



## Einfluss der geometrischen und elektronischen Struktur sowie der elementaren Zusammensetzung von Clustern auf chemische Prozesse in der Nanometerskala\*\*

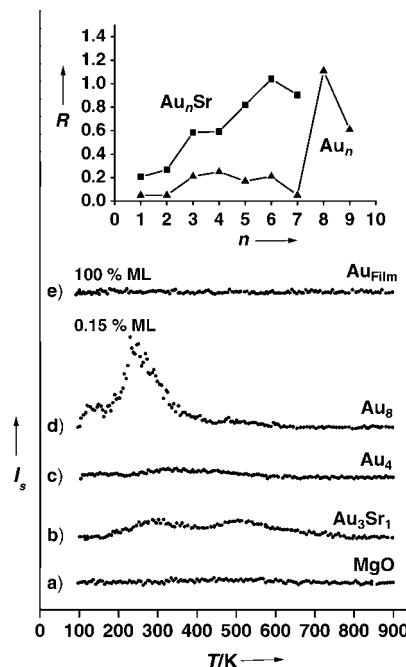
Hannu Häkkinen,\* Stéphane Abbet, Antonio Sanchez,  
Ulrich Heiz\* und Uzi Landman

Metalcluster weisen ausgeprägt größenabhängige physikalische<sup>[1]</sup> und chemische Eigenschaften<sup>[2]</sup> auf, die sich zudem von den Festkörpereigenschaften unterscheiden. Als Festkörper zwar chemisch inert, ist Gold in Form von Nanoteilchen in einer Vielzahl von technologisch relevanten Reaktionen katalytisch aktiv.<sup>[3-6]</sup> Im Unterschied zu größeren Teilchen und Oberflächen<sup>[7-10]</sup> zeigen größenselektierte, aus nur wenigen Atomen bestehende Metallcluster, die an spezifischen Fehlstellen eines Trägermaterials (z.B. Farbzentren einer MgO(100)-Oberfläche) adsorbiert sind, clusterspezifische Eigenschaften. Dieses Verhalten, das auf den reduzierten Abmessungen der einzelnen Cluster beruht, ist für die bemerkenswerten katalytischen Eigenschaften kleiner Goldcluster maßgeblich. Folgende clusterspezifische Eigenschaften sind dabei von Bedeutung: 1) strukturelle dynamische Fluxionalität; diese kann zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergien führen, da Cluster während einer chemischen Reaktion ihre geometrischen Strukturen ändern können (mehrere energetisch nahe liegende isomere Formen); 2) Größenquantisierungseffekte, die sich in einem charakteristischen, diskreten und größenabhängigen Spektrum der elektronischen Clusterzustände und einem clusterabhängigen Ladungstransfer vom Substrat äußern; 3) Einbau von Fremd-

atomen; dadurch können die elektronischen Zustände der Cluster und deren chemische Eigenschaften gezielt verändert werden. Diese „nanokatalytischen“ Faktoren sollen hier anhand experimenteller und theoretischer Untersuchungen illustriert werden und die daraus gewonnenen Konzepte zur gezielten Herstellung und Optimierung von Nanokatalysatoren auf atomarer Skala dienen.

Eine Reihe von Modellkatalysatoren wurde durch Deposition von größenselektierten  $\text{Au}_n$ - und  $\text{Au}_n\text{Sr}$ -Clustern auf gut charakterisierte ultradünnen MgO(100)-Filme erzeugt.<sup>[11]</sup> Die verwendeten Oxidfilme weisen eine kleine Dichte (typischerweise ca.  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ) an Sauerstoffvakanz (Farbzentren, FCs) auf. Diese sind die bevorzugten Bindestätten der Cluster.<sup>[12-14]</sup> Die chemische Reaktivität wurde durch Thermodesorptionsspektroskopie untersucht, und die Resultate zeigen, dass  $\text{Au}_8$  der für die Oxidation von CO ( $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) kleinste aktive Goldcluster ist. Zudem wurde beobachtet, dass  $\text{Au}_4$  durch Einbau eines Sr-Atoms katalytisch aktiviert wird. Die experimentellen Ergebnisse zusammen mit Ab-initio-Rechnungen zeigen, dass die Natur der chemischen Bindung und die Aktivierung von Sauerstoff die maßgeblichen Faktoren für diese überraschenden Effekte sind.

Die gemessenen chemischen Aktivitäten für die Oxidation von CO sind in Abbildung 1 zusammengefasst. Typische TPR-Spektren (TPR = Temperatur-programmierte Reak-



**Abbildung 1.** TPR-Spektren der  $\text{CO}_2$ -Bildung: a) reiner MgO(100)-Film, b)  $\text{Au}_3\text{Sr}/\text{MgO}$ (FC), c)  $\text{Au}_4/\text{MgO}$ (FC), d)  $\text{Au}_8/\text{MgO}$ (FC), e) Mehrschicht-Goldfilm auf MgO(100).  $\text{Au}_4/\text{MgO}$ (FC), der reine MgO-Film sowie der Mehrschicht-Goldfilm sind katalytisch inaktiv. Im Einschub gezeigt ist ein Vergleich der chemischen Reaktivität  $R$  der reinen  $\text{Au}_n$ - und gemischten  $\text{Au}_n\text{Sr}$ -Cluster mit  $1 \leq n \leq 9$ . Die Reaktivität ist durch die Zahl der  $\text{CO}_2$ -Moleküle pro deponiertem Cluster definiert. Die TPR-Spektren wurden nach Versetzen des Modellkatalysators mit  $^{18}\text{O}_2$  und  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  bei 90 K aufgenommen. Nur das Isotopolog  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  konnte nachgewiesen werden, was bedeutet, dass der Sauerstoff des MgO-Substrats nicht an der Reaktion beteiligt ist.  $I_s$  = Ionenstrom.

[\*] Prof. Dr. U. Heiz, Dr. S. Abbet

Abteilung für Oberflächenchemie und Katalyse  
Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 47, 89069 Ulm (Deutschland)  
E-mail: ulrich.heiz@chemie.uni-ulm.de

Dr. H. Häkkinen, Prof. Dr. U. Landman  
School of Physics, Georgia Institute of Technology  
Atlanta, GA 30332-0430 (USA)  
Fax: (+1) 404-894-7747  
E-mail: hannu.hakkinen@physics.gatech.edu

Dr. A. Sanchez  
Credit Suisse  
Paradeplatz 8, 8070 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Die experimentellen Arbeiten wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds sowie die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die theoretischen Arbeiten durch das US Air Force Office of Scientific Research sowie die Academy of Finland unterstützt. Die Computersimulationen wurden am National Energy Research Scientific Computing Center (NERSC), Berkeley, und am Georgia Tech Center for Computational Materials Science ausgeführt. Wir danken J.-F. Jeanneret für die Herstellung der  $\text{AuSr}$ -Proben, B. Yoon für seinen Beitrag an den graphischen Arbeiten sowie W.-D. Schneider für seine Unterstützung zu Beginn dieser Arbeiten.

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

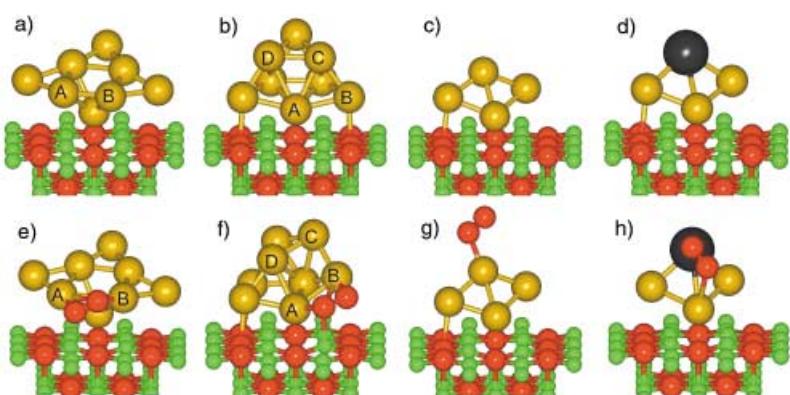
tion) sind für ausgewählte Clustergrößen gezeigt (a–e); die Zahl der erzeugten CO<sub>2</sub>-Moleküle ist für Au<sub>n</sub> und Au<sub>n</sub>Sr mit  $1 \leq n \leq 9$  im Einschub dargestellt. Erstaunlicherweise werden für die aktiven Clustergrößen ( $n \geq 8$  für reine Au<sub>n</sub>- und  $n \geq 3$  für gemischte Au<sub>n</sub>Sr-Cluster) ähnliche TPR-Spektren erhalten, unabhängig davon, ob O<sub>2</sub> oder CO zuerst adsorbiert wird. Dies bedeutet, dass die Cluster nicht durch CO passiviert werden. Die Reproduzierbarkeit der CO<sub>2</sub>-Produktion wurde für mehrere Zyklen überprüft. Diese Resultate zeigen, dass die Modellsysteme bis 450 K thermisch stabil sind und die Cluster bei diesen Temperaturen nicht agglomerieren. Reine MgO(100)-Oberflächen sowie Goldfilme aus mehreren Schichten sind inert, wobei Letzteres den Edelmetallcharakter von festem Gold widerspiegelt.

Die geometrischen Strukturen und die elektronischen Zustände wurden durch Ab-initio-Rechnungen untersucht (siehe Lit. [15] und Hintergrundinformationen). In Abbildung 2 sind die optimierten Geometrien für Au<sub>8</sub> (mit zwei stabilen Isomeren), Au<sub>4</sub> und Au<sub>3</sub>Sr adsorbiert auf MgO(FC) dargestellt. Die Abbildungen 2a–d zeigen die Strukturen vor, die Abbildungen 2e–h nach Adsorption von Sauerstoff. Die relativ starke chemische Bindung der Cluster mit der MgO(FC)-Oberfläche (berechnete Bindungsenergien liegen zwischen 2.65 eV und 4.06 eV) wird durch die Farbzentren signifikant verstärkt (typischerweise um ca. 2 eV). Diese

hohen Bindungsenergien erklären die beobachtete thermische Stabilität der Cluster. Ein weiterer wichtiger Punkt ist der Ladungszustand des adsorbierten Clusters: Unsere Rechnungen zeigen, dass die Wechselwirkung der Cluster mit der Oberfläche einen Ladungstransfer<sup>[6]</sup> von 0.5e, 0.3e und 0.3e für Au<sub>8</sub>, Au<sub>4</sub> bzw. Au<sub>3</sub>Sr auslöst.

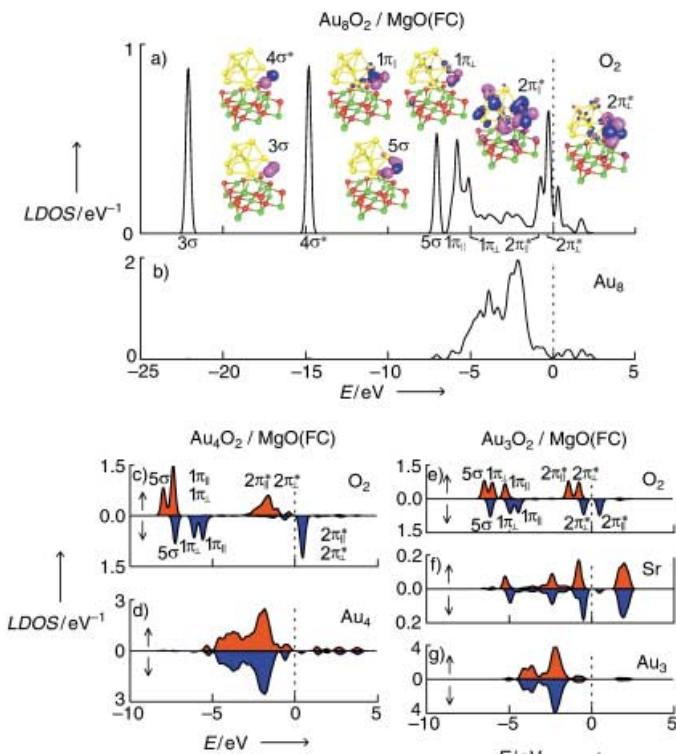
Die Bindung und Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch die Modellkatalysatoren ist der entscheidende Schritt der CO-Oxidation.<sup>[16,17]</sup> Strukturelle, dynamische und elektronische Faktoren, die diesen Prozess beeinflussen, sind deshalb für das Verständnis der großenabhängigen Reaktivität der Au<sub>n</sub>/MgO(FC)- und Au<sub>n</sub>Sr/MgO(FC)-Modellkatalysatoren von entscheidender Bedeutung. In der Tat zeigen Ab-initio-Rechnungen, dass die Bindung und Aktivierung von O<sub>2</sub> durch reine und gemischte Goldcluster stark von der Clustergröße abhängt (siehe unten). Die Energie der CO-Cluster-Bindung, die größer ist als die der O<sub>2</sub>-Bindung, hängt demgegenüber nur schwach von der Clustergröße ab (je nach Bedeckung 0.7–1.0 eV pro CO-Molekül). Aus diesem Grunde konzentrieren wir unsere Diskussion auf die Bindung und Aktivierung von O<sub>2</sub> durch Goldcluster und illustrieren an diesem Reaktionsschritt die oben erwähnten „nanokatalytischen“ Faktoren.

1) Strukturelle dynamische Fluxionalität: Cluster einer bestimmten Größe kommen in mehreren strukturellen Isomeren mit ähnlichen Energien vor und können sich deshalb bei endlicher Temperatur leicht ineinander umwandeln. Diese strukturelle dynamische Fluxionalität kann die chemische Reaktivität der nanokatalytischen Systeme auf zwei Arten beeinflussen:  
a) Bei endlichen Temperaturen befindet sich die Cluster-Komponente eines Nanokatalysators in einer Gleichgewichtsverteilung von koexistierenden strukturellen Isomeren, die unterschiedliche chemische Aktivitäten aufweisen. Dieses clusterspezifische Verhalten soll anhand der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von zwei isomeren Formen von Au<sub>8</sub> illustriert werden. Eines der Isomere hat eine dreidimensionale Struktur (Abbildung 2b) und ist thermodynamisch weniger stabil (0.29 eV) als das andere Isomer mit einer quasi-planaren Struktur (Abbildung 2a). Das dreidimensional aufgebaute Isomer bindet allerdings ein Sauerstoffmolekül fester (0.47 eV gegenüber 0.28 eV). b) Die Struktur eines Clusters kann sich während einer chemischen Reaktion dynamisch so ändern, dass die Reaktion entlang des energiegünstigsten Reaktionsweges verläuft. Ein Beispiel dieser dynamischen Fluxionalität ist in Abbildung 2b und 2f für Au<sub>8</sub> gezeigt. Die Struktur des reaktiveren dreidimensionalen Au<sub>8</sub>-Clusters ändert sich bei der Adsorption von Sauerstoff drastisch. Dabei findet ein Übergang von einer oktaedrischen (Abbildung 2b) zu einer trigonal-prismatischen Struktur (Abbildung 2f) statt. Diese strukturelle Fluxionalität ist für die Reaktivität von Au<sub>8</sub> entscheidend, da ohne diese Umwandlung der Sauerstoff nicht adsorbiert und aktiviert werden kann (in den Rechnungen wurde dazu die Geometrie des Clusters eingefroren).



**Abbildung 2.** Optimierte Strukturen der Modellkatalysatoren: a), b) Au<sub>8</sub>-; c) Au<sub>4</sub>-; d) Au<sub>3</sub>Sr-Cluster, adsorbiert an F-Zentren (FCs) einer MgO(100)-Oberfläche. Für Au<sub>8</sub> sind zwei relevante Isomere dargestellt, deren Energiedifferenz 0.29 eV beträgt. Das stabile Isomer (a) weist eine quasi-planare Geometrie auf, wobei ein Atom an das FC gebunden ist und die restlichen sieben Atome eine Ebene definieren, die leicht von der MgO-Oberfläche gedreht ist. Das energetisch höher liegende Isomer (b) weist eine Doppelschichtstruktur auf; die Schicht in Kontakt mit der Oxidoberfläche besteht aus fünf Atomen, wobei ein Atom stark mit dem F-Zentrum wechselwirkt. Die Adsorptionsenergien dieser Cluster betragen 3.92 eV (a) und 3.45 eV (b). Die adsorbierten Au<sub>4</sub>- und Au<sub>3</sub>Sr-Cluster weisen rhombische Strukturen auf, und die Adsorptionsenergien betragen 4.06 eV bzw. 2.65 eV. Infolge der Adsorption werden die Bindungslängen im Vergleich zu den freien Clustern um durchschnittlich 3% (Au<sub>8</sub>), 3% (Au<sub>4</sub>) und 5% (Au<sub>3</sub>Sr) verkürzt. Die optimierten Geometrien für die Adsorption von O<sub>2</sub> an die Modellkatalysatoren sind in (e–h) dargestellt. Obwohl die Dissoziation von O<sub>2</sub> thermodynamisch möglich ist, wird Sauerstoff wegen der relativ hohen Aktivierungsenergie ( $\approx 1.5$  eV) molekular gebunden. Die entsprechenden O–O-Bindungslängen und Adsorptionsenergien betragen: e) 1.45 Å und 0.28 eV, f) 1.43 Å und 0.47 eV, g) 1.28 Å und 0.18 eV, h) 1.37 Å und 1.94 eV. Ausgewählte Bindungslängen  $d$  [Å] im Cluster: a) A–B 2.62, b) A–B 2.94, A–C, A–D 3.14, e) A–B 3.48, f) A–B 2.90, A–C 4.28, A–D 2.95. Durch die Adsorption von Sauerstoff wird die Struktur des reaktiveren Isomers von Au<sub>8</sub> (b) stark verzerrt; die entsprechenden Bindungslängen sind  $d$ (A–C) und  $d$ (A–D) in (b) und (f). Mg-, O-, Au- und Sr-Atome sind mit grünen, roten, gelben bzw. schwarzen Symbolen dargestellt.

- 2) Größenabhängige elektronische Struktur: Die Analyse der großenabhängigen elektronischen Struktur von  $\text{Au}_n/\text{MgO}(\text{FC})$ -Modellkatalysatoren ist für das Verständnis der stark großenabhängigen Reaktivität wichtig. Anhand der einzelnen Betrachtung der lokalen Zustandsdichte (LDOS) des Sauerstoffs und der Metallcluster kann die Wechselwirkung von Adsorbaten mit den Clustern verstanden werden. Ähnliche Konzepte werden in der Oberflächenchemie erfolgreich angewendet.<sup>[18]</sup> Abbildung 3 a zeigt die lokale Zustandsdichte des an der Peripherie des reaktiveren Isomers von  $\text{Au}_8/\text{MgO}(\text{FC})$  adsorbierten Sauerstoffs (Abbildung 2 f). Alle dominanten Banden des Spektrums (Abbildung 3 a) können eindeutig den Orbitale von molekularem Sauerstoff zugeordnet werden. Es zeigt sich, dass diese Zustände energetisch vollständig mit dem gesamten d-Band der  $\text{Au}_8$ -Cluster im Bereich von  $-7 \text{ eV} \leq E \leq E_F$  überlappen (Abbildung 3 b;  $E_F =$  Fermi-Energie des Systems). Die Bindung von  $\text{O}_2$  mit dem Gold-Oktamer ist deshalb durch eine Hybridisierung der  $5\sigma$ -,  $1\pi_{||}$ - und  $1\pi_{\perp}$ -Zustände von Sauerstoff mit



**Abbildung 3.** Lokale Zustandsdichten der Spin-up- und Spin-down-Elektronenzustände (LDOS) der in den Abbildungen 2 f-h gezeigten Modellkatalysatoren, dargestellt für Sauerstoff (a, c, e) und den Metallcluster (b, d, f, g). Der Gesamtspin beträgt 0 in (a) und (b), 1 in (c) und (d) und  $1/2$  in (e-g); in (a) und (b) sind nur Spin-up-Zustände gezeigt, da diese mit den Spin-down-Zuständen entartet sind. Die dominanten Banden im Sauerstoff-Spektrum wurden gemäß der Notation des freien  $\text{O}_2$ -Moleküls bezeichnet; die zugehörigen Orbitale ähneln dabei den entsprechenden Orbitalen des ungebundenen Sauerstoffs (siehe a). In (a) bezeichnen  $2\pi_{\perp}^*$  und  $2\pi_{||}^*$  eine senkrechte bzw. parallele Orientierung bezüglich der Ebene, die die beiden Sauerstoffatome von  $\text{O}_2$  und das dem Farbzentrums nächstgelegene Goldatom definieren. In (c) und (e) ist die Orientierung bezüglich der Ebene angegeben, die die Atome von  $\text{O}_2$  und das nächstgelegene Goldatom definieren. Die Fermi-Energie liegt bei 0 eV.

dem d-Band des Goldclusters charakterisiert (Abbildung 3 b). Interessanterweise liegen sämtliche  $2\pi^*$ -Spin-Zustände von  $\text{O}_2$  unterhalb der Fermi-Energie. Die resultierende Besetzung führt zur Aktivierung des adsorbierten Sauerstoffmoleküls. Diese Aktivierung wird anhand der längeren O-O-Bindung (1.43 Å in Abbildung 2 f) im Vergleich zu freiem Sauerstoff (1.25 Å) deutlich und ist mit einem Übergang vom Triplett-Zustand des freien  $\text{O}_2$ -Moleküls in einen Peroxo-ähnlichen Zustand des adsorbierten Sauerstoffs mit einem Gesamtspin von null verbunden. Ein völlig anderes Szenario ergibt sich für die Wechselwirkung von  $\text{O}_2$  mit kleineren Clustern. Molekularer Sauerstoff bindet an  $\text{Au}_4/\text{MgO}(\text{FC})$  in einer linearen Konfiguration, wobei ein Sauerstoffatom mit einem einzelnen Goldatom wechselwirkt (Abbildung 2 g). Die Bindung ist relativ schwach (0.18 eV) und die O-O-Bindungslänge gegenüber der des freien Sauerstoffs kaum verändert (1.28 Å). Der adsorbierte Sauerstoff liegt wie das ungebundene  $\text{O}_2$  im Triplett-Zustand vor (siehe Abbildung 3 c). Diese schwache Wechselwirkung wird dem relativ schmalen d-Band des deponierten  $\text{Au}_4$ -Clusters (siehe Abbildung 3 b und 3 d) zugeordnet. Dies führt dazu, dass die Zustände des molekularen Sauerstoffs ( $E < -5 \text{ eV}$ ) nicht mit den elektronischen Zuständen des d-Bandes von  $\text{Au}_4$  (Abbildung 3 d) koppeln können. Zudem liegen die antibindenden  $2\pi_{\perp}^*$ - und  $2\pi_{||}^*$ -Spin-down-Zustände des  $\text{O}_2$  energetisch oberhalb der Fermi-Energie; dies erklärt, dass  $\text{Au}_4$  den Sauerstoff nicht aktivieren kann.

- 3) Einbau von Fremdatomen: Wie anhand der Oxidation von CO an  $\text{Au}_3\text{Sr}/\text{MgO}(\text{FC})$  (Abbildung 1 b) nachgewiesen wurde, kann die katalytische Reaktivität durch den Einbau von Fremdatomen erhöht werden. Die lokalen Zustandsdichten des Sauerstoffmoleküls, des Strontiumatoms und der Goldatome des gemischten Clusters sind in den Abbildungen 3 e-g wiedergegeben. Schon der Einbau eines einzelnen Fremdatoms ändert die Bindung und Aktivierung des Sauerstoffmoleküls im Vergleich zum reinen  $\text{Au}_4$  drastisch.  $\text{O}_2$  bindet dabei hauptsächlich an das Strontiumatom (Abbildung 2 h). Diese chemische Bindung ist mit 1.94 eV entschieden stärker als die Bindung an  $\text{Au}_4$  (0.18 eV für die Konfiguration in Abbildung 2 g) und führt zu einer signifikanten Aktivierung der O-O-Bindung (Bindungslänge 1.37 Å). Die Aktivierung wird durch die Besetzung des  $2\pi_{\perp}^*$ -Spin-down-Zustandes von Sauerstoff ausgelöst (siehe Abbildungen 3 e und 3 c), was zu einem Superoxo-ähnlichen Zustand des Adsorbats führt. Die Bindung von Sauerstoff mit  $\text{Au}_3\text{Sr}/\text{MgO}(\text{FC})$  wird durch Resonanzen der  $1\pi_{||}$ - und  $2\pi_{||}^*$ -Spin-up- und der  $1\pi_{\perp}$ - und  $2\pi_{\perp}^*$ -Spin-down-Zustände des adsorbierten und aktivierte Sauerstoffs mit den Zuständen von Strontium im Energiebereich von 5 bis 6 eV und 0 bis 1 eV unterhalb der Fermi-Energie ausgelöst.

Anhand der hier gezeigten Beispiele konnten einige der physikalischen Schlüsselfaktoren, die die chemische Aktivität deponierter Cluster bestimmen, identifiziert und illustriert werden. Im Speziellen konzentrierten wir uns auf das Adsorptionsverhalten und die Aktivierung von Sauerstoff, den für das Verständnis der großenabhängigen Oxidation von

CO durch deponierte Goldcluster entscheidenden Schritt. Dabei spielen Farbzentren des Magnesiumoxids für die Stabilisierung und Aktivierung des Metallclusters eine wichtige Rolle. Der beobachtete Mechanismus umfasst einen Ladungstransfer vom Substrat zum Cluster. Die strukturelle dynamische Fluxionalität der Modellkatalysatoren (im Speziellen die Eigenschaft der Isomerisierung der Clusterkomponente) ist entscheidend für die Bindung und Aktivierung der Reaktanten und kann bewirken, dass die katalytische Reaktion entlang des energiegunstigsten Reaktionsweges verläuft. Die größtenteilige Aktivierung der Reaktanten und die daraus folgende Reaktivität korrelieren mit der elektronischen Struktur des Katalysators (im Speziellen mit der Bandbreite und Lage des d-Bandes des Goldclusters). Schließlich wurde gezeigt, dass katalytisch inaktive Cluster (z.B. deponierte Goldtetramere) durch Einbau von Fremdatomen (z.B. Sr) aktiviert werden können, indem diese die Reaktanten selektiv adsorbieren und aktivieren. Diese Resultate beschreiben fundamentale Prinzipien, die für das Verständnis von Nanokatalysatoren wichtig sind, und die es ermöglichen, chemische Reaktionen auf der atomaren Skala zu steuern, um gewünschte Aktivitäten und Selektivitäten zu erlangen.

Eingegangen am 22. August 2002,  
veränderte Fassung am 10. Dezember 2002 [Z50026]

**Stichwörter:** CO-Oxidation · Goldcluster · Magnesiumoxid · Nanokatalyse · Spindichtefunktionaltheorie

- [1] *Metal Clusters* (Hrsg.: W. Ekardt), Wiley, Chichester, **1999**.
- [2] U. Heiz, S. Abbet, A. Sanchez, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Chem. Clusters Proc. Nobel Symp. 117th* **2001**, 87–98.
- [3] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 153.
- [4] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, 281, 1647.
- [5] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, 41, 319.
- [6] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9573.
- [7] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Science and Catalysis*, Wiley-VCH, New York, **1994**.
- [8] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, 27, 1.
- [9] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, 31, 231.
- [10] G. Ertl, H.-J. Freund, *Phys. Today* **1999**, 52(1), 32.
- [11] H.-P. Cheng, U. Landman, *Science* **1993**, 260, 1304.
- [12] U. Heiz, W.-D. Schneider, *J. Phys. D* **2000**, 33, R85.
- [13] S. Abbet, E. Riedo, H. Brune, U. Heiz, A. M. Ferrari, L. Giordano, G. Pacchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6172.
- [14] M. Moseler, H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 176103.
- [15] Die Simulationen wurden mithilfe der Born-Oppenheimer-Spindichtefunktionalmethode (R. N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 2081) mit selbstkonsistent bestimmten Gradientenkorrekturen<sup>[19]</sup> und unter Anwendung von Pseudopotentialen<sup>[20]</sup> bei skalar-relativistischer Behandlung von Gold ausgeführt.<sup>[21,22]</sup> Die Kohn-Sham-Einteilchenwellenfunktionen wurden in ebene Wellen entwickelt (mit einer Abschneideenergie von 62 Ry). Die Gleichgewichtsorte des nackten adsorbierten Clusters und des Clusters mit O<sub>2</sub> wurden durch Gradientenoptimierung bestimmt. In diesem Relaxationsprozess wurden die das F-Zentrum umschließenden Mg<sup>2+</sup>-Ionen, der Metallcluster und O<sub>2</sub> dynamisch behandelt. Die Metallcluster wurden 4–5 Å über der Oberfläche platziert, und das System konnte zum nächsten verfügbaren Minimum relaxieren. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, um den Konfigurationsraum des Clusters abzutasten. Darüber hinaus wurde die Stabilität des energetisch tiefstliegenden Isomers durch schnelle Moleküldynamiksimulationen (einige ps) überprüft. Erst vor kurzem wurde gefunden, dass freie Goldcluster (insbesondere Anionen) planare Strukturen bevorzugen, ein Trend, der sich bis zu Clustern mit mehr als zehn Atomen erstreckt (siehe Zitat [15] in Lit. [22]). Die starke Anziehung des Clusters durch das F-Zentrum verankert den Cluster auf der Oberfläche und verformt seine planare Struktur. Man beachte, dass der Au<sub>8</sub>/MgO-Katalysator in Abbildung 2a,b dem tiefstliegenden 3D-Isomer von freiem Au<sub>8</sub> entspricht.
- [16] A. Eichler, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 5960.
- [17] K.-H. Allers, H. Pfür, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 3985.
- [18] M. Scheffler, C. Stampfl in *Handbook of Surface Science*, Vol. 2 (Hrsg.: K. Horn, M. Scheffler), Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [20] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 1993.
- [21] H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R2287.
- [22] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 033401.