b2) can be converted into another configuration (b2) passing through the saddle point (b3), in which the cluster is still oriented along the [110] direction with symmetry  $C_{2v}$  and which is higher in energy than the configuration (b2) by 0.02 eV (thus is 0.05 eV higher than the ground-state). The small energy differences between the three configurations confirm the rotational freedom of the metal cluster around an axis perpendicular to the surface and passing through the metal atom bound to the defect. The doublet spin state of the trimer is responsible for the fluxional character of the metal cluster and consequently for the small values of the metallic distortion energy for the three configurations.

The case of the tetramer is very similar to that of the trimer:  $Ag_4$  absorbs in a rhombic configuration (the same characterizing the gas-phase at this size [88]) with one of the two highly-coordinated vertices anchored to the vacancy and the cluster plane perpendicular to the surface. The ground-state, configuration (c1), corresponds to the cluster plane oriented along the [100] direction and has  $C_{2v}$  symmetry. Also in this case, a  $45^\circ$  rotation to the configuration (c2) is accompanied by a bending of the cluster, so that one of the two lower-coordinated vertices adheres to one oxygen ion of the surface first-neighbor of the vacancy; this configuration has been previously found in Ref. [50]. The transition between two analogous configurations (c2) is represented by the saddle point (c3) with  $C_{2v}$  symmetry. As in the case of the trimer, the energy differences between the three configurations are very small (below 0.05 eV), thus confirming the rotational freedom of  $Ag_4$ .

### 3.3. $Ag_6$ cluster

The results concerning the  $Ag_6$  cluster are reported in Table 1 and the corresponding structures are displayed in Figure 4. In the same figure, the three lowest-energy configurations characterizing  $Ag_6$  in the gas-phase are also displayed.

The ground-state of the cluster in the gas-phase is represented by the planar structure (a), with cohesive energy of 8.50 eV; a pentagonal pyramid, structure (b), has a cohesive energy a bit smaller than that of the ground-state (8.30 eV), while structure (c), an incomplete pentagonal bipyramid missing one equatorial atom, has a cohesive energy of 7.86 eV. These results are in keeping with the previous literature [37, 38, 40]. All these three structures correspond to singlet spin states. At this size, the planar configuration has an enhanced stability as 6 is a magic number of the 2D triangular jellium model [89]: indeed, the HOMO-LUMO gap for this structure is 2.15 eV.

When  $Ag_6$  absorbs on the surface, we find three low-energy configurations, (d2) to (d4), which belong to the same structural family, i.e., the incomplete pentagonal bipyramid - the structure (c) of the gas-phase. Among this family, configuration (d3) is the ground-state. The presence of the defect thus causes a first structural transition from a planar structure (favored in the gas-phase) to non-crystalline (five-fold symmetric) structures (favored for absorbed  $Ag_6$ ). These three configurations can be obtained from each other through small rotations around an axis perpendicular to the surface and passing through the defect. From the energy values in Table 1, we can see that the small differences in the values of the total binding energies imply a rotational freedom of the metal cluster around the  $F_s$  vacancy.

Configurations (d1) and (d5), instead, represent two local minima derived from a distortion of the motif of the incomplete bipyramid: they can be seen as two square pyramids with the square basis either on top to the atom directly bound to the defect - structure (d1) - or grown quasi-pseudomorphically on the defect and on three oxygen surface ions near the vacancy - structure (d5). In both cases, the fifth atom is grown tetrahedrally on a triangular face of the pyramid. These two configurations are have an increased metallic energy but also by a decreased adhesion to the surface. Configuration (d1) turns out to be competitive with the global minimum, whereas structure (d5) lies higher in energy by about 0.2 eV.

In structure (d6) the metal cluster has the shape of a pentagonal pyramid - configuration (b) of the gas-phase: in this motif the metallic bond results remarkably stabilized, but the adhesion to the surface is weaker. Thanks to a compensation between these two contributions, also this configuration results competitive with the ground-state.

Finally, in structure (d7) the metal cluster is quasi-planar and absorbed with three metal atoms interacting with the vacancy and two first-neighbor oxygens (the cluster is slightly tilted with respect to the surface). This configuration is higher in energy by about 0.5 eV, despite the fact that this corresponds to the most stable structural motif characterizing the gas-phase. This fact can be rationalized by considering the shape of the topography around the defect, which suggests a better adhesion for structure belonging to *compact*

motifs, such as the pentagonal pyramid or the incomplete pentagonal bipyramid. The gain in adhesion is able to compensate for the loss of metallic energy in these motifs. We conclude that at this size the competition between metal bonding and adhesion, together with phenomena such as rotational invariance and double frustration, determine the presence of structures belonging to different structural motifs but exhibiting very similar values of the total binding energy: this implies a *fluxionality* of the metal cluster absorbed on the defected surface. Nevertheless, a structural transition from planar to five-fold structures induced by the metal-defect interaction is clearly observed.

### 3.4. $Ag_8$ cluster

The results concerning  $Ag_8$  are reported in Table 1 and the corresponding structures are displayed in Figure 5. In the same figure, four low-energy configurations characterizing  $Ag_8$  in the gas-phase are also displayed, which are in keeping with previous literature [37, 38, 40]. In the gas-phase the ground-state, structure (a), is represented by a pentagonal bipyramid in which one equatorial atom has been substituted by a dimer with the axis perpendicular to the equatorial plane (cohesive energy of 12.35 eV). Structure (b) belongs to the same structural motif, except that, in this case, the pentagonal bipyramid is perfect and the eighth atom is grown tetrahedrally on one of the ten triangular facets (cohesive energy of 12.21 eV). Structure (c), almost isoenergetic with (b), belongs to a crystalline motif: it is formed by a central octahedron with two atoms grown tetrahedrally on two opposite facets of the same square pyramid (cohesive energy of 12.19 eV). The planar structure (d) results destabilized with respect to the ground-state and has a cohesive energy of 11.67 eV. For gas-phase  $Ag_8$ , thus, planar structures are no more the ground-state, and a structural transition has occurred to non-crystalline (five-fold) configurations, in agreement with previous literature [37, 40]: silver clusters behaves similarly to alkali clusters [37], which have 3D structures for  $n \geq 6$  [90].

For what concerns the structures absorbed on the surface, in the ground-state, structure (e1), the metal cluster is absorbed on the defect with the same structure as the ground-state characterizing the gas-phase: in particular, one of the two atoms of the dimer perpendicular to the equatorial plane is bound to the defect, whereas the other one is absorbed on one oxygen ion on the surface first-neighbor to the vacancy. In this configuration, only two atoms interact directly with the surface, and this fact determines the lower value of the adhesion energy with respect to neighboring sizes. In the configuration (e2), the metal cluster is instead absorbed with the same structure of the configuration (b) of the gas-phase: thanks to a compensation between a reduced metallic energy and an increased adhesion, this configuration is nearly degenerate with the ground-state.

In the structures (e3) and (e4), the cluster is absorbed with the same structure as in the configuration (c) of the gas-phase, i.e., the crystalline motif. In (e3), the metal cluster is remarkably distorted due to the formation of a (distorted) square facet through which the cluster adheres to the defect and to three oxygen ions of the surface next to the

vacancy as in the case of configuration (d5) of  $\text{Ag}_6$ . This structure can also be seen as a tetrahedron of ten atoms lacking two basal atoms with the (111) epitaxy distorted to a quasi-(100) epitaxy, because of the tendency to a pseudomorphic growth on the defected surface. The structure (e4) is less distorted with respect to the gas-phase structure, but, due to a loss of both metallic and adhesion energy, is the highest in energy among those considered (it lies about 0.3 eV higher than the ground-state).

Configuration (e5) can be seen either as a distortion of configuration (a) of the gas-phase or as an alternative fcc crystalline structure, in which two metal atoms cover the central octahedral core by absorbing on two vicinal facets belonging to different square pyramids. In this structure, both the metallic bond and the adhesion energy are strengthened and the configuration is thus competitive with the ground-state, having a total binding energy similar to that of configurations (e2) and (e3).

Finally, in structure (e6) the metal cluster is absorbed in a planar configuration with three metal atoms interacting with the vacancy and two first-neighbor oxygens. With respect to the other configurations considered, in this case the adhesion energy is enhanced, but the substantial destabilization due to the weak metallic energy makes this structure higher than the ground-state by about 0.5 eV.

To conclude, we note that also  $\text{Ag}_8$  exhibits a remarkable fluxionality: four of the configurations we have described (e1, e2, e3, e5) possess, in fact, very similar values of the total binding energy, although they belong to completely different structural motifs.

### 3.5. $\text{Ag}_{10}$ cluster

The results concerning  $\text{Ag}_{10}$  are reported in Table 1 and the corresponding structures are displayed in Figure 6. In the same figure, the lowest-energy configurations characterizing  $\text{Ag}_{10}$  in the gas-phase are also displayed.

In the gas-phase, as for  $\text{Ag}_8$ , the ground-state still belongs to a non-crystalline five-fold motif: in structure (a), with a cohesive energy of 15.65 eV, 9 atoms constitute a fragment of the 13-atom icosahedron, while the tenth atom is external, growing on one of the (111) facets. Structure (b), instead, with a cohesive energy of 15.30 eV, is a crystalline motif in which four atoms are grown symmetrically on the central octahedron core. Structure (c), whose cohesive energy is 15.53 eV, is a planar motif, portion of an fcc (111) layer. The energy difference of this planar structure with respect to the ground-state is only 0.12 eV because 10 is a magic number for 2D non-spherical jellium models [89]. Finally, structure (d), isoenergetic with structure (c), can be described as a distorted fcc structure. These results are in keeping with previous literature [37, 38, 40]. The ground-state of  $\text{Ag}_{10}$  on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface is given by configuration (f6). Similarly to configuration (e3) of  $\text{Ag}_8$ , in this structure the metal cluster can be seen as a distorted tetrahedron absorbed on the defect through one basal corner, in which the (111) epitaxy has converted to a quasi-(100) epitaxy to match the pattern of the oxygen ions of the surface; moreover, the corner of the tetrahedron more distant from the defect has moved in order to improve the adhesion to the surface. Configuration (f5)

is similar to (f6), with the difference that the distorted metal tetrahedron is absorbed on the vacancy through the central atom of a basal edge, and not through one basal corner: since the edge atom has a higher metal coordination, it has a weaker interaction with the defect and the adhesion energy is consequently lower with respect to the (f6) ground-state. The metallic energy is instead almost the same as that of the ground-state and the total binding energy is lower (in absolute value) than the ground-state by about 0.3 eV. Also the structure (f3) belongs to the crystalline structural motif and is analogous to the configuration (e4) of  $Ag_8$ . This configuration exhibits a loss of both metallic energy and adhesion to the surface and the total binding energy is lower than that of the ground-state by about 1 eV.

Configuration (f4) corresponds to the planar structure of the metal cluster in the gas-phase: this configuration is destabilized by about 0.5 eV with respect to the ground-state because of its poor adhesion to the surface.

Finally, in configurations (f1) and (f2) the metal cluster has the same non-crystalline structure characterizing configuration (a) of the gas-phase. In spite of the increased metallic energy in these configurations, we have a decreased adhesion to the surface and, globally, this structural family is higher by 0.1-0.2 eV with respect to the ground-state.

The main conclusion is thus that the ground-state structure of  $Ag_{10}$  absorbed on the defected surface does not correspond to the gas-phase ground-state structure: in passing from  $Ag_8$  to  $Ag_{10}$ , a structural transition from non-crystalline motifs, based on the pentagonal bipyramid, to distorted crystalline structures occurs. The reason of this is that the double-frustration lengthens the interatomic distances between the atom adhered to the defect and its first-neighbors adhered to the nearby O and Mg sites, and this effect disfavors non-crystalline five-fold symmetric structures, in which these distances are already strained because of the frustration inherent in decahedral or icosahedral clusters [91]. Despite the fluxionality inherent in such small clusters, this switch of preference towards crystalline structures can help explain why experimentally [31] only truncated octahedra are observed in MBE (Molecular Beam Epitaxy) deposition experiments of Ag clusters on the MgO(100) surface, even at very small (height  $\approx 1$  nm, lateral width  $\approx 1$ -2 nm) sizes, despite the fact that five-fold symmetric structures are the ground-state for Ag clusters in the gas-phase in this size range [92]. Even though larger clusters can be on the whole less affected by the presence of the neighboring defect, a kinetic trapping into fcc configurations can occur.

### 3.6. Is the cluster $Ag_8$ magic?

It is interesting to observe that  $N = 8$  corresponds to an electronic magic number of the spherical jellium model [93, 94]. We thus could expect a particular stability associated to this size, at least in the gas-phase. Figure 7 shows the behavior of the excess energy for  $Ag_N$  clusters in the size range  $N=4$  - 10 both in the gas-phase and when absorbed

on the  $F_s$ -defected surface. The excess energy is defined as:

$$E_{exc}(N) = \frac{E_b(N) - N\epsilon_{coh}}{N^{2/3}} \quad (1)$$

where  $E_b(N)$  is the metallic binding energy of the clusters in the gas-phase, or the total binding energy (metallic energy plus adhesion energy) for the absorbed clusters and  $\epsilon_{coh}$  is the bulk fcc cohesive energy of the metal calculated within the DF/PWscf approach: 2.50 eV. From Figure 7, we see that in the gas-phase the cluster  $Ag_8$  does not present an exceptional stability (somewhat at variance with the predictions of the jellium model), being only modestly favored with respect to sizes 6 and 8, even though minimum in the excess energy is found at this size. This is due to the fact that the valence  $5s$  orbital of the silver atom is too expanded to fit the Ag-Ag interatomic distances, and the energy stabilization associated with the jellium shell-closure is frustrated by a destructive interference of the electronic wave-length [95]. When the cluster is absorbed on the defect, the situation is further worsened by the weak adhesion of this cluster with respect to the neighboring sizes. In order not to distort excessively with respect to the gas-phase structure,  $Ag_8$  in fact absorbs with only 2 atoms directly interacting with the surface. The final result is that the excess energy for the absorbed clusters in this size range is an increasing function of the cluster size.

### 3.7. Cluster fragmentation

In analogy with previous work [49, 50, 77, 96], we have considered the energetics of processes corresponding to the fragmentation of the metal cluster in two pieces: the former still absorbed on the defect, and the latter absorbed on the regular MgO(100) terrace. These processes can be important to understand the detrapping mechanism from this defect, and the process of Ostwald ripening of small clusters by bigger ones observed in MBE experiments at sufficiently high temperatures [31]. In Table 2 the energy differences corresponding to several fragmentation processes on the regular surface are reported. It is interesting to note that the lowest-energy fragmentation process consists in the detachment of an  $Ag_2$  dimer from a larger metal aggregate. This is due to the peculiar stability of  $Ag_2$  on the regular surface. The energy associated with this process monotonously grows with the cluster size from 0.77 eV (the value for  $Ag_3$  fragmentation) to 1.6 eV (the value for  $Ag_{10}$  fragmentation). With the exception of the smaller nuclearities, these processes are thus expected to be active only at temperatures higher than room temperature [31].

## 4. Conclusions

The structure of  $Ag_N$  clusters ( $N=1-4, 6, 8, 10$ ) both in the gas-phase and grown on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface is investigated via a density functional basin-hopping (DF-BH) approach [36]. In analogy with what already observed in the case of  $Au_N$  clusters on the  $F_s$  defect [77], it is found that the presence of the defect implies a

double-frustration and a cylindrical invariance of the metal-surface interaction, causing small Ag clusters growing around an  $F_s$  defect to be highly fluxional.

For the gas-phase clusters, in agreement with the literature on the subject [37, 40], it is found that a structural transition occurs at  $N = 8$ , such that the ground-states of  $Ag_N$  clusters are planar for  $N = 6$ , and compact for  $N = 8, 10$  with a predominance of non-crystalline, five-fold symmetric structures. The interaction with the  $F_s$  defect substantially modifies this scenario: (i) the cross-over between planar and five-fold symmetric compact structures already occurs at  $N = 6$ ; (ii) a further transition from five-fold symmetric to crystalline structures is found at  $N = 10$ . The latter transition is rationalized by considering the additional strain that non-crystalline structures undergo because of the double frustration effect due to the defect. Despite the fluxionality inherent in such small clusters, this tendency towards crystalline structures (possibly combined with kinetic trapping) can help explain why experimentally [31] only truncated octahedra are observed in MBE experiments of deposition of Ag clusters on the MgO(100) surface, even at very small (height  $\approx 1$  nm, lateral width  $\approx 1$ -2 nm) sizes, despite the fact that five-fold symmetric structures are the ground-state for Ag clusters in the gas-phase in this size range [92].

Moreover,  $Ag_8$ , which corresponds to a magic number of the spherical jellium model, is found to be slightly favored with respect to neighboring sizes in the gas-phase, but not when absorbed on the defected surface.

Fragmentation processes have also been investigated, finding that the lowest-energy pathway corresponds to the detachment of a dimer, and that this process can be active for  $Ag_3$  already at room temperature, or at higher temperatures for larger clusters.

## Acknowledgments

GB and AF acknowledge financial support from the Italian CNR for the project “(Supra-) Self-Assemblies of Transition Metal Nanoclusters” within the framework of the ESF EUROCORES SONS, and from the European Community Sixth Framework Project for the STREP Project “Growth and Supra-Organization of Transition and Noble Metal Nanoclusters” (contract no. NMP-CT-2004-001594). EA was in part supported by Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC05-00OR22725 with UT-Battelle, LLC.

## References

- [1] H. J. Freund, Surf. Sci. **500**, 271 (2002)
- [2] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 235 (1998)
- [3] G. J. Hutchings, M. Haruta, Appl. Catal. A **291**, 2 (2005)
- [4] C. T. Campbell, Surf. Sci. Rep. **27**, 1 (1997)
- [5] N. Remediakis, N. Lopez, J. K. Norskov, Appl. Catal. A **291**, 13 (2005)
- [6] M. S. Chen, D. W. Goodman, Science **306**, 252 (2004)
- [7] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, Angew. Chem. Int. Ed. **42**, 1297 (2003)
- [8] A. L. de Oliveira, A. Wolf, F. Schüth, Catal. Lett. **73**, 157 (2001)
- [9] R. Wang, J. Hao, X. Guo, X. Wang, X. Liu, Studies Sur. Sci. Catal. **154**, 2632 (2004)
- [10] D. C. Lim, I. Lopez-Salido, Y. D. Kim, Surf. Sci. **598**, 96 (2005)
- [11] S. A. Nepijiko, D. N. Ievlev, W. Schulze, Eur. Phys. J. D **24**, 115 (2003)
- [12] G. Celep, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, L. Arnaud, J. R. Huntzinger, J. L. Vialle, M. Broyer, B. Palpant, O. Boisron, P. Mélinon, Phys. Rev. B **70**, 165409 (2004)
- [13] J. Zheng, R. M. Dickson, J. Am. Chem. Soc. **124**, 13982 (2002)
- [14] M. L. Brongersma, Nat. Mater. **2**, 296 (2003)
- [15] I. Y. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, N. Rösch, J. Phys. Chem. B **101**, 2786 (1997)
- [16] A. V. Matveev, K. Neyman, I. Yudanov, N. Rösch, Surf. Sci. **426**, 123 (1999)
- [17] N. Lopez, F. Illas, N. Rösch, G. Pacchioni, J. Chem. Phys. **110**, 4873 (1999)
- [18] G. Barcaro, A. Fortunelli, J. Chem. Theory Comput. **1**, 972 (2005)
- [19] O. Robach, G. Renaud, A. Barbier, Surf. Sci. **401**, 227 (1998)
- [20] Y. C. Lee, P. Tong, P. A. Montano, Surf. Sci. **181**, 559 (1987)
- [21] F. Heifets, Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, M. Causà, Chem. Phys. Lett. **283**, 395 (1998)
- [22] J. Goniakowski, Phys. Rev. B **58**, 1189 (1998)
- [23] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W. D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, J. Phys. Chem. A **103**, 9573 (1999)
- [24] L. Giordano, G. Pacchioni, Surf. Sci. **575**, 197 (2005)
- [25] L. M. Molina, B. Hammer, J. Chem. Phys. **123**, 161104 (2005)
- [26] H. Moseler, H. Häkkinen, U. Landman, Phys. Rev. Lett. **89**, 176103 (2002)
- [27] A. Bogicevic, D. R. Jennison, Surf. Sci. **437**, L741 (1999)
- [28] C. Sousa, F. Illas, J. Chem. Phys. **115**, 1435 (2001)
- [29] P. Mori-Sanchez, J. M. Recio, B. Silvi, C. Sousa, A. Martin Pendas, V. Luana, F. Illas, Phys. Rev. B **66**, 075103 (2002)
- [30] S. Wendt, Y. D. Kim, D. W. Goodman, Prog. Surf. Sci. **74**, 141 (2003)
- [31] C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari, J. Jupille, Nucl. Instrum. Meth. B **246**, 112 (2006)
- [32] G. Barcaro, A. Fortunelli, New J. Phys. in press
- [33] A. Ouahab, C. Mottet, J. Goniakowski, Phys. Rev. B **72**, 035421 (2005)
- [34] H. M. Benia, N. Nilius, H. J. Freund, Surf. Sci. **600**, L128 (2006)
- [35] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J. V. Barth, J. A. Venables, K. Kern, Phys. Rev. B **61**, 11105 (2000)
- [36] E. Aprà, R. Ferrando, A. Fortunelli, Phys. Rev. B **73**, 205414 (2006)
- [37] E. M. Fernández, J. M. Soler, I. L. Garzón, L. C. Balbás, Phys. Rev. B **70**, 165403 (2004)
- [38] V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Koutecky, J. Chem. Phys. **98**, 7981 (1993)
- [39] V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, J. Pittner, J. Koutecky, J. Chem. Phys. **100**, 490 (1994)
- [40] R. Fournier, J. Chem. Phys. **115**, 2165 (2001)
- [41] L. N. Kantorovich, J. M. Holender, M. J. Gillan, Surf. Sci. **343**, 221 (1995)
- [42] G. Pacchioni, P. Pescarmona, Surf. Sci. **412/413**, 657 (1998)
- [43] J. Carrasco, N. Lopez, F. Illas, Phys. Rev. Lett. **93**, 225502 (2004)
- [44] J. Carrasco, N. Lopez, F. Illas, H. J. Freund, J. Chem. Phys. **125**, 074711 (2006)

- [45] Z. Yan, S. Chinta, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1604 (2005)
- [46] G. Pacchioni, *ChemPhysChem* **4** 1041 (2003)
- [47] J. Kramer, W. Ernst, C. Tegenkamp, H. Pfnur, *Surf. Sci.* **517**, 87 (2002)
- [48] M. Sterrer, M. Yulikov, E. Fischbach, M. Heyde, H. P. Rust, G. Pacchioni, T. Risse, H. J. Freund, *Ang. Chem. Int. Ed.* **45**, 2630 (2006)
- [49] C. Inntam, L. V. Moskaleva, K. M. Neyman, V. A. Nasluzov, N. Rosch, *App. Phys. A* **82**, 181 (2006)
- [50] K. M. Neyman, C. Inntam, L. V. Moskaleva, N. Rösch, *Chem. Eur. J.* **13**, 277 (2006)
- [51] K. M. Neyman, C. Inntam, A. V. Matveev, V. A. Nasluzov, N. Rosch, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11652 (2005)
- [52] L. M. Molina, B. Hammer, *Appl. Catal. A-Gen* **291**, 21 (2005)
- [53] R. Coquet, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, D. J. Willock, *J. Mater. Chem.* **16**, 1978 (2006)
- [54] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, P. W. M. Jacobs, A. M. Stoneham, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1256 (2000)
- [55] A. Bogicevic, D. R. Jennison, *Surf. Sci.* **515**, L481 (2002)
- [56] A. Del Vitto, G. Pacchioni, F. Delbecq, P. Sautet, *J. Phys. Chem. B* **109**, 8040 (2005)
- [57] A. S. Wörz, K. Judai, S. Abbet, J. M. Antonietti, U. Heiz, A. Del Vitto, L. Giordano, G. Pacchioni, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 266 (2004)
- [58] M. Arenz, U. Landman, U. Heiz, *ChemPhysChem* **7**, 1871 (2006)
- [59] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J. M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005)
- [60] M. Walter, H. Häkkinen, *Phys. Rev. B* **72**, 205440 (2005)
- [61] M. Sterrer, E. Fischbach, T. Risse, H. J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 186101 (2005)
- [62] M. Sterrer, M. Heyde, M. Novicki, N. Nilius, T. Risse, H. P. Rust, G. Pacchioni, H. J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **110**, 46 (2006)
- [63] M. Chiesa, M. C. Paganini, E. Giamello, D. M. Murphy, C. Di Valentin, G. Pacchioni, *Acc. Chem. Res.* **39**, 861 (2006)
- [64] Y. D. Kim, J. Stultz, T. Wei, D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B* **106** 6827 (2002)
- [65] A. Kolmakov, J. Stultz, D. W. Goodman, *J. Chem. Phys.* **113** 7564 (2000)
- [66] Z. Li, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84**, 6611 (1987)
- [67] D. J. Wales, J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **101**, 5111 (1997)
- [68] D. J. Wales, H. A. Scheraga, *Science* **285**, 1368 (1999)
- [69] through movements of the metal atoms of  $\pm 1\text{Å}$  in each cartesian direction.
- [70] K. Jug, T. Bredow, *J. Comp. Chem.* **25**, 1551 (2004)
- [71] G. Pacchioni, A. M. Ferrari, A. M. Marquez, F. Illas, *J. Comp. Chem.* **18**, 617 (1997)
- [72] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 and 299 (1985)
- [73] I. V. Iudanov, V. A. Nasluzov, K. M. Neyman, N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 975 (1997)
- [74] Z. Yang, R. Wu, Q. Zhang, D. W. Goodman, *Phys. Rev. B* **65** 155407 (2002)
- [75] V. A. Nasluzov, V. V. Rivanenkov, A. B. Gordienko, K. M. Neyman, U. Birkenheuer, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **115**, 8157 (2001)
- [76] K. M. Neyman, C. Inntam, V. A. Nasluzov, R. Kosarev, N. Rösch, *Appl. Phys. A* **78**, 823 (2004)
- [77] G. Barcaro, A. Fortunelli, *J. Phys. Chem. B* **110**, 21021 (2006)
- [78] R. A. Kendall, E. Aprà, D. E. Bernholdt, E. J. Bylaska, M., Dupuis, G. I. Fann, R. J. Harrison, J. Ju, J. A. Nichols, J. Nieplocha, T., P. Straatsma, T. L. Windus, A. T. Wong, *Comp. Phys. Comm.* **128**, 260 (2000)
- [79] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992)
- [80] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5289 (1994)
- [81] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **77**, 123 (1990)
- [82] the double- $\zeta$  basis is formed by two  $s$  functions with exponents  $\alpha_s = 0.32$  and  $\alpha_s = 0.12$ , and a

$p$  function, contraction of two gaussians with exponents of  $\alpha_p = 0.18$  and  $\alpha_p = 0.05$ ; for the triple- $\zeta$  basis we added an  $s$  function with  $\alpha_s = 0.025$ , we split the two contracted  $p$  functions and added a  $d$  function with exponent of  $\alpha_d = 0.08$ .

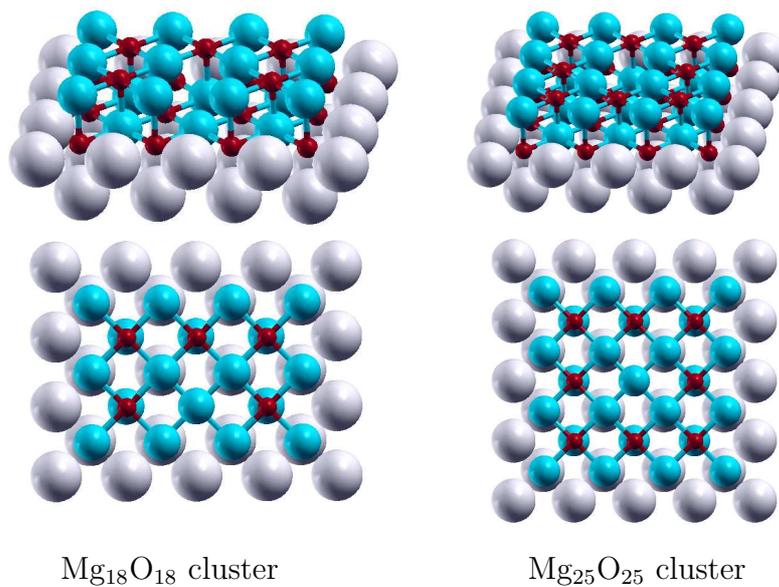
- [83] F. Weigend, M. Haser, H. Patzel, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. **294**, 143 (1998)
- [84] C. Elsässer, M. Fähnle, C. T. Chan, K. M. Ho, Phys. Rev. B **49**, 13975 (1994); R. W. Warren, B. I. Dunlap, Chem. Phys. Lett. **262**, 384 (1996)
- [85] S. Baroni, A. Del Corso, S. de Gironcoli, P. Giannozzi: <http://www.pwscf.org>
- [86] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [87] Y. F. Zhukovskii, E. A. Kotomin, D. Fuchs, S. Dorfman, Superlattices Microstruct. **36**, 63 (2004)
- [88] C. W. Bauschlicher, S. R. Langhoff, H. Partridge, J. Chem. Phys. **93**, 8133 (1990)
- [89] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R. E. Silverans, P. Lievens, New J. Phys. **5**, 46 (2003)
- [90] I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner, Phys. Rev. A **65** 053203 (2002)
- [91] F. Baletto, R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005)
- [92] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. **84**, 5544 (2000)
- [93] W. Ekardt, Phys. Rev. B **29**, 1558 (1984)
- [94] D. E. Beck, Solid State Commun. **49**, 381 (1984)
- [95] R. Ferrando, A. Fortunelli, G. Rossi, Phys. Rev. B **72**, 085449 (2005)
- [96] L. J. Xu, G. Henkelman, C. T. Campbell, H. Jonsson, Surf. Sci. **600**, 1351 (2006)

**Table 1.** The values of the various energy quantities defined in the text are reported for the lowest-energy structures and saddle points of  $\text{Ag}_N$  ( $N=1-10$ ) clusters. The notation used refers to the nomenclature defined in Figures 3-6.

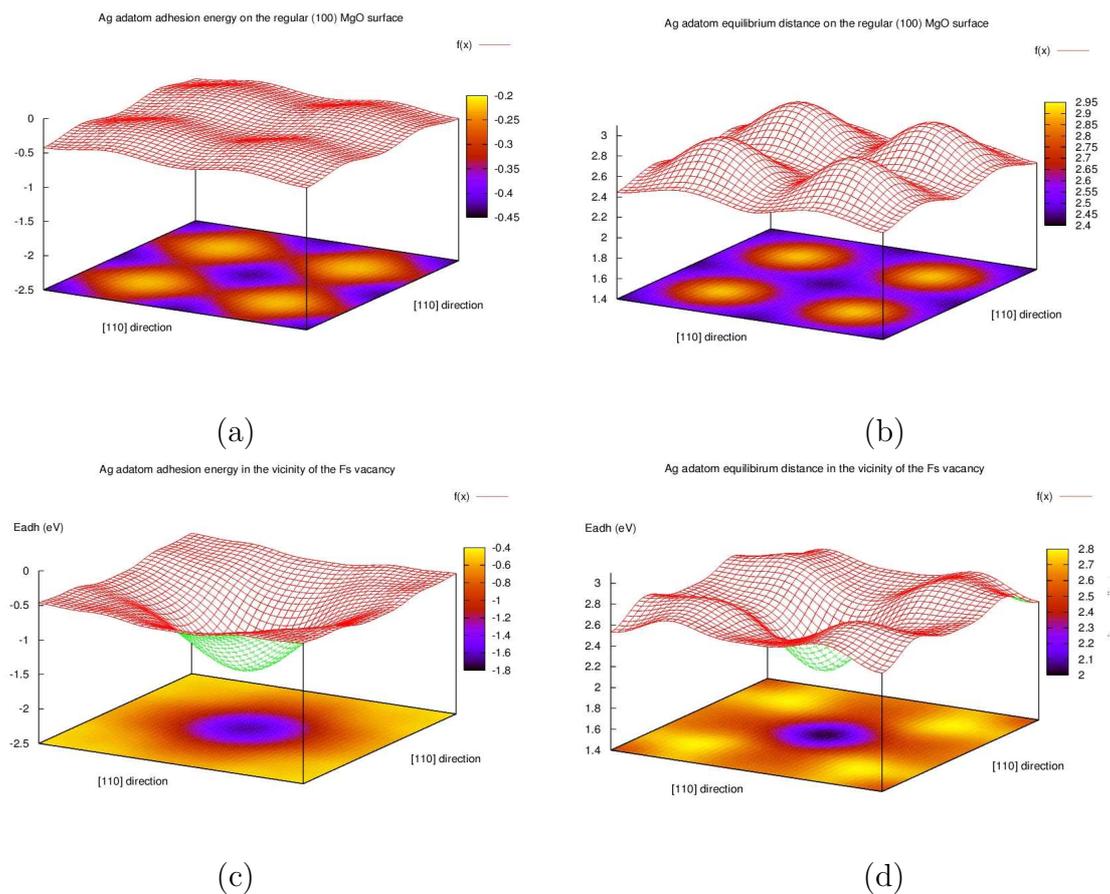
Cluster	Conf.	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)	Spin
Ag <sub>1</sub>		1.64	-	-	1.64	$\frac{1}{2}$
Ag <sub>2</sub>	(a)	1.79	1.72	0.01	3.51	0
Ag <sub>3</sub>	(b1)	2.23	2.57	0.03	4.80	$\frac{1}{2}$
	(b2)	2.18	2.59	0.01	4.77	$\frac{1}{2}$
	(b3)	2.15	2.60	0.00	4.75	$\frac{1}{2}$
Ag <sub>4</sub>	(c1)	2.46	4.55	0.02	7.01	0
	(c2)	2.48	4.52	0.05	7.00	0
	(c3)	2.43	4.55	0.02	6.98	0
Ag <sub>6</sub>	(d1)	2.74	7.95	0.55	10.70	0
	(d2)	2.80	7.88	0.62	10.68	0
	(d3)	2.82	7.91	0.59	10.73	0
	(d4)	2.83	7.81	0.69	10.64	0
	(d5)	2.66	7.85	0.65	10.51	0
	(d6)	2.34	8.31	0.19	10.65	0
	(d7)	1.88	8.38	0.12	10.26	0
Ag <sub>8</sub>	(e1)	2.02	12.29	0.06	14.31	0
	(e2)	2.19	12.09	0.25	14.28	0
	(e3)	2.14	12.13	0.22	14.27	0
	(e4)	2.03	11.99	0.35	14.02	0
	(e5)	2.07	12.21	0.14	14.28	0
	(e6)	2.30	11.53	0.82	13.83	0
Ag <sub>10</sub>	(f1)	2.43	15.60	0.05	18.03	0
	(f2)	2.61	15.57	0.08	18.18	0
	(f3)	2.24	15.07	0.58	17.31	0
	(f4)	2.52	15.37	0.29	17.89	0
	(f5)	2.56	15.44	0.21	18.00	0
	(f6)	2.82	15.47	0.18	18.29	0

**Table 2.** Energy differences related to the fragmentation process of a bigger cluster in two smaller units, one still anchored to the defect and the other one absorbed on the regular surface.

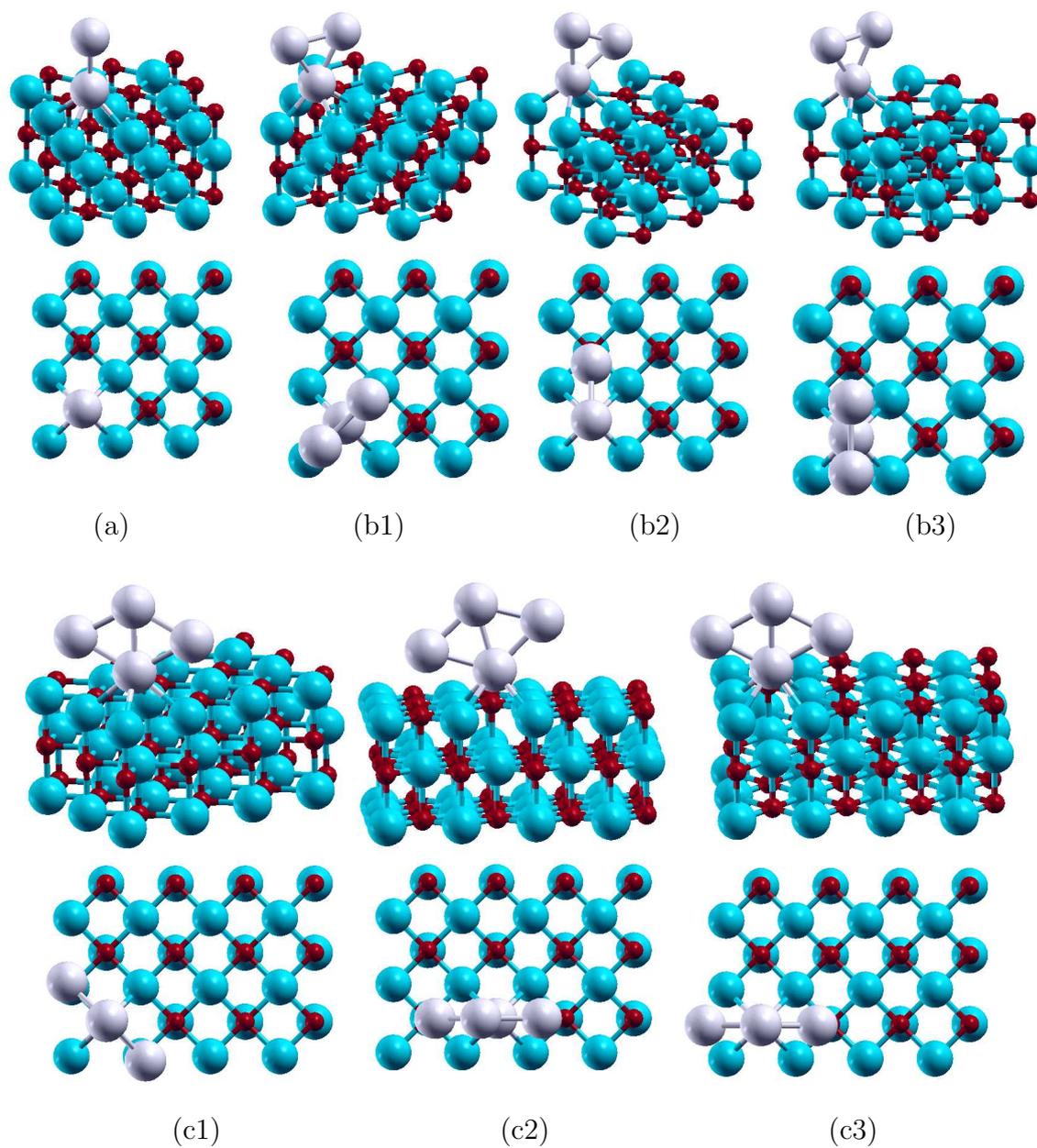
N	$E_{bnd}(F_s)$ (eV)	$E_{bnd}(\text{reg})$ (eV)	$E_{b1}(\text{Ag}_n)$ Ag <sub>1</sub> /F <sub>s</sub>	$E_{b2}(\text{Ag}_n)$ Ag <sub>2</sub> /F <sub>s</sub>	$E_{b3}(\text{Ag}_n)$ Ag <sub>3</sub> /F <sub>s</sub>	$E_{b4}(\text{Ag}_n)$ Ag <sub>4</sub> /F <sub>s</sub>	$E_{b6}(\text{Ag}_n)$ Ag <sub>6</sub> /F <sub>s</sub>	$E_{b8}(\text{Ag}_n)$ Ag <sub>8</sub> /F <sub>s</sub>
1	1.64	0.42	-	-	-	-	-	-
2	3.51	2.39	1.45	-	-	-	-	-
3	4.80	3.51	<b>0.77</b>	0.87	-	-	-	-
4	7.01	5.56	1.86	<b>1.11</b>	1.79	-	-	-
6	10.74	-	-	1.67	2.43	<b>1.34</b>	-	-
8	14.31	-	-	-	-	1.74	<b>1.18</b>	-
10	18.29	-	-	-	-	-	1.99	<b>1.59</b>



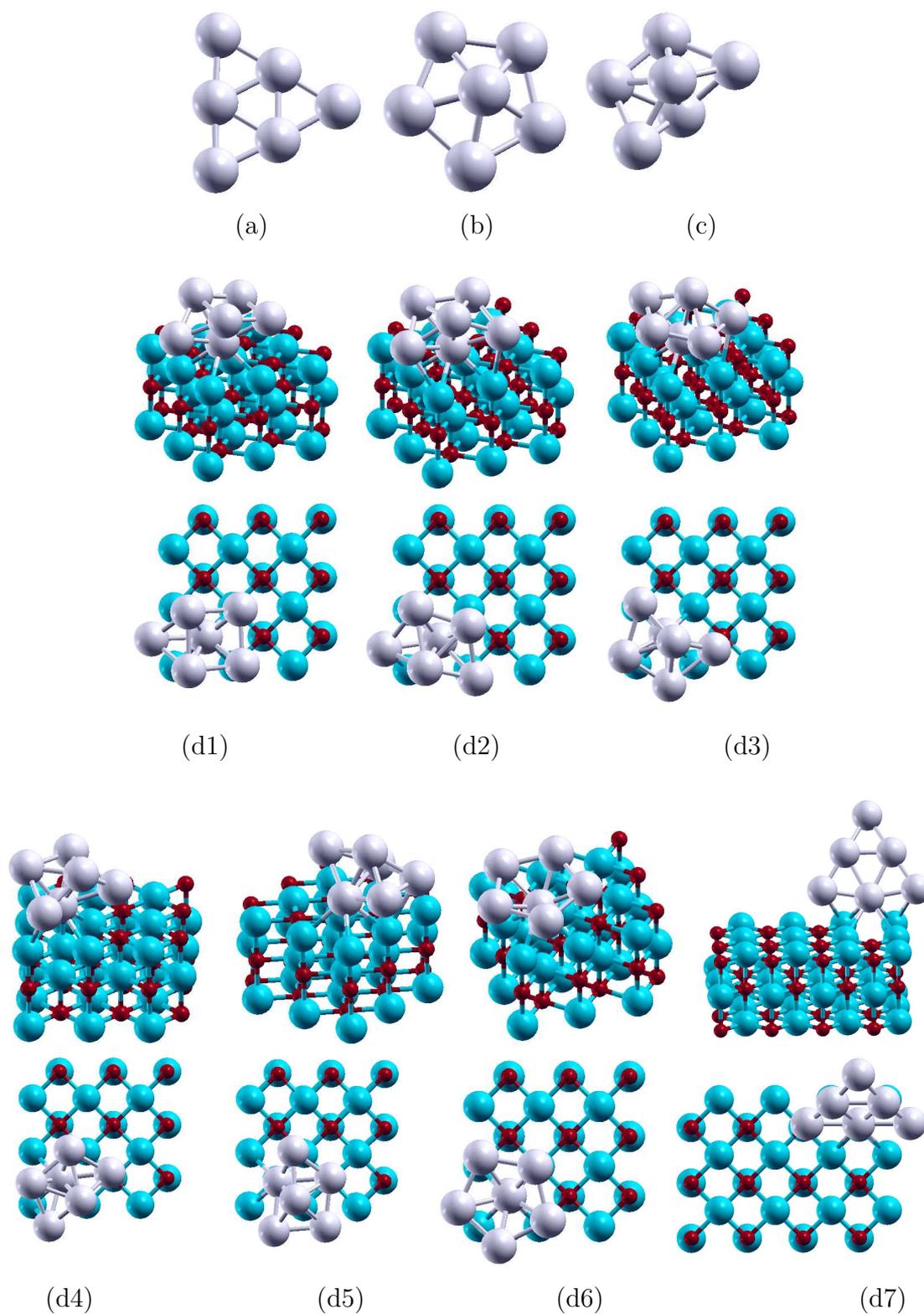
**Figure 1.** The systems used to model the  $F_s$ -defected MgO(100) surface in the cluster approach; in red oxygen atoms are displayed; in blue magnesium and in grey the positive charge sites on which a repulsive pseudopotential is added



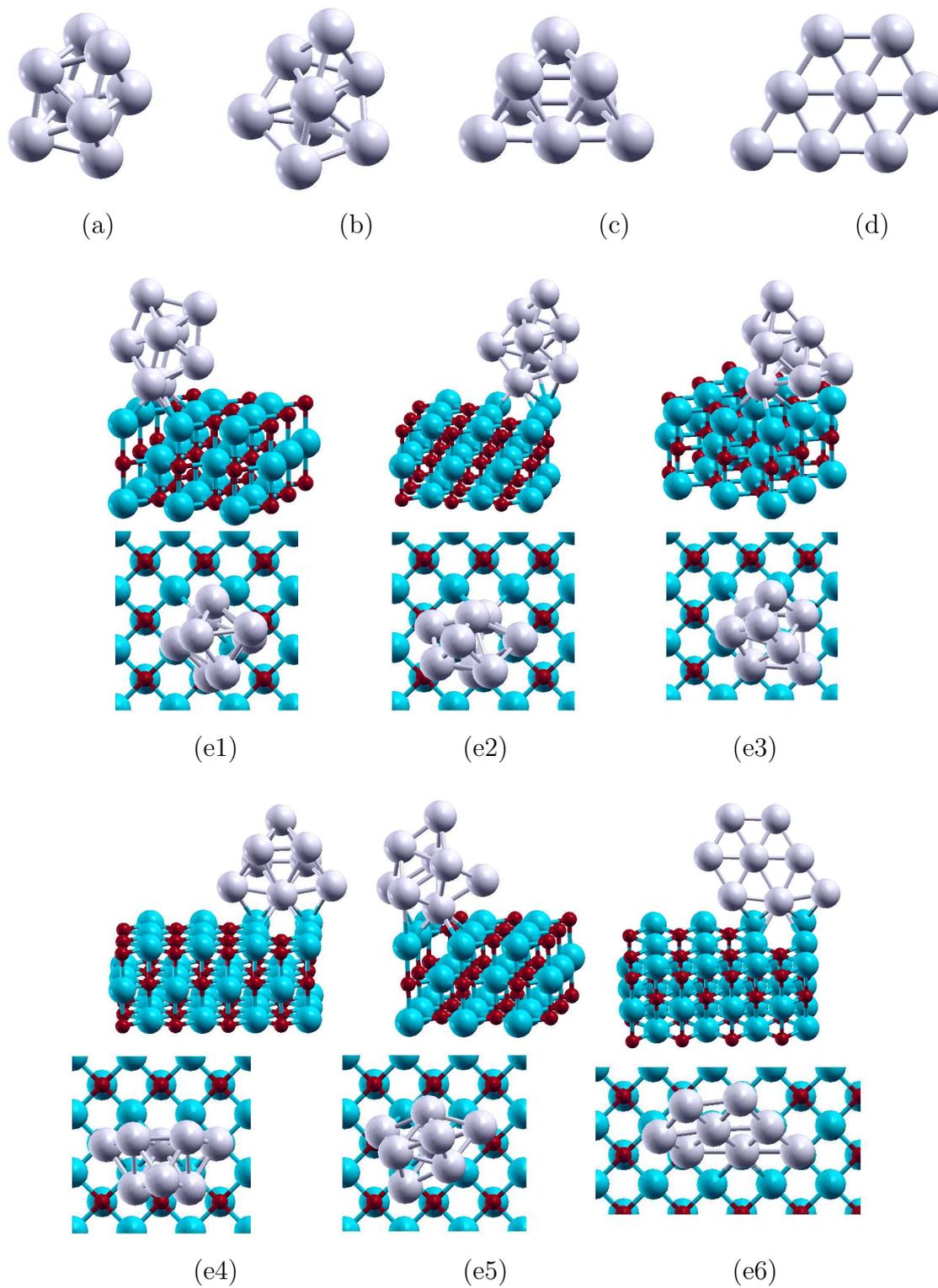
**Figure 2.** Topographic landscape of the absorption of an Ag atom on the MgO(100) surface: the adhesion energy (a,c) and the equilibrium distance from the surface (b,d) are shown for the regular surface and the  $F_s$ -defected surface, respectively



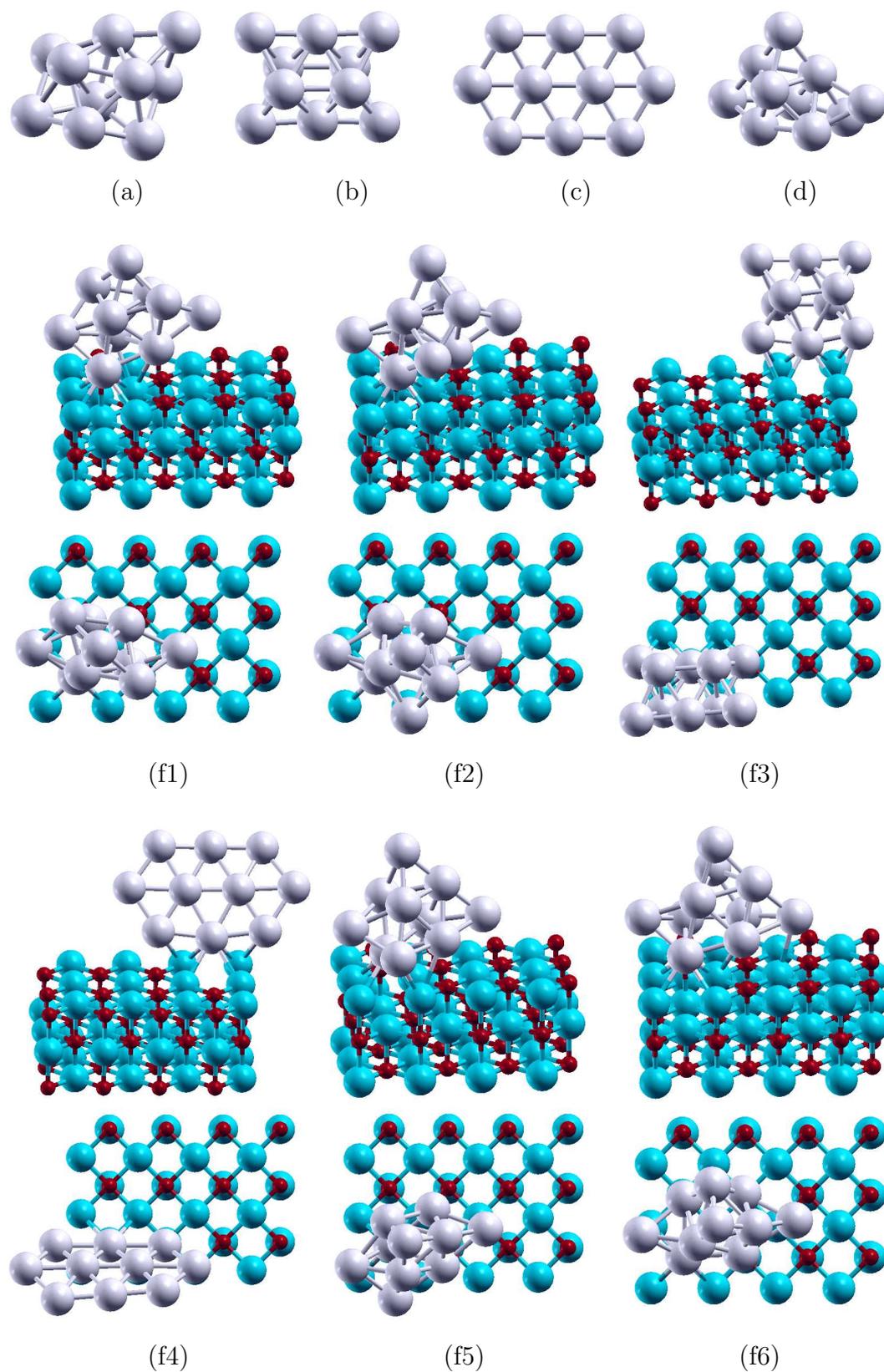
**Figure 3.** Schematic representation of the lowest-energy structures and saddle points of  $Ag_N$  ( $N=2-4$ ) clusters on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface.



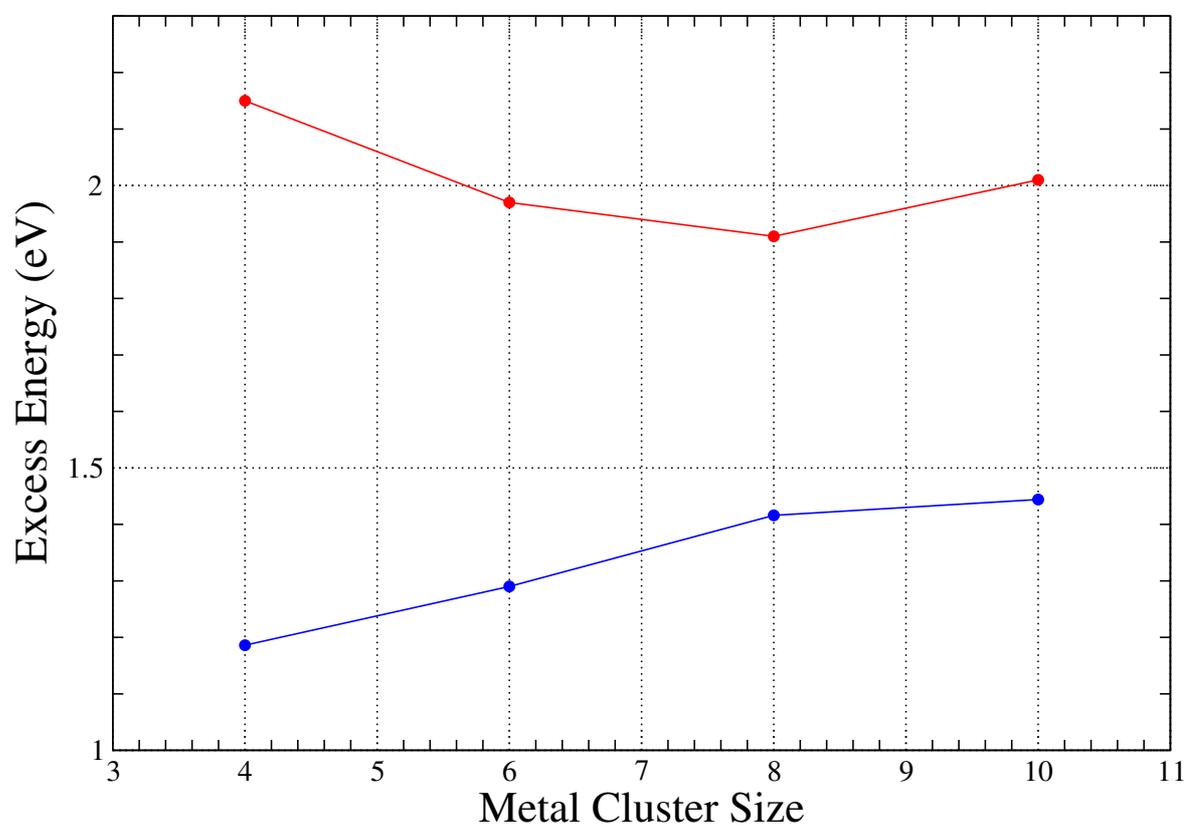
**Figure 4.** Schematic representation of the lowest-energy structures and saddle points of  $\text{Ag}_6$  both in the gas-phase (a-c) and on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface (d1-d7).



**Figure 5.** Schematic representation of the lowest-energy structures and saddle points of Ag<sub>8</sub> both in the gas-phase (a-d) and on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface (e1-e6).

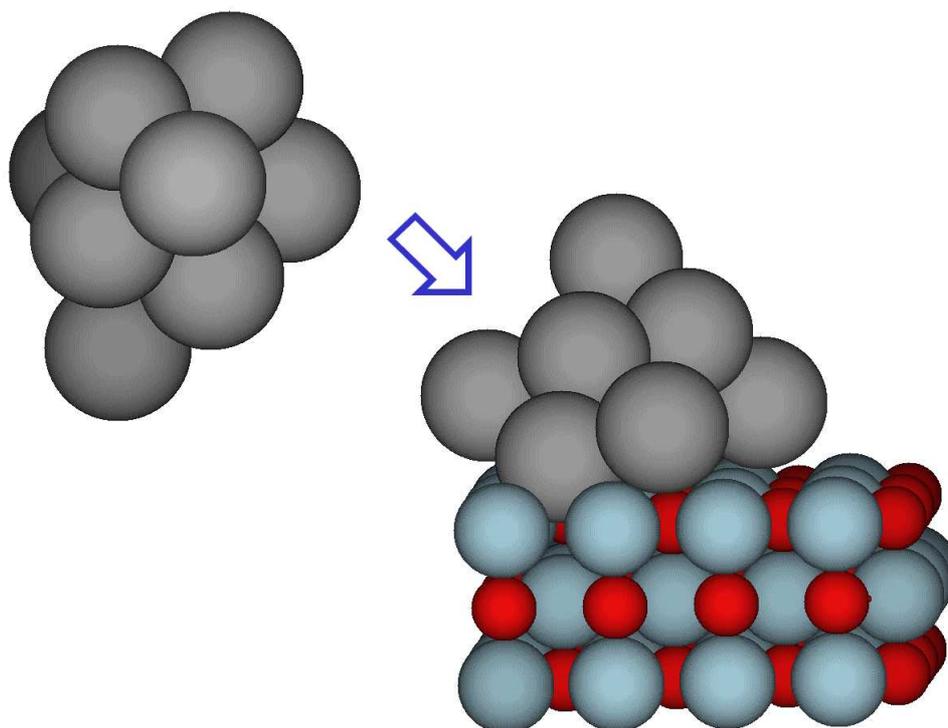


**Figure 6.** Schematic representation of the lowest-energy structures and saddle points of  $Ag_{10}$  both in the gas-phase (a-d) and on the  $F_s$ -defected MgO(100) surface (f1-f6).



**Figure 7.** Excess energy as a function of cluster size for gas-phase structures - red line, and adsorbed structures - blue line.

Information for graphical Table of Contents



**A structural transition** induced by the defect from non-crystalline five-fold symmetric structures to distorted fcc structures is found for Ag clusters absorbed on an oxygen vacancy of an MgO(100) terrace at Ag<sub>10</sub>

# Articolo allegato VIII

## Diffusion of Palladium Clusters on Magnesium Oxide

G. Barcaro,<sup>1</sup> A. Fortunelli,<sup>1</sup> F. Nita,<sup>2,3</sup> and R. Ferrando<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*IPCF/CNR, Via Alfieri 1, Ghezzano, I56010, Italy*

<sup>2</sup>*Dipartimento di Fisica, INFN and IMEM/CNR, Via Dodecaneso 33, Genova, I16146, Italy*

<sup>3</sup>*I. G. Murgulescu Institute of Physical Chemistry of the Romanian Academy,  
202 Splaiul Independentei, 060021 Bucharest - 12, POB 194, Romania*

(Received 19 July 2005; published 6 December 2005)

The diffusion of small palladium clusters on MgO(100) is theoretically investigated. It is found that small clusters can diffuse even faster than isolated adatoms by a variety of mechanisms (some of which are novel), such as dimer rotation, trimer walking, tetramer rolling, and sliding. The consequences of the diffusion of small clusters on the growth of Pd aggregates on MgO(100) are investigated, and it is shown that fast mobility of clusters larger than a single atom is essential to bring the theoretical results into agreement with the outcome of molecular beam epitaxy experiments.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.95.246103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.246103)

PACS numbers: 68.43.Jk, 68.35.Fx, 81.15.Aa

The study of metallic aggregates adsorbed on oxide surfaces is extremely important for technological applications, especially in the field of catalysis [1]. Aggregates are usually obtained by the molecular beam epitaxy technique [2], in which single atoms are deposited with a given flux, and aggregation takes place on the surface. In order to make aggregation possible, the deposited species should be able to diffuse significantly on the surface [3]. In this respect, the determination of diffusion pathways and activation barriers is a crucial step toward understanding the formation processes of the aggregates, and to control their size and shape.

Among metal-on-oxide systems, Pd/MgO(100) is one of the most studied, being probably the most well-known model catalyst system [1]. MgO(100) is a surface of square symmetry, presenting a checkerboard of alternating oxygen and magnesium atoms. Single palladium atoms adsorb on top of oxygen atoms (see Fig. 1) [4], and are more strongly bound to surface defects, such as oxygen vacancies ( $F_s$  centers), MgO divacancies, and steps [5].

Several experiments have been performed on the growth of palladium clusters on MgO(100) [1,6]. These experiments have shown that, at least for sizes above 1.5 nm of diameters (say above  $\sim 100$  atoms), Pd aggregates grow with fcc structure and pseudomorphically with the substrate, presenting (100) facets on their top. This clear epitaxial relation with the substrate indicates a quite strong adhesion between Pd clusters and MgO, so that the interpretation of nucleation experiments usually assumes that only palladium monomers diffuse, while clusters are immobile [7]. It has also been found that the nucleation of aggregates takes place only at surface defects down to low temperatures [1,7]. This implies a substantial mobility of palladium, to reach the defect sites. Despite the huge amount of experiments and calculations on the Pd/MgO(100) system, very little is known about the mobility of Pd on this surface.

In this Letter we address the problem of the diffusion of Pd on MgO(100) and show that the nucleation of Pd aggregates on MgO(100) is indeed controlled by the mobility of small clusters, which can be nonpseudomorphic with the substrate, and can diffuse faster than monomers. We show that small clusters diffuse by several different mechanisms (some of which are novel), ranging from dimer rotation, to trimer walking, and tetramer rolling and sliding.

In order to achieve this result, we set up a computational procedure consisting of several steps. The first step is the molecular-dynamics simulation of diffusion within an atom-atom potential model, whose parameters are fitted to first-principles calculations [8], to identify possible cluster structures and diffusion pathways. The results of this first step are the starting point of first-principles [density-

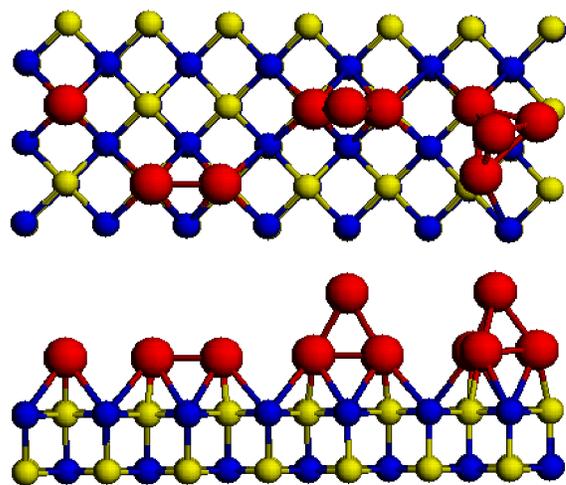


FIG. 1 (color online). Top and side view of the best structures of Pd clusters up to the tetramer. The light (yellow online) and dark (blue online) atoms on the surface are oxygens and magnesiums, respectively.

functional (DF)] calculations, which allow us to select the best cluster structures for each nuclearity and to calculate the activation barriers of the diffusion mechanisms. Once the diffusion mechanisms are determined together with their barriers, a kinetic Monte Carlo simulation [9] of island nucleation is performed, and its results are compared to the experimental data obtained by Haas *et al.* [7].

First-principle calculations to explore the potential energy surface of the system were performed at the DF level employing the PWSCF (Plane-Wave Self-Consistent Field) computational code [10], using ultrasoft pseudopotentials to describe the interaction between the outer shell electrons with the inner shell electrons and the nucleus. The PW91 exchange-correlation functional [11], which is a gradient-corrected functional, was employed. The kinetic energy cutoff for the selection of the plane-wave basis set was fixed at 40 Ry for all the calculations. Apart from local energy minimizations to determine the best possible structures and lowest-energy isomers of the Pd clusters adsorbed on the oxide surface, Nudged Elastic Band (NEB) [12] calculations were performed in order to determine the diffusion barriers. This method searches for the minimum-energy path between two local minima by creating a fixed number of intermediate configurations (images) which are linked to each other by elastic springs. The image highest in energy does not feel the spring forces along the band; instead, the true force at this image along the tangent is inverted. In this way, the image tries to maximize its energy along the band and so, when this image converges, it is at the exact saddle point [12].

Let us now discuss the diffusion pathway of monomers and small clusters. The only possible diffusion mechanism for monomers is hopping between neighboring oxygen sites, via the saddle point located at the bridge position. According to our calculations, the energy barrier for monomer hopping is of 0.39 eV [8].

The determination of the possible diffusion pathways for dimers is more complicated. The lowest-energy configuration turns out to be horizontal, with the dimer atoms placed above two nearest-neighbor oxygens (see Fig. 1), in agreement with Ref. [13]. The Pd-Pd distance is however contracted with respect to the distance between oxygens, down to 2.83 Å, and the spin state is a singlet. The vertical dimer configuration turns out to be much higher in energy, being 0.83 eV above the absolute minimum. This is at variance with the case of Cu on MgO(100), where the vertical dimer configuration was found to be the lowest in energy [14,15]. The diffusion of the dimer takes place by a combination of rotational moves, in which one of the atoms is practically at rest in its adsorption site, and the second performs a 90° rotation around a vertical axis passing through the first atom. In this rotational motion, the dimer passes through a first saddle point, then through a local minimum (after a 45° rotation) and a further symmetric saddle. The local minimum and the saddle are 0.28 eV and 0.39 eV higher than the absolute minimum, respectively. Therefore, the activation barrier for dimer diffusion is of 0.39 eV, the same

numerical value of the barrier of monomers. This can be rationalized by considering the unusual weakness of the metal-metal bond in Pd<sub>2</sub> [16], which only slightly decreases its interaction with the oxide surface, at the same time being easily stretched.

The lowest-energy configuration of trimers on MgO(100) is triangular and vertical [17] (see 1) with triplet spin state, as the freestanding trimer. This configuration was found to be the most favorable also for Cu<sub>3</sub> on MgO(100) [14,15]. This is due to a “metal-on-top” effect [15], i.e., an increase in the metal-surface adhesion due to the presence of metal atoms above those directly interacting with the surface, an effect which is dominant in coinage metal clusters, but still appreciable in Pd clusters. This metal-on-top effect is sufficient to stabilize vertical Pd trimers compared to the two best (slightly tilted) horizontal trimers, which are higher in energy by 0.28 and 0.44 eV. Trimers diffuse keeping the vertical orientation by a mechanism which we refer to as *trimer walking*. Trimer walking is analogous to dimer rotation (see Fig. 2), and, in fact, it takes place through a series of 90° rotations around the atoms of the trimer basis. Again, a local minimum and two symmetric saddles are encountered during a 90° rotation, but in this case the local minimum and the saddle are only 0.19 and 0.30 eV higher in energy than the absolute minimum. This corresponds to an activation barrier of 0.30 eV, which is significantly lower than the barrier of monomers and dimers. The fact that the barrier for trimer walking is lower than the barrier for dimer rotation may be justified by noting that the total adhesion energy of the trimer is lower than the adhesion energy of the dimer (1.86 against 2.24 eV), due to the enhancement of metallic bonding in the trimer at the expense of the bonding with the oxide surface. Moreover, Pd<sub>3</sub> shares with coinage metal trimers [15] a *fluxional* character which allows it to select a nonsymmetrical, lower-energy path for diffusion that better takes advantage of the metal-on-top effect.

Trimer walking was found to appear also in *ab initio* molecular-dynamics simulations of Cu<sub>3</sub> diffusion on MgO(100) [14] but only at high temperatures. The activation barrier of the Cu<sub>3</sub> trimer walking was not calculated; however, it was concluded that Cu<sub>3</sub> trimer walking was a much slower diffusion process compared to the diffusion of Cu monomers. The situation for Pd is completely different, since trimer walking is the process with the lowest-energy barriers among the diffusion processes of monomers and small clusters (see Table I).

Several *ab initio* calculations indicate that gas-phase Pd tetramers assume a tetrahedral shape [16]. When adsorbed on the MgO(100) surface, this tetrahedral arrangement is preserved. As shown in Ref. [13], the square Pd<sub>4</sub> cluster, with the Pd atoms sitting above four oxygens, is higher in energy than the Pd<sub>4</sub> tetrahedron positioned as in Fig. 2(f). The lowest-energy configuration is, however, the (non-pseudomorphic) one reported in Figs. 1 and 2(d) [17], followed by the configuration in Fig. 2(e), while that in Fig. 2(f) is not a local minimum but a saddle point.

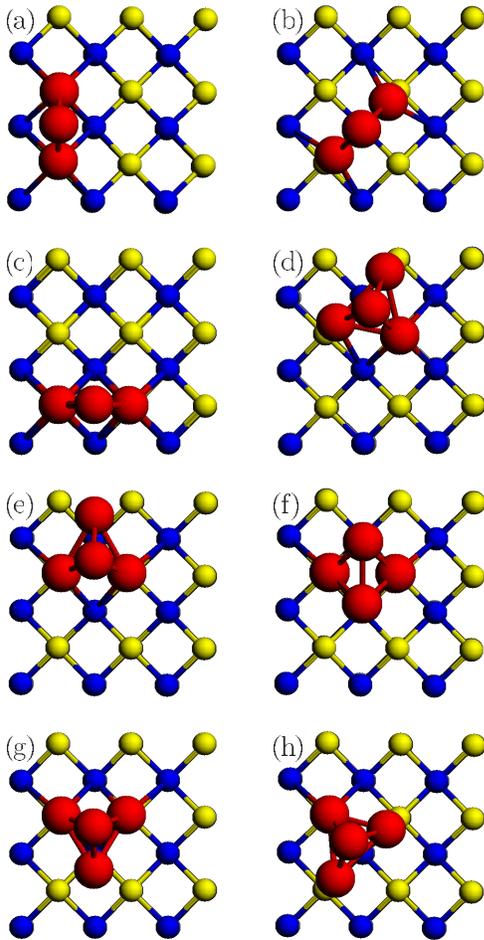


FIG. 2 (color online). Schematic representation of the trimer walking [(a)  $\rightarrow$  (c)] and of tetramer rolling [(d)  $\rightarrow$  (h)]. Trimer walking is composed by successive  $90^\circ$  rotations and is thus completely analogous to dimer rotation. From the absolute energy minimum (a), the trimer rotates by  $45^\circ$  degrees to the local minimum (b) passing through a saddle point which is roughly half way between (a) and (b). Another  $45^\circ$  rotation leads to the new absolute minimum (c). Tetramer rolling takes place through a series of consecutive rotations. The move (d)  $\rightarrow$  (e) is close to a small-angle rotation around a vertical axis; the move (e)  $\rightarrow$  (f)  $\rightarrow$  (g) is a rotation around a horizontal axis; the move (g)  $\rightarrow$  (h) is the reverse of (a)  $\rightarrow$  (b).

Configurations in Figs. 2(d)–2(f) are triplet spin states.  $\text{Pd}_4$  tetrahedra can diffuse by a novel mechanism, which we refer to as *tetramer rolling*. Tetramer rolling is a combination of rotational moves, as shown in the sequence in Figs. 2(d)–2(h). From the absolute minimum in Fig. 2(d), a small-angle rotation around a vertical axis (with some additional bond stretching) leads to the local minimum in Fig. 2(e). From this position, a rotation follows around a horizontal axis passing through the two Pd atoms which are positioned above the oxygens. This rotation leads to the saddle in Fig. 2(f) and then to the local minimum in Fig. 2(g), which is of the same kind as Fig. 2(e). Finally, a further small-angle rotation around a vertical axis leads to the new absolute minimum in Fig. 2(h). The activation

TABLE I. Energy barriers for the diffusion processes described in the text.

Process	Energy barrier (eV)
Monomer hopping	0.39
Dimer rotation	0.39
Trimer walking	0.30
Tetramer rolling	0.38
Tetramer sliding	0.45

energy for this sequence is given by the energy difference between Figs. 2(f) and 2(d), and turns out to be 0.38 eV, a value slightly lower than the activation energy of monomers. The metal-on-top effect contributes to stabilizing the saddle point in Fig. 2(f). Tetramers can also diffuse by a sliding motion. The sequence starts from the configuration in Fig. 2(d), then passes through Fig. 2(e), instead of rotating around a horizontal axis as in the rolling mechanism, the tetramer can translate rigidly along a oxygen row to the next cell, arriving at a local minimum and then performing a small-angle rotation to the absolute minimum. Tetramer sliding has a barrier of 0.45 eV and is thus more difficult than rolling.

Our calculations have thus shown that dimers, trimers, and tetramers can diffuse even faster than adatoms. Let us now discuss the consequences of our findings on the interpretation of Pd nucleation experiments on  $\text{MgO}(100)$ . Haas *et al.* [7] deposited Pd atoms with a flux  $F = 0.032$  ML/min for about three minutes to reach a final coverage of 0.1 ML. They repeated the same experiment for a wide range of temperatures, and at each temperature measured the island density by taking atomic force microscope (AFM) images. They found that the island density is constant in the range from 200 to 500 K. This can only be explained if island nucleation is taking place exclusively at surface defects, whose number is temperature independent. Indeed, as mentioned in the introduction, Pd binds much more strongly at defects than at surface sites. However, if nucleation is taking place only at defects down to low temperatures, palladium must be sufficiently mobile to reach the defects.

Let us now show that our diffusion barriers can produce island densities in agreement with the experiment only if the mobility of small clusters is taken into account. We have performed a kinetic Monte Carlo (KMC) simulation in which monomers, dimers, trimers, and tetramers diffuse, while larger clusters are not mobile. In our simulation box, we randomly place defects with the same density of the experiment. When monomers or clusters reach a defect, they stick there. Activation barriers are given in Table I. Since we are interested in simulating the low-temperature range, we assume irreversible aggregation of Pd atoms and neglect the possibility of detaching monomers or aggregates from defect sites. These processes may become important above 500 K in the experimental conditions of Ref. [7]. Prefactors of diffusion processes are calculated

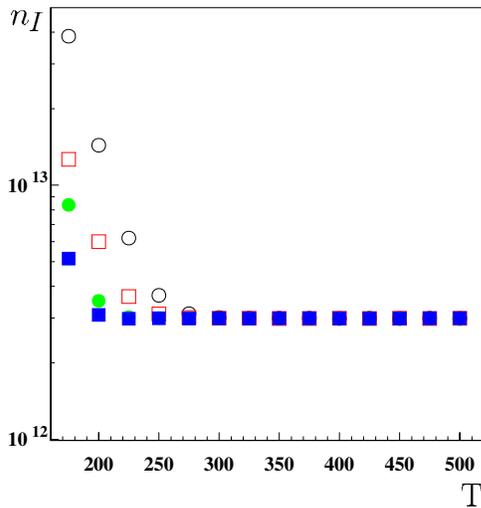


FIG. 3 (color online). Kinetic Monte Carlo results for the island density  $n_I$  (including monomers, in  $\text{cm}^{-2}$ ) as a function of temperature  $T$  (in K). Open circles: only monomers diffuse. Open squares: only monomers diffuse, but a post-deposition time of 3 minutes is allowed. Filled circles: monomers and small clusters diffuse. Filled squares: monomers and small clusters diffuse, and a post-deposition time of 3 minutes is allowed.

by means of molecular-dynamics simulations within the atom-atom model [8], and all fall in the range around  $2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ .

The results of the KMC simulations are given in Fig. 3, where the island density  $n_I$  (which includes monomers) is reported as a function of the temperature  $T$ . If we consider that only monomers are mobile, we obtain a result which is in clear disagreement with the experiment. As already noted by Haas *et al.*, if only monomers move with a barrier of  $\approx 0.4 \text{ eV}$ , the island density begins to deviate from a constant for  $T < 275 \text{ K}$  because of island nucleation at terrace sites and not only at defects. Also if we take into account 3 minutes of post-deposition time (a conservative estimate of the time needed to take the AFM image after stopping deposition) at the growth temperature, the results are still in disagreement with the experiment for  $T \leq 250 \text{ K}$ , with large deviations at 200 K. In fact, if only monomers diffuse, the post-deposition time allows the aggregation of monomers to existing islands, but it has no effect on islands that nucleated outside defects, whose number cannot be reduced. On the contrary, if we allow the diffusion of dimers, trimers, and tetramers, the island density stays almost perfectly constant, and equal to the defect density, in the whole temperature range. Only a slight increase can be seen at 200 K, while the transition from the regime of nucleation at defects to the regime of nucleation at terrace sites is taking place just below 200 K. Experimental results for  $T < 200 \text{ K}$  are not available to verify whether our prediction about the transition temperature is correct. However, we remark that the theoretical determination of the transition temperature should proba-

bly also take into account the mobility of clusters larger than the tetramer. In fact, our molecular-dynamics simulations indicate that also heptamers, octamers, and decamers could diffuse fast, thus contributing to a further decrease of the island density, and therefore to the extension of the range of constant island density to lower temperatures.

In conclusion, we have shown that even for a system such as Pd/MgO(100), which is characterized by a strong tendency to pseudomorphic growth, small clusters can diffuse faster than isolated adatoms, by means of a variety of mechanisms. This has been rationalized by considering that small clusters (a) often grow nonpseudomorphically (also due to a metal-on-top effect), (b) can exhibit a fluxional behavior less likely in larger aggregates, (c) metal-metal bonding competes with surface adhesion thus lowering activation barriers. The diffusion of small clusters has deep consequences on the nucleation of islands, which can thus take place at defects, and not on the flat terraces, down to low temperatures.

Financial support from the Italian CNR for the project “(Supra—) Self—Assemblies of Transition Metal Nanoclusters” within the framework of the ESF EUROCORES SONS and from the European Commission for the project GSOMEN (Contract No. NMP4-CT-2004-001594) is gratefully acknowledged.

- 
- [1] C. R. Henry, Surf. Sci. Rep. **31**, 231 (1998).
  - [2] H. Brune, Surf. Sci. Rep. **31**, 125 (1998).
  - [3] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. C. Ying, Adv. Phys. **51**, 949 (2002).
  - [4] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, and N. Rösch, Surf. Sci. **426**, 123 (1999), and references therein.
  - [5] L. Giordano, C. Di Valentin, J. Goniakowski, and G. Pacchioni, Phys. Rev. Lett. **92**, 096105 (2004).
  - [6] S. Giorgio, C. Chapon, C. R. Henry, and G. Nihoul, Philos. Mag. B **67**, 773 (1993).
  - [7] G. Haas, A. Menck, H. Brune, J. V. Barth, J. A. Venables, and K. Kern, Phys. Rev. B **61**, 11 105 (2000).
  - [8] W. Vervisch, C. Mottet, and J. Goniakowski, Phys. Rev. B **65**, 245411 (2002).
  - [9] M. Kotrla, Comput. Phys. Commun. **97**, 82 (1996).
  - [10] S. Baroni, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, and P. Giannozzi, <http://www.pwscf.org>
  - [11] J. P. Perdew *et al.*, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
  - [12] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, J. Chem. Phys. **113**, 9901 (2000).
  - [13] A. M. Ferrari, C. Xiao, K. M. Neyman, G. Pacchioni, and N. Rösch, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 4655 (1999).
  - [14] V. Musolino, A. Selloni, and R. Car, Phys. Rev. Lett. **83**, 3242 (1999).
  - [15] G. Barcaro, and A. Fortunelli, J. Chem. Theory Comput. **1**, 972 (2005).
  - [16] F. Baletto and R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005) and references therein.
  - [17] L. Giordano and G. Pacchioni, Surf. Sci. **575**, 197 (2005).

# Articolo allegato IX

# Structure and diffusion of small Ag and Au clusters on the regular MgO (100) surface

G Barcaro and A Fortunelli

Molecular Modeling Laboratory, IPCF-CNR, Via G. Moruzzi 1, Pisa, I56124, Italy

E-mail: fortunelli@ipcf.cnr.it

**Abstract.** The lowest energy structures and the diffusion energy barriers of small  $M_N$  ( $N=1-4$ ) Ag and Au clusters absorbed on the regular MgO (100) surface are investigated via density-functional (DF) calculations, using two different xc-functionals (PBE and LDA). In agreement with previous work, it is found that the lowest-energy structures of Ag and Au clusters in this size-range exhibit a strong “metal-on-top” effect, by which the clusters are absorbed atop oxygen ions in a linear (dimer) or planar (trimer and tetramers) configuration perpendicular to the surface. The corresponding diffusion mechanisms range from monomer hopping, to dimer leapfrog ( $Ag_2$ ) or hopping ( $Au_2$ ), trimer walking, tetramer walking ( $Ag_4$ ) or rocking and rolling ( $Au_4$ ), exhibiting interesting differences between Ag and Au. An analysis of the corresponding energy barriers shows that trimers can diffuse at least as fast as monomers, while tetramers and (especially in the case of gold) dimers present somewhat higher barriers, but are anyway expected to be mobile on the surface at the temperatures of MBE experiments. The calculated PBE diffusion energy barriers compare reasonably well with the values extracted from the analysis of recent MBE experimental data, with the LDA approximation predicting slightly higher barriers in the case of gold.

Submitted to: *New J. Phys.*

## 1. Introduction

Metal clusters absorbed on oxide surfaces [1, 2] have been the subject of growing attention in recent years due to their interest in many scientific and technological fields, ranging from catalysis and chemical sensing [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10] to optoelectronic and electrical devices [11, 12, 13, 14], etc. A key issue in this respect is represented by the control of the size and distribution of the clusters, i.e., of the growth process, in its various components: absorption, diffusion, nucleation and sintering. As the field grows mature, the initial emphasis on the energetics of the static processes, such as absorption and nucleation [15, 16, 17, 18, 19], is gradually shifting and extending to more complex dynamical processes, such as diffusion [20, 21] and sintering [22]. In particular, as emphasized in [23], the role of small cluster diffusion in affecting the growth kinetics is not fully understood, and deserves further investigation. In close analogy with the field of the dynamical processes of metal atoms and clusters on metal surfaces [24, 25], the first studies have then been appeared [26, 27, 28, 29] in which the mechanism and kinetics of diffusion of metal adatoms and metal clusters on oxide surfaces were investigated in detail. The main result of these studies [27, 28], as applied to the prototypical Pd/MgO (100) system - probably the most well known metal-on-oxide model catalyst [30] - was that mobility of small clusters is important to understand the growth of Pd islands on MgO (100), and that only by explicitly considering these processes can theoretical predictions and experimental observations be fully reconciled. In this respect, it is therefore interesting to know whether the Pd/MgO (100) system represents an exceptional case, or the overall picture can be extended to other systems. In particular, it is of interest to know how fast dimers and larger clusters can move, and by which mechanisms. In the present work, we address this issues by reporting the results of density-functional (DF) calculations aimed at determining the lowest-energy structures and diffusion energy barriers of small  $M_N$  ( $N=1-4$ ) silver and gold clusters on the regular MgO (100) surface. Gold and silver clusters absorbed on MgO (100) are of interest for their peculiar chemical [3, 5, 6, 7, 31, 32] and optical [11, 12, 13, 14, 33] properties, and have thus been intensively studied in recent years [17, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. Moreover, silver and gold are noble metals, with an electronic configuration of the single atoms ( $d^{10}s^1$ ) different from that of Pd ( $d^{10}s^0$ ), and thus represent interesting examples for testing whether small metal cluster mobility is confirmed in these cases.

The article is organized as follows. In section 2, the computational details are presented. In section 3, the results of the DF calculations are reported, distinguished in terms of nuclearity to help the comparison between silver and gold and with the experimental data [21]. Finally, conclusions are summarized in section 4.

## 2. Computational details

The density-functional (DF) calculations for the determination of the lowest-energy structures are performed using the PWscf (Plane-Wave Self-Consistent Field) computational code [45] employing ultrasoft pseudopotentials. The PBE exchange-correlation functional [46], which is a gradient-corrected functional, is used; in some calculations also the LDA functional [47] is used. The kinetic energy cutoff for the selection of the plane-wave basis set is fixed to 40 Ryd (1 Ryd  $\approx$  13.6 eV) for all the calculations. A (3,3,1)  $k$ -point sampling of the Brillouin zone is chosen, and a Gaussian smearing procedure (with a smearing parameter of 0.002 Ryd) is applied. The geometry optimizations are stopped when maximum force on atoms is less than  $10^{-4}$  a.u. The regular MgO (100) surface is modeled by a three-layer slab (as it is customary [38]), each layer containing 9 Mg and 9 O atoms fixed at the equilibrium lattice positions characterizing the MgO rock-salt structure (with lattice parameter equal to the experimental value of 4.208 Å). The distance between metal atoms in replicated cells is at least 4-6 Å.

The determination of the diffusion barriers is performed by applying the CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) [48, 49] module of the PWSCF package. This method searches for the minimum-energy path between two local minima of the PES (Potential Energy Surface) by creating a fixed number of intermediate configurations (images) which are linked to each other by elastic springs. After a few iterations, the band-tangent component of the force felt by the image highest in energy (the climbing image) is inverted and this image is set free to evolve towards the *true* saddle point along the pathway. In our calculations, five images have been chosen; the first and the last are two local minima singled out from the lowest-energy structures of the metal clusters located by the previous search.

It should be noted that we only evaluate the diffusion energy barriers and not the Arrhenius prefactors. A full evaluation of the kinetic constants for diffusion would in principle imply also an estimate of these entropic factors, for example - applying the transition state theory [50] - by calculating the ratio of the vibrational frequencies of the normal modes at the minima and at the saddle points [28, 29]. However, we chose not to perform the corresponding calculations because: (i) the entropic factors evaluated through the transition state theory using atom-atom potentials [51] were substantially constant for the diffusion processes investigated in the present work; (ii) in the case of Pd, the entropic factors did not qualitatively modify the results, bringing about differences smaller than the intrinsic accuracy of the DFT approach (see later the differences between the LDA and PBE approaches). Along the same lines is the choice of not relaxing the MgO coordinates. First of all, unconstrained DF theory using gradient-corrected (GGA, such as PBE) xc-functionals (at variance with hybrid xc-functionals [52]) makes the MgO system rather soft, whereas by employing a GGA xc-functional and fixing the oxide lattice parameter at the experimental value one partially recovers the hard character of the oxide [53]. Second, we do not expect the relaxation of the oxide

coordinates to qualitatively modify our results, as suggested by the comparison with the case of palladium clusters on MgO (100), both as the lowest-energy structures and the diffusion energy barriers are concerned [27, 28] (note that the Pd/surface interaction is even stronger than that of coinage metals). Indeed, as it will be shown below, the DF/PBE energy barrier for the diffusion of a single Au atom is 0.22 eV from our calculations, in which the MgO surface is kept fixed, and 0.24 eV from the calculations of Ref. [38], obtained with an equivalent computational approach, but in which the oxide coordinates are fully relaxed.

### 3. Results and discussion

Our aim is to locate the lowest-energy local minima of small Ag and Au clusters on the MgO (100) surface and to find the lowest-energy diffusion pathways connecting them. For each local minimum, it is convenient to define four quantities: (i) the adhesion energy ( $E_{adh}$ ), calculated by subtracting the energy of the oxide surface and of the metal cluster, both frozen in their interacting configuration, from the value of the total energy of the system; (ii) the binding energy of the metal cluster ( $E_{met}$ ), calculated by subtracting the energy of the isolated metal atoms from the total energy of the metal cluster in its interacting configuration; (iii) the metal cluster distortion energy ( $E_{dist}$ ), which corresponds to the difference between the energy of the metal cluster in the configuration interacting with the surface, and the energy of the cluster in its lowest-energy gas-phase configuration; and (iv) the total binding energy ( $E_{bnd}$ ), which is the sum of the binding energy of the metal cluster and of the adhesion energy ( $E_{bnd}=E_{adh}+E_{met}$ ).

For each diffusion pathway we report the value of the energy barrier, calculated using the CI-NEB method [49]. The results of Sections 3.1 - 3.4 have been obtained using the PBE xc-functional, those in Section 3.5 using the LDA xc-functional.

To better compare the behavior of silver and gold, the results are distinguished in terms of nuclearity ( $N$ ) for the clusters  $Ag_N$  and  $Au_N$ , with  $N=1-4$ .

#### 3.1. Single atoms

As shown in Refs. [16, 17, 34, 37, 38, 40, 42, 44], for both Ag and Au single atoms, the highest value of the adhesion energy to the regular surface corresponds to the absorption on top of an oxygen ion of the terrace. The preferential absorption on this site is a common feature of all neutral transition metal atoms, and, in the case of Au, it has been experimentally demonstrated [54]. In the case of the coinage metals (Cu, Ag and Au), the interaction is rather weak, less than 1 eV at the PBE level, because of the remarkable repulsion between the diffuse unpaired  $s$  electron of the metal and the charge density of the oxide surface, as discussed in [16, 17, 34, 40, 42]. Within the group, Au is characterized by the strongest adhesion (about 0.9 eV at the DF/PBE level), because the relativistic contraction of the  $s$  orbital brings it to overlap with the  $d$  orbitals of the metal [55]: the resulting  $s-d$  mixing makes that the electronic density of the metal can

be polarized away by the electric field of the surface in the outward direction, and, as a consequence, the metal orbitals are partially depleted and can accept charge density from the oxide surface [16, 17, 34, 38, 40, 42]. The total charge transfer between the Au atom and the MgO surface is however small [54]. On the contrary, Ag is characterized by the weakest interaction (about 0.4 eV) because of the poor hybridization between the  $s$  and  $d$  orbitals (for Ag, the low lying  $d$  orbitals are well separated from the  $s$  orbital). The diffuse character of the valence  $s$  electron is further responsible for the stronger repulsion between the metal electronic cloud and the oxide charge density [34, 39, 42]. The diffusion of the single atom then takes place through a hopping mechanism (see Figure 1) [38, 43]: the metal atom moves from one oxygen site to one of its four first neighbors passing above a hollow site, which represents the saddle point of the movement, in close analogy with the Pd case [27, 28, 56]. The diffusion energy barrier is thus easily determined by evaluating the difference in adhesion energy between the oxygen site and the hollow site. From our calculations, this difference amounts to 0.22 eV in the case of Au and 0.10 eV in the case of Ag, respectively (see Tables 1 and 2, which values compare very well with previous estimates [38, 43]). Thus the weaker adhesion of silver determines also a smaller value of the diffusion barrier. The value for Au is in reasonable agreement with the experimental data: it has been observed, in fact [63], that Au starts being mobile around 100 - 130 K on the regular MgO (100) surface, implying an energy barrier in the range 0.2 - 0.3 eV.

### 3.2. Dimers

At variance with the case of Pd<sub>2</sub> [57], the dimers of silver and gold are absorbed in an upright position perpendicular to the surface atop an oxygen site of the terrace, as already shown in Refs. [35, 37, 38, 42, 44]. This configuration is stabilized by an electrostatic contribution deriving from the increased polarization of the metal electronic density of the dimer in the field of the oxide. In general, it has been noted [36, 37, 38, 39] that the presence of metal atoms *above* those directly interacting with the surface *increases* the adhesion energy (this effect is what we have called “metal-on-top” stabilization mechanism [37]).

The configurations that have been considered for the dimers and the corresponding diffusion pathways are displayed in Figure 2. The energy analysis is reported in Table 1.

In the case of gold, the metal-on-top effect in the ground-state configuration is so strong that the adhesion of the dimer is 1.41 eV, which corresponds to an *increase* of 0.5 eV with respect to the adhesion of the single atom, despite the fact that the atom interacting with the surface is involved in a strong metallic bond, which should *decrease* its availability to interact with the surface, in substantial agreement with previous analysis [35, 38]. The other two configurations that have been considered are: (b) an epitaxial one with two metal atoms absorbed atop two first neighbor oxygens on the surface, previously considered in Ref. [35]; (c) a configuration where the dimer is perpendicular to the

surface but atop the hollow site. In configuration (b), which represents a local minimum, due to the stickiness of the metallic bond the equilibrium distance of the dimer (around 2.5 Å) is only slightly elongated with respect to the gas-phase, and the two metal atoms cannot match very well the two oxygens of the terrace (which are at a distance of about 2.97 Å). In this configuration the metal-on-top effect is completely absent and the adhesion energy (0.56 eV) is decreased by 0.85 eV with respect to the ground-state. In configuration (c), which represents a saddle point, the loss in adhesion energy (0.62 eV) is larger than the difference in adhesion between the oxygen site and the hollow site for the single atom (about 0.2 eV). The decrease in the adhesion is thus mainly due to a decrease of the metal-on-top effect when passing from the oxygen to the hollow site, probably because of the different form of the electric field above the two sites. The hopping mechanism with the dimer passing through the hollow site keeping the axis perpendicular to the surface corresponds exactly to the energy difference between the ground-state and configuration (c), and amounts to 0.62 eV. Another possible diffusion mechanism is a “leapfrog” movement with the dimer passing from the ground-state (a) to configuration (b) and again to the ground-state but atop an oxygen first neighbor of the starting one: the barrier has not been explicitly calculated using the CI-NEB approach, as it is necessarily higher than the energy difference between the ground-state and configuration (b), i.e. 0.87 eV. The leapfrog mechanism has previously been suggested as the lowest-energy diffusion mechanism for the Cu<sub>2</sub> dimer on the regular MgO (100) surface [26]; the dimer hopping mechanism, instead, has not been described before. We can thus conclude that the diffusion of the gold dimer is characterized by a barrier (0.62 eV) higher than the one characterizing the diffusion of the single atom (0.22 eV).

The case of silver is not qualitatively different as far as the static structures are concerned: the ground-state, configuration (a), is stabilized by the metal-on-top effect in the upright position perpendicular to the surface [42, 57]. The gain in adhesion with respect to the single atom is lower than in the case of gold, which implies that silver is characterized not only by a weaker direct interaction, but also by a weaker polarization contribution. This fact determines that configuration (b), the epitaxial one, and (c), the vertical one atop the hollow site, are characterized by a moderate loss of adhesion energy with respect to the ground-state: 0.22 eV and 0.25 eV, respectively (see the detailed analysis in Table 1). The diffusion barrier for the vertical diffusion is equal to the difference between the ground-state and configuration (c), and amounts to 0.25 eV. The diffusion through the leapfrog mechanism, which in this case has been evaluated through the CI-NEB approach, is characterized by a barrier almost identical to the energy difference between the ground-state and configuration (b), i.e. 0.22 eV. As in the case of gold, the barrier for the diffusion of the dimer (0.22 eV) is thus higher than the one for the single atom (0.10 eV).

### 3.3. Trimers

In analogy with the Pd<sub>3</sub> case [58], the trimers of silver and gold are absorbed in an upright position with the cluster plane perpendicular to the surface and two metal atoms interacting with two oxygen ions of the terrace, as already shown in Refs. [35, 37]. The plane of the trimer can be oriented along the [110] direction - configuration (a), see Figure 3 - with the two basal metal atoms atop two first neighbor oxygens, or it can be oriented along the [100] direction - configuration (b) - with the two basal metal atoms pointing toward two oxygen atoms at a distance of 4.21 Å and with a magnesium atom underneath the center of mass of the cluster. Configuration (a) has been considered in previous work [35, 37], finding energy values in reasonable agreement with the present results, whereas - to our knowledge - configuration (b) has so far been neglected. The two configurations can be approximately interconverted through a rotation of 45° around an axis perpendicular to the surface and passing through one of the basal atoms of the cluster. In both the Ag and the Au case, the energy difference between the two configurations is very low: both structures are stabilized by the metal-on-top effect; moreover, the trimer, characterized by a doublet spin state, is a Jahn-Teller system with one electron occupying an anti-bonding orbital and is thus highly fluxional both in the gas-phase and when absorbed on the surface [37]. In the case of gold, configuration (b) results lower in energy than configuration (a) by 0.14 eV. In the case of silver, the two configurations have practically the same energy. An analysis of the energy contributions for the two configurations for both metals is reported in Table 1.

The trimer diffusion can take place through successive transformations of configuration (a) into (b); this is obtained by a rotation of 45° around one of the two basal atoms, see Figure 3. This kind of movement, already found in the case of the cluster Pd<sub>3</sub> [27, 28] on the (100) MgO surface, can be called *trimer walking*, and it takes place with the cluster keeping its plane perpendicular to the surface. The saddle point has been determined for the two metals by applying the CI-NEB method and corresponds to an intermediate angle of rotation between the two minima. The energy barrier amounts respectively to 0.19 eV in the case of Au<sub>3</sub> and 0.12 eV in the case of Ag<sub>3</sub>, respectively. The two values are similar to the values found for the diffusion of the single atoms. In particular, in the case of gold, the barrier of the trimer results slightly lower than that of the monomer (0.19 eV vs. 0.22 eV).

### 3.4. Tetramers

The lowest energy structures and saddle points of the gold and silver tetramers are displayed in Figure 4, while the corresponding energies are reported in Table 1.

The results for the tetramer are partly similar to the results found in the case of the trimer, but with interesting differences. We start the discussion by considering Au<sub>4</sub>. In the two lowest-energy local minima, labeled (a) and (b) in Figure 4, the cluster has the shape of a rhombus (the same shape characterizing the global minimum in the gas-phase) and interacts with the surface through two basal metal atoms. If the cluster

plane is oriented along the [100] direction, we find the global minimum, configuration (b), whereas, if the plane is oriented along the [110] direction, we find a local minimum higher in energy by about 0.15 eV, configuration (a), which has been already considered in previous work [36], finding energy values in reasonable agreement with the present results. These two configurations can be obtained from the configurations (a) and (b) of the trimer by absorbing a fourth atom in a metal-on-top position (not in direct contact with the surface). The ordering between the two configurations is the same as in the case of the trimer, and their energy difference is also very similar (0.15 eV vs. 0.14 eV). The most significant difference with respect to the case of the trimer is that the tetramer undergoes a significant distortion, as can be noted in Figure 4, in passing from the gas-phase to being absorbed on the surface, with distortion energies of 0.16 eV in configuration (a) and 0.32 eV in configuration (b), respectively. This is due to the fact that the tetramer is a closed shell with a reduced fluxional character with respect to the trimer. The loss of metallic energy is compensated in both configurations by the enhanced adhesion to the surface due to the metal-on-top effect. Another local minimum is configuration (c), where the tetramer has the shape of a square and is absorbed on four oxygen ions of the terrace. This configuration is strongly destabilized with respect to the previous ones, because of a significant loss in both metallic energy and adhesion energy. The low value of the adhesion energy of this structure is a further confirmation that the metal-on-top effect accounts for an important contribution to the adhesion: structure (c), with four atoms in direct contact with the surface, has an adhesion energy almost three times smaller than the adhesion of configuration (b), where the cluster is in direct contact with only two oxygen atoms. The last two configurations considered, (d) and (e), are saddle points: they have a  $C_{2v}$  symmetry, and interact with the surface with only one metal atom. They only differ between each other by the orientation of the cluster plane, which is along the [100] direction for configuration (d) and along the [110] direction for configuration (e). They are both characterized by lower values of distortion energies, but also lower values of the adhesion to the surface. Configuration (e) has already been considered in previous work [36, 57].

The results for  $Ag_4$  are qualitatively very similar. As can be noted from the values reported in Table 1, all the configurations - except configuration (c) - are characterized by a value of the total binding energy in a range of about 0.1 eV, because of a compensation between the metallic bond and the adhesion contributions. Also in this case, configurations (a) and (b) are the lowest-energy minima, with configurations (a) being the global minimum and configuration (c) slightly higher in energy. Configurations (d) and (e), instead, are saddle points. It is interesting to note that, for silver, the adhesion energy of configuration (c) is not much smaller than the adhesion of the other configurations and that the main loss is due to the destabilization of the metallic bond. This is again an indication that the metal-on-top effect is weaker in the case of silver with respect to gold and of the same order of magnitude of the direct interaction. The weak global adhesion to the surface is also suggested by the lower values of the distortion energies with respect to the gold tetramer: an appreciable loss of metallic bond is favorable only

when it is compensated by a significant interaction with the surface.

The diffusion of the tetramer can take place through a variety of mechanisms, all of which are novel, as a rhombic configuration adhering through one of its edge is peculiar to silver and gold. One possibility is represented by a movement of “tetramer walking” between configurations (a) and (b), a movement analogous to the trimer walking. The difference with respect to the trimer is that the rotation of  $45^\circ$  can take place either around the vertex at higher coordination or around the vertex at lower coordination: the two movements have different barriers as it is energetically less costly to move the basal atom with lower coordination with respect to the basal atom with higher coordination, because the former loses less “metal-on-top” or metal-bonding stabilization energy. In the case of gold, the values of the two energy barriers are 0.38 eV and 0.60 eV, respectively; in the case of silver 0.10 eV and 0.21 eV. Since a tetramer needs both movements for a real diffusion (a single rotation does not allow the cluster to leave an area of four first neighbor oxygen sites) the real value of the barrier is thus 0.60 eV for gold and 0.21 for silver. Therefore, despite the similarities between the walking mechanisms in the trimers and tetramers, the need to move an atom with higher coordination makes that the diffusion energy barrier for the tetramer is higher than that for the trimer. However, while in the case of silver the tetramer walking mechanism corresponds to the diffusion mechanism with lowest barrier, in the case of gold we have found other processes characterized by lower activation energies. In Figure 5, in fact, we can see how the configuration (b) can move along the [100] direction to another configuration (b) through a rocking mechanism, i.e. passing through the saddle point (1) - barrier of 0.39 eV - or through a rolling mechanism, i.e. passing through the saddle point given by configuration (d) - barrier of 0.44 eV. The rolling movement (to be distinguished from a qualitatively different movement of the Pd<sub>4</sub> tetrahedron [27, 28]) consists in a revolving of the cluster around the most coordinated atom in direct contact with the surface. The combination of these two movements determines a diffusion of the tetramer along the [100] direction; the barrier is given by the higher value between the the two values found: 0.44 eV. Still another possibility is that configuration (b) first rotates into configuration (a) through the first step of the walking mechanism, and that configuration (a) then diffuses through successive rocking/rolling movements along the [110] direction in a way completely analogous to the diffusion of configuration (b) along the [100] direction. Configuration (a) thus flips into another configuration (a) through the saddle point (2) - barrier of 0.27 eV - and rolls into another configuration (a) through the saddle point (e) - barrier of 0.25 eV [59]. The barrier for this mechanism is given by the sum of the energy difference between configuration (a) and (b) - 0.15 eV - and the higher of the two rocking/rolling barriers - 0.27 eV, for a total of 0.42 eV. The rocking/rolling processes in the two directions are thus energetically equivalent and both much favorable with respect to the walking mechanism. These rocking/rolling movements are not competitive in the case of silver because they pass through the saddle points (1) and (2) which are characterized by a remarkable distortion of the metal bonding, a distortion not compensated neither by an enhanced direct adhesion nor by the metal-on-top effect.

Despite the similarities between Ag and Au, we can thus find subtle differences in the diffusion behavior of the two metals.

The results of the energy barriers for the diffusion mechanisms described until now are summarized in Table 2. It can be noted that, for both metals, an odd/even oscillation in the values of the diffusion barriers exists, with the monomers and trimers being more mobile than the dimers and the tetramers. This is due to the doublet spin state and to the consequent fluxional character of the odd nuclearities, which are thus able to rearrange the metal cluster configuration without significant loss of metallic energy, and, simultaneously, optimizing the interaction with the surface. In passing, we note that it can be hypothesized that also bigger clusters are mobile enough on the surface to contribute to the growth process through diffusion processes.

### 3.5. LDA results for gold

In the case of gold, it is known that a change of the xc-functional can sometimes translate into a qualitative change in the theoretical predictions [60, 61, 62]. To increase our confidence about the soundness of our results, we have thus repeated (only for the Au clusters) the static and dynamics analysis discussed above by using the LDA xc-functional instead of the PBE xc-functional. The LDA xc-functional, in fact, it is thought to better describe the gold metallic bond [60, 61, 62]. The analysis of the configurations from monomer to tetramer is reported in Table 3, while the values of the diffusion barriers are reported in Table 4.

A general trend which can be immediately evinced from the results in Table 3 and 4 is that the adhesion energies are increased, in particular the component due to the chemical interaction between the metal atoms and the surface. For the dimer, for example, we see that the energy difference between the ground-state upright configuration and the horizontal configuration is reduced from 0.87 eV (PBE) to 0.74 eV (LDA): Although the metallic bond is strengthened by the use of LDA, in the horizontal configuration the inter-metal distance is elongated with respect to the equilibrium value (by about 0.1 Å), in order to exploit the direct interaction with the two oxygen ions of the terrace. On the other hand, in the upright configuration, the polarization contribution due to the metal-on-top effect is not increased as much as the direct interaction, and the energy difference is thus decreased. At the same time, the vertical configuration atop the hollow site, in which the chemical bond is reduced, is destabilized (from 0.62 eV to 0.75 eV) and is almost isoenergetical with the horizontal configuration. Another indication that the direct interaction is strongly increased by the use of LDA is given by the larger values of the distortion energies: in the ground-state of the tetramer, for example, we have a distortion energy of 1 eV and, at the same time, a remarkable increase in the adhesion energy value. In general, we can conclude that, at the LDA level, in the interplay between metallic bond and metal-surface interaction, the latter prevails, with the additional qualification of an increased importance of the direct “chemical”

interaction with the surface with respect to the polarization (metal-on-top) effect. This also translates into a general increase in the diffusion energy barriers, mainly due to the increased importance of the chemical interaction with the surface, which destabilizes the hollow sites with respect to the epitaxial oxygen sites, and thus typically the saddle points configurations with respect to the ground-states configurations. This increase brings, for example, the energy barrier for the monomer hopping to 0.28 eV, a value which is anyway within the experimentally determined range: 0.2 - 0.3 eV [63]. It thus seems that - contrary to the Cu/MgO(100) case [41] - the DF approach does not overestimate the metal-surface interaction, and thus the diffusion energy barrier, for Au/MgO(100). Further work is needed to clarify this point.

Apart from these considerations, however, the use of LDA does not introduce a qualitative change in the picture drawn in the previous discussion. The values of the diffusion energy barrier are generally larger and we still observe an odd/even oscillation in these values as a function of the nuclearity of the metal cluster.

### 3.6. Comparison with experiment

In a previous study, the diffusion barriers for small clusters of palladium absorbed on the regular (100) MgO surface have been calculated using the same methodology as applied here [27]. From these results, monomer and trimer diffuse with the same mechanism of gold and silver, i.e. monomer hopping and trimer walking, with barriers of 0.39 and 0.30 eV, respectively (also in this case the high-spin state of the trimer and its consequent fluxionality decrease the diffusion barrier with respect to the monomer hopping). The dimer diffuses via a dimer rotation mechanism with barrier 0.39 eV. The tetramer is absorbed on the surface as a tetrahedron [58] and diffuses via a rolling mechanism (different from that described here) with a barrier of 0.38 eV.

The values found for the three metals suggest that the order of mobility on the regular surface is  $\text{Pd} \approx 0.38 \text{ eV} < \text{Au} \approx 0.22 \text{ eV} < \text{Ag} \approx 0.10 \text{ eV}$ , in a corresponding approximate ratio of 3-4 : 2 : 1, following the decreasing strength of the metal-surface interaction. This ordering is in qualitative agreement with “effective energy barriers” derived from recent MBE (Molecular Beam Epitaxy) experiments [21]. In these experiments, the density of the metal islands grown on the regular surface is measured as a function of temperature and interpolated using an Arrhenius law, i.e., an exponential decrease of the density as a function of temperature. The empirical effective energy barriers of the Arrhenius curve determined from these experiments are 0.22/0.16 eV for Pd, 0.12 eV for Au and 0.08 eV for Ag. Even though the interpretation of these energy barriers is not immediate, as several mechanisms can contribute to metal island growth (diffusion, detrapping from defects and Ostwald ripening, etc.), the reasonable agreement between these values and the diffusion energy barriers calculated in the present work leads us to conclude that the experimentally determined values are intimately related to diffusion processes on the surface.

#### 4. Conclusions

The lowest energy structures and the diffusion barriers of small  $M_N$  ( $N=1-4$ ) Ag and Au clusters absorbed on the regular MgO (100) surface are investigated via density-functional (DF) calculations, using the PBE xc-functional for both Ag and Au clusters and the LDA xc-functional for Au clusters only.

For what concerns the lowest-energy structures, in agreement with previous work [26, 36, 37], we find a predominance of planar configurations with the plane of the cluster perpendicular to the surface. This is rationalized in terms of a strong metal-on-top effect, particularly important for coinage metal clusters, due to the weakness of the direct metal-surface interaction and the large polarizability of the valence  $s$  electrons. The structures of the absorbed clusters thus resemble those in the gas-phase (which are also planar in this size range), even though the deformation with respect to the non-symmetric gas-phase structures can sometimes be appreciable in the case of gold.

For what concerns the diffusion mechanisms, we find a variety of possibilities, some of which have been already previously described, such as the monomer hopping (Ag and Au), the dimer leapfrog (Ag<sub>2</sub>, see Cu<sub>2</sub> in reference [26]) and the trimer walking (Au<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>, see Pd<sub>3</sub> in reference [27, 28]); whereas some are novel, such as the dimer hopping (Au<sub>2</sub>), and the tetramer walking (Ag<sub>4</sub>) or the tetramer rocking/rolling (Au<sub>4</sub>). Diffusion being a subtler process than absorption, one finds appreciable differences between silver and gold. An analysis of the corresponding energy barriers also shows that trimers can diffuse at least as fast as monomers, while tetramers and, especially in the case of gold, dimers present somewhat higher barriers. Even though not dramatic, this even-odd alternation might be a general feature of Ag-Au/oxide systems and is anyway sufficiently large to be in principle exploitable in MBE soft-landing experiments at sufficiently low temperature [64, 65]. The main conclusion of the present work is, anyway, that at the temperatures of the MBE experiments [21] small clusters definitely contribute to the metal mobility on the MgO (100) surface, and that the calculated diffusion energy barriers compare reasonably well with the values extracted from the analysis of the MBE experimental data, so that the effective energy barriers derived from this analysis should be essentially correlated with diffusion processes.

Finally, we note that the use of the LDA xc-functional for Au does not qualitatively modify the results, except for a general increase in the adhesion energies and diffusion energy barriers.

#### Acknowledgments

We acknowledge financial support from the Italian CNR for the project “(Supra-) Self-Assemblies of Transition Metal Nanoclusters” within the framework of the ESF EUROCORES SONS, and from the European Community Sixth Framework Project for the STREP Project “Growth and Supra-Organization of Transition and Noble Metal Nanoclusters” (contract no. NMP-CT-2004-001594).

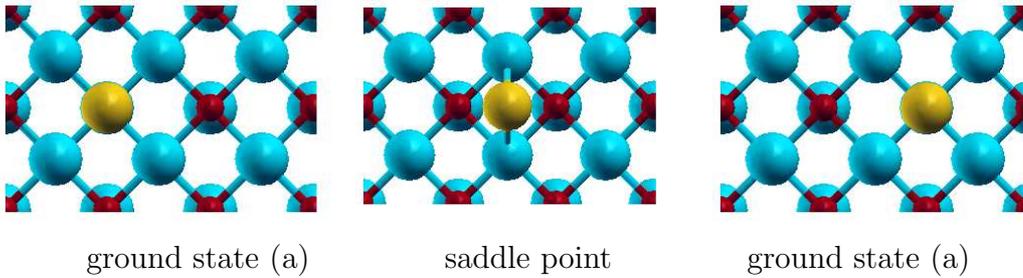
## References

- [1] Henry C R 1998 *Surf. Sci. Rep.* **31** 235
- [2] Freund H J 2002 *Surf. Sci.* **500** 271
- [3] Hutchings G J and Haruta M 2005 *Appl. Catal. A* **291** 2
- [4] Campbell C T 1997 *Surf. Sci. Rep.* **27** 1
- [5] Remediakis N, Lopez N and Norskov J K 2005 *Appl. Catal. A* **291** 13
- [6] Chen M S and Goodman D W 2004 *Science* **306** 252
- [7] Häkkinen H, Abbet S, Sanchez A, Heiz U and Landman U 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 1297
- [8] de Oliveira A L, Wolf A and Schüith 2001 *Catal. Lett.* **73** 157
- [9] Wang R, Hao J, Guo X, Wang X and Liu X 2004 *Studies Sur. Sci. Catal.* **154** 2632
- [10] Lim D C, Lopez-Salido I and Kim Y D 2005 *Sur. Sci.* **598** 96
- [11] Nepijiko S A, Ievlev D N and Schulze W 2003 *Eur. Phys. J. D* **24** 115
- [12] Celep G, Cottancin E, Lermé J, Pellarin M, Arnaud L, Huntzinger J R, Vialle J L, Broyer M, Palpant B, Boisson O and Mélinon P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165409
- [13] Zheng J and Dickson R M 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 13982
- [14] Brongersma M L 2003 *Nat. Mater.* **2** 296
- [15] Moseler M, Häkkinen H and Landman U 2003 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176103
- [16] Yudanov I, Pacchioni G, Neyman K and Rösch N 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 2786
- [17] Matveev A V, Neyman K, Yudanov I and Rösch N 1999 *Surf. Sci.* **426** 123
- [18] Campbell C T and Starr D E 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 9215
- [19] Henry C R 1996 *Mat. Sci. Eng. A - Struct.* **217/218** 239
- [20] Haas G, Menck A, Brune H, Barth J V, Venables J A and Kern K 2000 *Phys. Rev. B* **61** 11105
- [21] Højrup-Hansen K, Ferrero S and Henry C R 2004 *Surf. Sci.* **226** 167
- [22] Revenant C, Renaud G, Lazzari R and Jupille J 2006 *Nucl. Instrum. Meth. B* **246** 112
- [23] Kyuno K, Golzhauser A and Ehrlich G 1998 *Surf. Sci.* **397** 191
- [24] Linderoth T R, Horch S, Petersen L, Helveg S, Lægsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1494
- [25] Montalenti F and Ferrando R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1498
- [26] Musolino V, Selloni A and Car R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3242
- [27] Barcaro G, Fortunelli A, Nita F and Ferrando R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 246103
- [28] Xu L, Henkelman G, Campbell C T and Jónsson H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 146103
- [29] Xu L, Henkelman G, Campbell C T and Jónsson H 2006 *Surf. Sci.* **600** 1351
- [30] Abbet S, Sanchez A, Heiz U, Schneider W D, Ferrari A M, Pacchioni G and Rösch N 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 3453
- [31] Sanchez A, Abbet S, Heiz U, Schneider W D, Häkkinen H, Barnett R N and Landman U 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 9573
- [32] Molina L M and Hammer B 2004 *Phys. Rev. B* **69** 155424
- [33] Walter M and Häkkinen H 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205440
- [34] Neyman K M, Inntam C, Nasluzov V A, Kosarev R, Rösch N 2004 *Appl. Phys. A* **78** 823
- [35] Inntam C, Moskaleva L, Neyman K M, Nasluzov V A, Rösch N 2006 *Appl. Phys. A* **82** 181
- [36] Inntam C, Moskaleva L, Yudanov I V, Neyman K M, Nasluzov V A, Rösch N 2006 *Chem. Phys. Lett.* **417** 515
- [37] Barcaro G and Fortunelli A 2005 *J. Chem. Theory Comput.* **1** 972
- [38] Del Vitto A, Pacchioni G, Delbecq F and Sautet P 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 8040
- [39] Zhukovskii Y F, Kotomin E A, Fucks D and Dorfman S 2004 *Superlattices Microstruct.* **36** 63
- [40] Yang Z, Wu R, Zhang Q, Goodman D W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155407
- [41] Lopez N, Illas F, Rösch N, Pacchioni G 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4873
- [42] Bogicevic A, Jennison D R 2002 *Surf. Sci.* **515** L481
- [43] Ouahab A, Mottet C, Goniakowski J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035421
- [44] Coquet R, Hutchings G J, Taylor S H, Willock D J 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 1978

- [45] Baroni S, Del Corso A, de Gironcoli S and Giannozzi P: <http://www.pwscf.org>
- [46] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [47] Jones R O and Gunnarsson O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 689
- [48] Mills G and Jónsson H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1124
- [49] Henkelman G, Uberuaga B P and Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [50] Eyring H 1935 *J. Chem. Phys.* **3** 107
- [51] Mottet C, Barcaro G and Fortunelli A unpublished results
- [52] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [53] Barcaro G and Fortunelli A 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21021
- [54] Yulikov M, Sterrer M, Heyde M, Rust H-P, Risse T, Freund H-J, Pacchioni G, Scagnelli A *Phys. Rev. Lett.* **96** 146804
- [55] Pyykkö P 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4412
- [56] Vervisch W, Mottet C, Goniakowski J 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245411
- [57] Ferrari A M, Xiao C, Neyman K M, Pacchioni G and Rösch N 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 4655
- [58] Giordano L and Pacchioni G 2005 *Surf. Sci.* **575** 197
- [59] We note that the energy difference between the (a) and (e) configurations obtained in Ref. [36] through a DF/BP86 method using a cluster approach is appreciably larger, probably due to the choice of the xc functional
- [60] Aprà E, Ferrando R and Fortunelli A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 205414
- [61] Fernandez E M, Soler J M, Garzón I L and Balbas L C 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165403
- [62] Bonačić-Koutecký V, Burda J, Mitrič R, Ge M, Zampella G and Fantucci P 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 3120
- [63] Yulikov M, Sterrer M, Risse T, Freund H J, unpublished results (with permission)
- [64] Moseler M, Häkkinen H, Landman U 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176103
- [65] Antonietti J-M, Michalski M, Heiz U, Jones H, Lim K H, Rösch N, Del Vitto A, Pacchioni G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 213402

**Table 1.** The values of the various energy quantities defined in the text are reported for the lowest-energy structures and saddle points for  $\text{Ag}_N$  and  $\text{Au}_N$  ( $N=1-4$ ) clusters, as calculated using the PBE xc-functional. The notation (a)-(e) refers to the configurations reported in Figure 1-4.

Cluster	Conf.	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
Au <sub>1</sub>	oxygen	0.91	-	-	0.91
Au <sub>1</sub>	hollow	0.69	-	-	0.69
Ag <sub>1</sub>	oxygen	0.43	-	-	0.43
Ag <sub>1</sub>	hollow	0.33	-	-	0.33
Au <sub>2</sub>	(a)	1.41	2.33	0.00	3.74
	(b)	0.56	2.31	0.02	2.87
	(c)	0.79	2.33	0.00	3.12
Ag <sub>2</sub>	(a)	0.66	1.73	0.00	2.39
	(b)	0.44	1.73	0.00	2.17
	(c)	0.41	1.73	0.00	2.14
Au <sub>3</sub>	(a)	1.52	3.58	0.01	5.10
	(b)	1.72	3.52	0.07	5.24
Ag <sub>3</sub>	(a)	0.90	2.60	0.01	3.50
	(b)	0.91	2.58	0.03	3.49
Au <sub>4</sub>	(a)	1.86	6.03	0.16	7.89
	(b)	2.18	5.86	0.32	8.04
	(c)	0.85	5.33	0.86	6.18
	(d)	1.44	6.16	0.03	7.60
	(e)	1.46	6.18	0.01	7.64
Ag <sub>4</sub>	(a)	1.00	4.55	0.03	5.55
	(b)	1.11	4.40	0.18	5.51
	(c)	0.87	3.72	0.85	4.60
	(d)	0.92	4.58	0.00	5.50
	(e)	0.89	4.57	0.00	5.46



**Figure 1.** Schematic representation of the monomer hopping diffusion mechanism.

**Table 2.** The values of the energy barriers for the various diffusion mechanisms considered in the text are reported for  $\text{Ag}_N$  and  $\text{Au}_N$  ( $N=1-4$ ) clusters, as calculated using the PBE xc-functional.

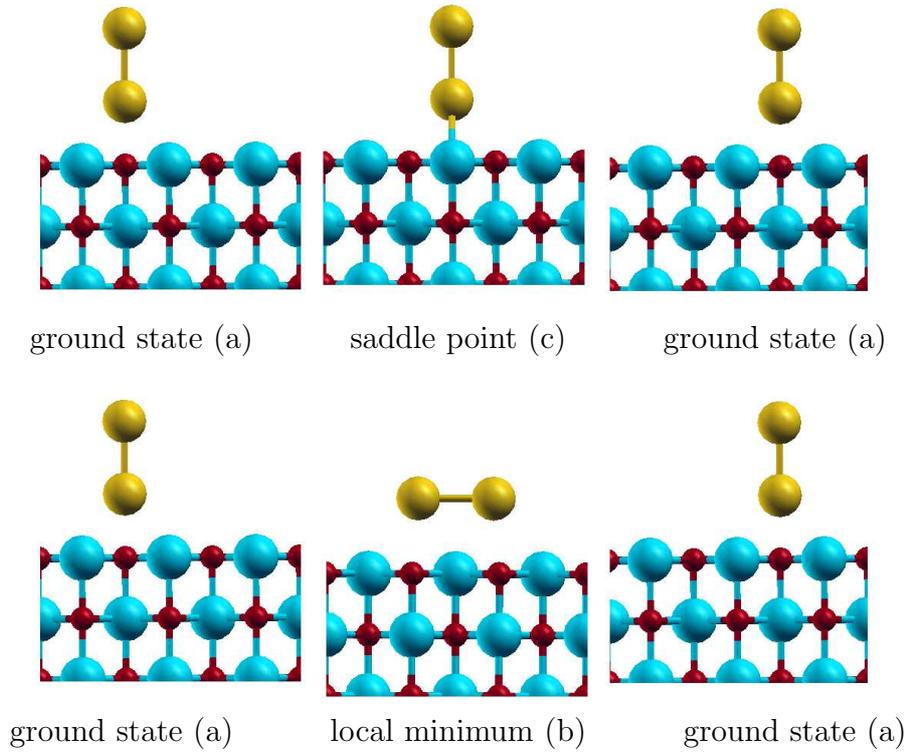
Cluster	Mechanism	Barrier (eV)
$\text{Au}_1$	Monomer Hopping	0.22
$\text{Au}_2$	Dimer Hopping	0.62
$\text{Au}_2$	Dimer Leapfrog	> 0.87
$\text{Au}_3$	Trimer Walking	0.19
$\text{Au}_4$	Tetramer Walking	0.60
$\text{Au}_4$	Tetramer Rocking/Rolling along [100]	0.44
$\text{Au}_4$	Tetramer Rocking/Rolling along [110]	0.42
$\text{Ag}_1$	Monomer Hopping	0.10
$\text{Ag}_2$	Dimer Hopping	0.25
$\text{Ag}_2$	Dimer Leapfrog	0.22
$\text{Ag}_3$	Trimer Walking	0.12
$\text{Ag}_4$	Tetramer Walking	0.21
$\text{Ag}_4$	Tetramer Rocking/Rolling along [110]	0.58
$\text{Ag}_4$	Tetramer Rocking/Rolling along [100]	0.55

**Table 3.** The values of the various energy quantities defined in the text are reported for the lowest-energy structures and saddle points for  $\text{Au}_N$  ( $N=1-4$ ) clusters, as calculated using the LDA xc-functional; the notation (a)-(e) refers to the configurations reported in Figure 1-4

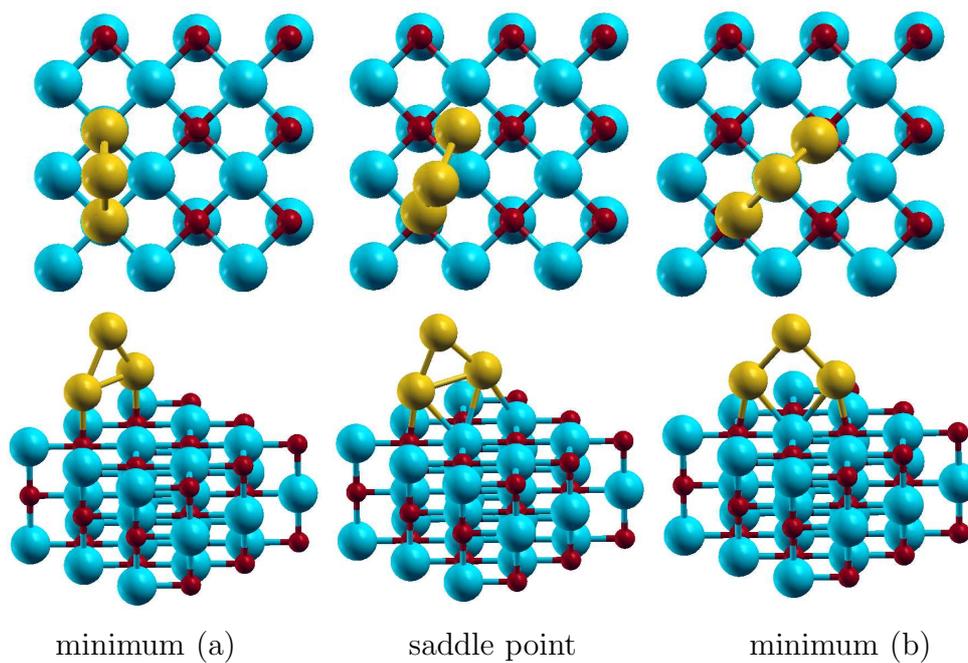
Cluster	Conf.	$E_{adh}$ (eV)	$E_{met}$ (eV)	$E_{dist}$ (eV)	$E_{bnd}$ (eV)
$\text{Au}_1$	oxygen	1.54	-	-	1.54
$\text{Au}_1$	hollow	1.26	-	-	1.26
$\text{Au}_2$	(a)	2.14	2.97	0.00	5.11
	(b)	1.44	2.93	0.04	4.37
	(c)	1.39	2.97	0.00	4.36
$\text{Au}_3$	(a)	2.71	4.87	0.04	7.58
	(b)	2.97	4.73	0.18	7.70
$\text{Au}_4$	(a)	3.11	8.13	0.21	11.24
	(b)	3.51	7.85	1.00	11.36
	(c)	2.23	7.34	1.47	9.57
	(d)	2.32	8.31	0.03	10.63
	(e)	2.36	8.34	0.00	10.70

**Table 4.** The values of the energy barriers for the various diffusion mechanisms considered in the text are reported for  $\text{Au}_N$  ( $N=1-4$ ) clusters, as calculated using the LDA xc-functional.

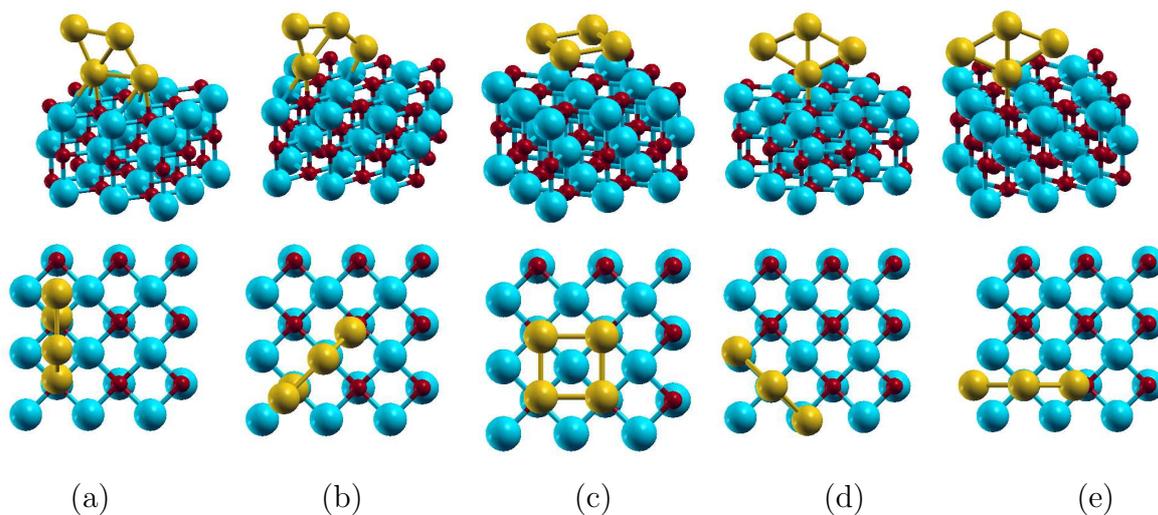
Cluster	Mechanism	Barrier (eV)
$\text{Au}_1$	Monomer Hopping	0.28
$\text{Au}_2$	Dimer Hopping	0.75
$\text{Au}_2$	Dimer Leapfrog	> 0.74
$\text{Au}_3$	Trimer Walking	0.30
$\text{Au}_4$	Tetramer Walking	0.72
$\text{Au}_4$	Tetramer Rocking/Rolling along [100]	0.73
$\text{Au}_4$	Tetramer Rocking/Rolling along [110]	0.66



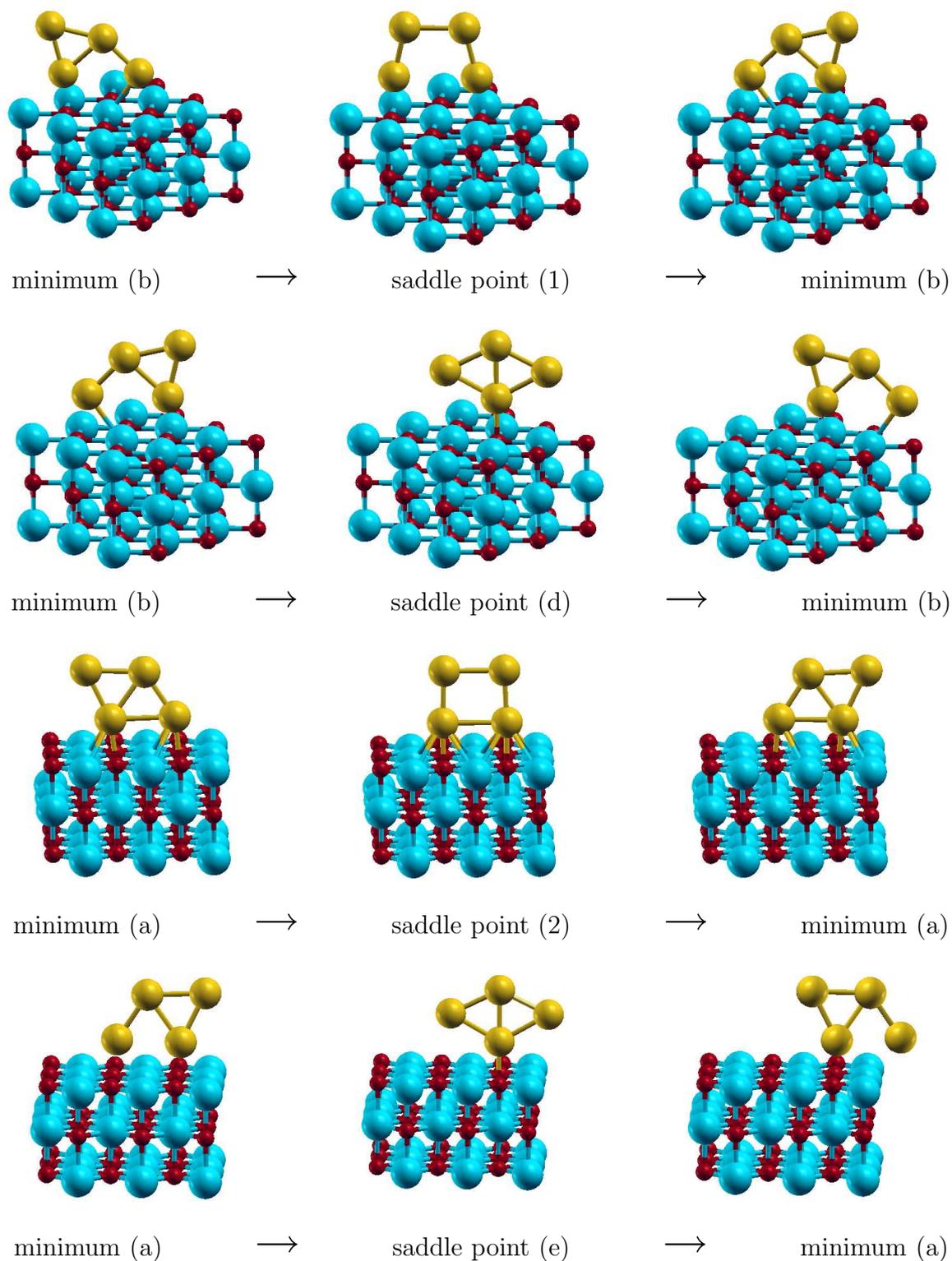
**Figure 2.** Schematic representation of the dimer hopping diffusion mechanism (first row) and of the dimer leapfrog diffusion mechanism (second row).



**Figure 3.** Schematic representation of the trimer walking diffusion mechanism.



**Figure 4.** Schematic representation of the lowest-energy structures (a,b) and saddle points (d,e) of Ag and Au tetramers on the regular MgO (100) surface. Configuration (c) is a local minimum at higher energy.



**Figure 5.** Schematic representation of the rocking/rolling diffusion mechanism along the  $[100]$  direction (first and second row) and along the  $[110]$  direction (third and fourth row).