

Hvorfor guld er det ædleste metal

– et studie med tæthedsfunktionalteori

Af Lasse B. Vilhelmsen og Anton M.H. Rasmussen, Institut for Fysik og Astronomi, Aarhus Universitet

De fleste er klar over, at guld er ædelt, og nogle er måske også klar over at dette skyldes at guldoverflader ikke indgår i kemiske reaktioner med molekyler fra luften. I denne artikel undersøger vi de kvantemekaniske årsager til dette fænomen. Det viser sig, at metallers kvantemekaniske egenskaber er utroligt svære at udregne i praksis, og derfor må vi bruge både den snedige beregningsmetode *tæthedsfunktionalteori* (DFT) og supercomputere for at nå frem til en konklusion.

Introduktion

Fra Niels Bohr udgav sin atommodel for 100 år siden, gik der kun godt 10 år, før Erwin Schrödinger fremsatte, hvad der idag er kendt som Schrödingers ligning. Denne ligning kan benyttes til at beskrive alle ikke-relativistiske kvantemekaniske systemer og benyttes i atomfysikken og kemien til at beskrive elektroner bundet omkring atomkerner. Udfordringen ved Schrödingers ligning er, at den er en andenordens koblet differentialligning i $3N$ variable, hvor N er antallet af elektroner. Vil man således beskrive f.eks. et O_2 molekyle (indeholdende 16 elektroner) skal man løse en differentialligning i $3 \times 16 = 48$ variable. Denne udfordring blev opdaget tidligt og bl.a. udtrykt af Paul Dirac, en af kvantemekanikkens fædre: “...a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed...” [1]

Siden da er der sket udvikling på to fronter, der tilsammen gør det muligt at lave en kvantemekanisk beskrivelse af systemer med flere tusinde elektroner. Den første udvikling er rent praktisk, nemlig at man ikke længere er begrænset til pen og papir. Gigantiske ligningssystemer kan idag løses på kort tid i supercomputere bygget netop til løsning af videnskabelige problemer. Den anden udvikling omhandler approksimationer og løsningsteknikker til Schrödingers ligning. Disse metoder indeholder nok fysik til at give en korrekt beskrivelse af mange fysiske og kemiske systemer, men de kan løses langt hurtigere end en direkte løsning af Schrödingers ligning.

Vi vil i denne artikel fokusere på en bestemt løsningsteknik til Schrödingers ligning kaldet tæthedsfunktionalteori (forkortet DFT fra det engelske Density Functional Theory). DFT er en løsningsteknik oprindeligt udviklet til at beskrive faste stoffer, men den har vist sig særdeles anvendelig i beskrivelsen af kemiske reaktioner på overflader. Teorien bag DFT blev udviklet i løbet af 1970'erne, men først fra midten af 1990'erne

var computere blevet hurtige nok til at man rutinemæssigt kunne udføre disse typer af beregninger. Dette er også grunden til at nobelprisen i kemi for udviklingen af DFT først blev givet i 1998 [2].

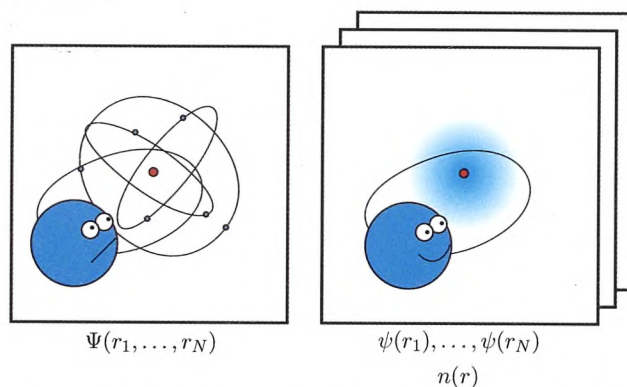
Som eksempel på hvordan DFT kan anvendes, ser vi på vores forståelse af guldoverflader. Guld er som bekendt det ædleste af metaller, men det var først i 1995 at man ved hjælp af DFT kunne udføre beregninger af de elektroniske egenskaber, der viser sig at være afgørende for molekylers binding på metaloverflader og dermed afgørende for metallens ædelhed.

Før vi går efter guldet, starter vi med i næste sektion at give en introduktion til DFT.

Baggrunden for tæthedsfunktionalteori

DFT er udviklet til at beskrive bindingen imellem atomer. En binding opstår når elektronerne i de yderste baner omkring hvert atom opnår en lavere energi ved at ændre deres baner, idet de vekselvirker med valenselektronerne i de nærliggende atomer.

Når man løser Schrödingers ligning er målet at bestemme energien og den tilhørende bølgefunktion Ψ , der beskriver systemets tilstand. Bølgefunktionen er en funktion af alle elektronernes koordinater, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, og vi kan således ud fra Ψ spørge til en hvilken som helst placering af de N elektroner i systemet.



Figur 1. Til venstre er illustreret hvordan alle elektroner beskrives samtidig når Schrödingers ligning løses. Til højre er vist hvordan hver pseudo-elektron i DFT kun har kendskab til den samlede tæthed $n(\mathbf{r})$.

I DFT bestemmer man derimod den totale elektron-tæthed, $n(\mathbf{r})$, der kun er en funktion af de tre rumlige koordinater $\mathbf{r} = (x, y, z)$. Tætheden $n(\mathbf{r})$ fortæller os, hvor stor sandsynligheden er for at observere en vilkårlig elektron et givent sted i rummet. Den indeholder dermed ikke information om opførslen af hver enkelt elektron i systemet. På trods af dette, viser det sig at der er en direkte korrespondance mellem elektrontætheden og systemets totale energi. Det åbner muligheden for at udregne systemets energi ud fra $n(\mathbf{r})$, uden at udregne den komplicerede bølgefunktion $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$.

For at beskrive kemiske bindinger har det dog vist sig at en simplificeret beskrivelse af de enkelte elektronbaner er praktisk. Denne beskrivelse foregår stadig via Schrödingers ligning, men istedet for at beskrive alle elektroner samtidigt i én bølgefunktion, kan man løse Schrödingers ligning N gange, én gang for hver såkaldt pseudo-elektron. Pseudo-elektronerne vekselvirker da med hinanden igennem $n(\mathbf{r})$. Det beregningsmæssige arbejde er nu ændret fra en differentialligning i $3N$ variable, til N differentialligninger i 3 variable hver – dette er et langt nemmere problem.

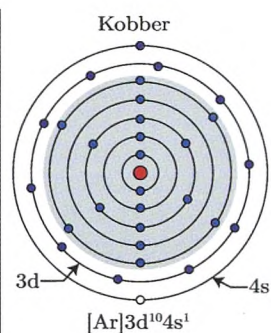
Billedeligt kan det ovenstående forstås som illustreret i figur 1. Ved løsningen af den fulde Schrödinger ligning skal hver enkelt elektron have styr på hvor alle andre elektroner er. I DFT derimod skal hver enkelt pseudo-elektron kun have styr på den totale ladningsfordeling, altså summen af alle elektroner i systemet (inklusive den selv). En af ulemperne ved denne simple beskrivelse er, at DFT ikke korrekt kan beskrive elektroner, der er meget stærkt koblet. Det viser sig dog, måske noget overraskende, at en stor klasse af materialer og reaktioner bliver beskrevet særdeles nøjagtigt med DFT. Det er således muligt at beskrive de fleste kemiske reaktioner med en nøjagtighed på omkring 0,1 eV (1 eV = $1,602 \cdot 10^{-19}$ J). Til sammenligning er bindingsenergien i f.eks. et H_2 molekyle cirka 4,5 eV.

Hvorfor guld er det ædleste af metaller

Det er et kendt fænomen at guld- og sølvtøj ikke let korroderer. Det skyldes at guld og sølv er såkaldte ædelmetaller, der ikke reagerer med f.eks. ilt fra luften. Sølvtøj skal dog pudses oftere end guld og guld bliver generelt betragtet som det ædleste af alle metallerne.

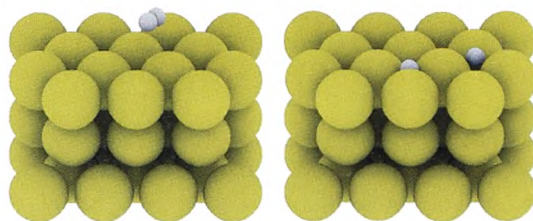
For at opnå en forståelse for hvorfor guld er det ædleste af metallerne, kan vi sammenligne beregninger for adsorptionen (dvs. bindingen) af et simpelt molekyle på en guldoverflade og på andre metaller i nærheden af guld i det periodiske system [4]. Figur 2 viser et udsnit af det periodiske system. Vi kan se at hvis vi går højre-venstre ændres fyldningen af d-skallen og hvis vi går op-ned ændres antallet af skaller. For at se på betydningen af d-skallens fyldning (d^9 mod d^{10}) vil vi sammenligne beregninger for platin og guld, og for at undersøge betydningen af antallet af skaller (3d imod 5d) vil vi sammenligne guld og kobber.

Nr. 27 Kobalt (Co) [Ar]3d ⁷ 4s ²	Nr. 28 Nikkel (Ni) [Ar]3d ⁸ 4s ²	Nr. 29 Kobber (Cu) [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Nr. 45 Rhodium (Rh) [Kr]4d ⁸ 5s ¹	Nr. 46 Palladium (Pd) [Kr]4d ⁹ 5s ¹	Nr. 47 Sølv (Ag) [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
Nr. 77 Iridium (Ir) [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ¹	Nr. 78 Platin (Pt) [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	Nr. 79 Guld (Au) [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

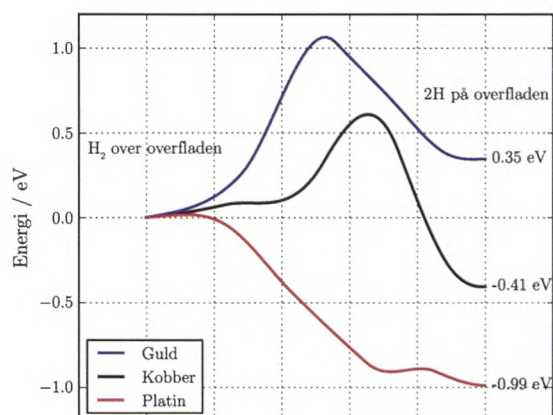


Figur 2. Udsnit af det periodiske system i nærheden af guld. Angivet er atomnummeret, navnet på atomtypen og den elektroniske konfiguration. Den elektroniske konfiguration er angivet så tallet i potens angiver antallet af elektroner i den givne konfiguration. F.eks. betyder [Ar]3d¹⁰4s¹ at der er ti 3d elektroner, én 4s elektron og en kerne svarende til ædelgasen argons elektronstruktur [3].

Som testmolekyle vil vi benytte H_2 , det simpleste (neutrale) molekyle vi kan forestille os. På figur 3 er vist hvordan H_2 under bindingen til guldoverfladen bliver splittet til to hydrogenatomer. Dette sker fordi det er favorabelt for hvert hydrogenatom at være i direkte kontakt med tre metalatomer. Det viser sig at for både guld, kobber og platin binder hydrogen på samme plads i overfladen. Bemærk hvordan der i figur 3 kun er indtegnet tre lag af overfladen. Det skyldes at man i DFT gerne vil beskrive så få atomer som muligt for at spare beregningstid. Det viser sig at 3–6 lag atomer til at beskrive en metalkrystal er nok til at give en korrekt beskrivelse af små molekylers binding til overfladen.



Figur 3. Illustration af H_2 der binder til en guldoverflade. Til venstre er H_2 molekylet lige over overfladen og til højre er H_2 molekylet splittet til to hydrogenatomer der hver binder til overfladen.



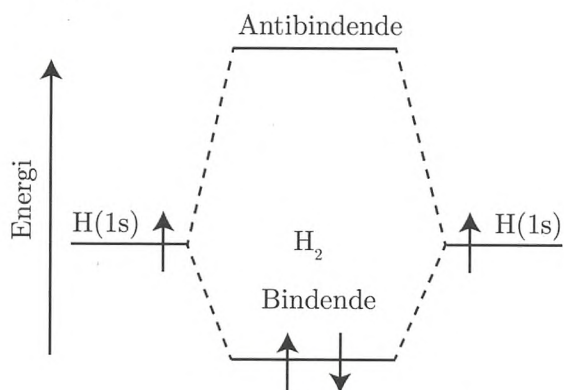
Figur 4. Energien langs adsorptionsvejen for et H_2 molekyle ned på hhv. guld, kobber og platin.

På figur 4 er plottet energien af det samlede system under H_2 's adsorptionsproces. Når H_2 molekylet er langt fra overfladen (til venstre) er energien af interaktionen per definition 0 eV. En negativ energi betyder at H_2 molekylet vinder energi ved at binde til overfladen (en eksoterm reaktion), hvorimod en positiv energi betyder at det koster energi at binde molekylet til overfladen (en endoterm reaktion). Vi kan se at helt som ventet bliver H_2 ikke bundet på guldoverfladen, hvorimod det bliver stærkt bundet til platin og kun svagt til kobber.

Guld kontra platin

Lad os nu se nærmere på forskellen imellem guld og platin. Hvis vi igen ser på det periodiske system i figur 2 kan vi se at forskellen imellem de to metaller er antallet af 5d-elektroner. Fra atomfysik ved vi at der i en d-skal kan være 10 elektroner. Vi ser derfor at guld har en fyldt d-skal, hvorimod platin har en plads ledig i sin.

Før vi kommer til betydningen af fyldningen af d-skallen i adsorptionsprocessen er det instruktivt først at se på hvad der sker når et H_2 molekyle bliver dannet i vakuum. På figur 5 er vist et energidiagram for dannelsen af H_2 fra $2H$. Når de to atomer føres sammen dannes to nye tilstande ved en såkaldt hybridisering af de atomare elektrontilstande. De to nye tilstande er hhv. en bindende tilstand og en antibindende tilstand. Den bindende hedder en bindende tilstand fordi den har lavere energi end de oprindelige tilstande, og tilsvarende har den antibindende tilstand højere energi end de oprindelige tilstande. Hver af disse tilstande kan indeholde to elektroner, og fordi vi kun har to elektroner i alt, bliver begge elektroner fyldt i den bindende tilstand, idet de mest stabile tilstande altid bliver fyldt først. Bemærk at den antibindende tilstand bliver forskudt mere op i energi end den bindende tilstand bliver forskudt ned. Dette vil blive et vigtigt resultat senere.

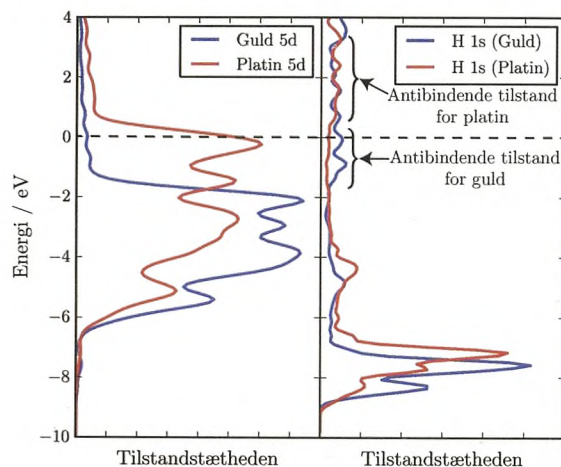


Figur 5. Energidiagram der viser at 1s elektronerne i hydrogen kan danne en ny tilstand med lavere energi ved at danne et H_2 molekyle. Bemærk at den antibindende tilstands energiskift op er større end den bindende tilstands energiskift ned.

Det samme billede kan overføres til adsorptionen af H på en metaloverflade. Der bliver stadig dannet en bindende og antibindende tilstand under adsorptionen, men disse tilstande bliver nu ikke dannet ved

en hybridisering imellem to atomare tilstande, men istedet mellem 1s tilstanden fra hydrogenatomet og den samlede tilstand af overfladen. Fordi en metaloverflade indeholder et stort antal elektroner, er der et stort antal tilstande i overfladen. Man har derfor ikke længere at gøre med enkelte tilstande med en given energi, men derimod såkaldte bånd af tilstande. I disse bånd er der et varierende antal tilstande for hver energi og denne variation kaldes for tilstandstætheden.

På figur 6 er vist tilstandstætheden for 5d-elektronerne (venstre) og for hydrogens 1s-elektron efter hydrogen er blevet adsorberet på overfladen (højre). Energiaksen er justeret så alle tilstande med negativ energi er fyldte.



Figur 6. Venstre: Den del af tilstandstætheden der har karakter af 5d-elektronerne i guld og platin. Højre: Den del af tilstandstætheden der har karakter af 1s elektroner i hydrogen. Pile angiver positionen af den antibindende tilstand (se figur 5).

Det første vi kan se fra tilstandstætheden er at 5d-elektronerne danner et sammenhængende bånd, der starter omkring -6 eV. Fordi d-båndet kun er delvist fyldt for platin, passerer dette bånd forbi 0 eV, således at nogle tilstande kan være fyldte og nogle tomme. For guld, hvor båndet er fyldt, er hele båndet placeret under 0 eV.

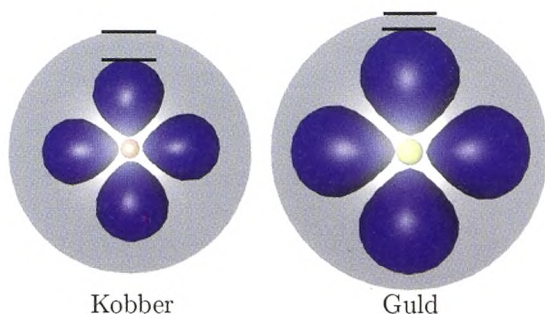
Fordi de nye tilstande, der bliver dannet under adsorptionen af H, opstår ved en hybridisering med bl.a. d-båndet, er d-båndets placering afgørende for energien af de nye tilstande. Man kunne i den sammenhæng forestille sig, at det vil være en fordel hvis d-båndet ligger ved en lav energi, så energien af de nye tilstande ville blive tilsvarende lave. Vi husker dog fra dannelsen af H_2 i figur 5 at den antibindende tilstand bliver skiftet mere op i energi end den bindende bliver skiftet ned. Hvis d-båndet ligger så lavt at både den bindende og antibindende tilstand bliver fyldt, vil nettoresultatet derfor være en højere energi. Altså er bindingen ustabil. Dette er netop hvad der sker for guld. På tilstandstætheden for hydrogen 1s på guld og platin (til højre på figur 6) er indtegnet hvor den antibindende tilstand er placeret. Vi ser at for guld er denne tilstand blevet trukket ned under 0 eV og tilstanden er dermed fyldt. For platin derimod ligger tilstanden ved en positiv energi og er dermed ikke fyldt.

Ovenstående er således forklaringen på hvorfor ædelmetallerne er ædle: Fordi valens d-skallen er fyldt, ligger den så lavt i energi, at både bindende og antibindende tilstande bliver fyldt, når et molekyle interagerer med disse metaller. Den fyldte antibindende tilstand gør adsorptionen kostbar.

Guld kontra kobber

Nu har vi argumenteret for hvorfor guld, sølv og kobber er mere ædle end platin: Deres fyldte d-bånd gør reaktioner med molekyler energikrævende. Det kan derfor virke overraskende at H_2 alligevel kan binde til kobber, som vist på figur 4. Dette kan forstås ved at opdele bindingen imellem hydrogenatomet og metaloverfladen i to bidrag. Det ene bidrag er hydrogens vekselvirkning med d-båndet, som vi allerede har set på. Det andet bidrag stammer fra vekselvirkningen med metallets s-bånd. Vekselvirkningen med s-båndet giver for både guld, platin og kobber anledning til en væsentlig binding med omtrent samme styrke for alle tre metaller. Til gengæld påvirker denne stærke vekselvirkning med s-båndet vekselvirkningen med d-båndet forskelligt for forskellige metaller.

For at forstå dette sammenspil vil vi sammenligne guld og kobber. På figur 7 er vist valens s-tilstanden og én af valens d-tilstandene for kobber (venstre) og guld (højre). Vi kan se at for kobber ligger d-tilstanden begravet dybere bag s-tilstanden. Dette betyder at et molekyle, der vekselvirker med kobber, vil opnå et stort overlap med s-tilstande, før der kan opnås overlap med d-tilstandene. For guld har d-tilstandene en større udstrækning, og overlap med s-tilstanden medfører derfor et stort overlap med d-tilstandene. Dette overlap mellem hydrogens 1s og gulds 5d-tilstande bliver faktisk for stort, i den forstand at energien stiger. Dette skyldes Paulis udelukkelsesprincip, der siger at elektroner ikke kan optræde i samme tilstand (hvilket også er årsagen til at elektronerne i et atom ikke alle kan henfalde til den laveste 1s-tilstand).



Figur 7. Den semi-transparente kugle viser 4s-orbitalen (kobber) og 6s-orbitalen (guld). Indenfor er vist en af 3d (kobber) og 5d (guld) orbitalerne. Alle orbitaler er tegnet ved samme tæthed.

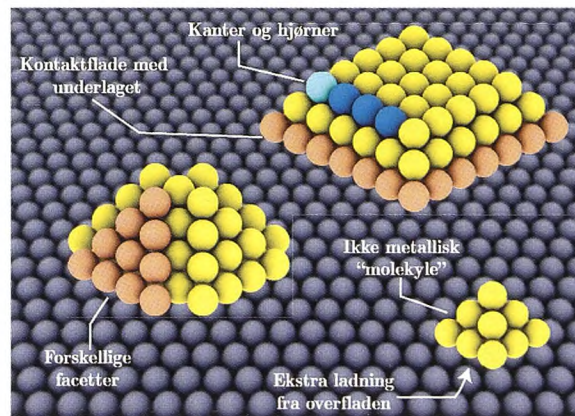
Forklaringen på hvorfor kobber er mindre ædelt end guld, er dermed at finde i den forskellige fysiske udstrækning af 3d- og 5d-elektronerne: gulds 5d-elektroners store udstrækning er i vejen, når bindingen til s-båndet etableres, og det koster energi.

Når guld bliver småt

Vi har i det foregående set hvordan DFT-beregninger kan benyttes til at forklare hvorfor guld er et ædelmetal. Overraskende nok har det vist sig at små guldpartikler på 1-3 nm er særdeles reaktive og dermed ikke længere ædle. Dette har været eksperimentelt kendt siden slutningen af 1980'erne, men nu 25 år senere er nanometrisk guld stadig et særdeles aktivt forskningsfelt. Det skyldes deres potentielle anvendelser indenfor katalyse [5].

For mange kemiske reaktioner eksisterer en energibarriere, der skal overkommes for at reaktionen kan forløbe. En katalysators opgave er at mindske denne energibarriere, så reaktionen kan forløbe hurtigere eller med lavere energiforbrug. På figur 4 kan vi se, at H_2 kan splittes på en platinoverflade nærmest uden barriere. Derimod er der en barriere på omkring 1,1 eV for at splitte H_2 ned på en guldoverflade. Platin er dermed en god katalysator i reaktionen $H_2(\text{gas}) \rightarrow 2H(\text{adsorberet})$, hvorimod guld ikke er det.

En af de reaktioner, der forløber i en bilkatalysator, er omdannelsen af CO til CO_2 . Denne reaktion er vigtig, fordi CO er giftigt at indånde, hvorimod CO_2 er ganske ufarligt. Det har vist sig, at små guldpartikler er særdeles gode som katalysatorer for netop denne reaktion, men en fyldestgørende forklaring på hvorfor det er tilfældet, er stadig ikke opnået. Det skyldes, at denne ellers simple reaktion udført på små guldpartikler påvirkes af mange faktorer samtidigt.



Figur 8. Illustration af de forskellige aspekter der skal medregnes når nanometriske guldkrystaller undersøges.

På figur 8 er illustreret nogle af de mekanismer, der kan spille ind når vi skal undersøge en katalytisk proces på en nanopartikel. Modsat reaktioner på overfladen af en perfekt metalkrystal har vi i nanopartiklerne mange forskellige typer atomer. Vi har atomer på hjørner, kanter og forskelligt orienterede overflader. Vi har atomer i toppen af partiklen eller på kontaktfladen imellem metalpartiklen og den overflade partiklen er placeret på. Disse atomer er alle placeret i forskellige omgivelser og de kan bidrage forskelligt i den katalytiske proces. I tillæg til disse geometriske faktorer kommer elektroniske effekter. Fordi guldparklerne nu har en begrænset størrelse, er de ikke længere nødvendigvis metalliske. Der kan også ske ladningsoverførsel fra den overflade partiklen er understøttet på.

Vi kan med DFT beregninger isolere de forskellige effekter beskrevet ovenfor og se på hvordan de påvirker f.eks. barrieren for reaktionen $O_2(\text{gas}) \rightarrow 2O(\text{adsorberet})$. Netop muligheden for at isolere forskellige aspekter ved at opstille tænkte scenarier er en af de største styrker ved DFT, men samtidigt også en af de største udfordringer. Der er i DFT beregninger ikke en indbygget mekanisme der kan fortælle os om de beregninger vi laver er det rene tankespin. Det er derfor vigtigt at have eksperimentelle data at sammenligne med.

Konklusioner

Vi har i denne artikel vist, hvordan DFT beregninger kan benyttes til at opnå en øget forståelse af kemiske processer. Ved at sammenligne den beregnede tilstandstæthed for guld og platin kan vi forstå hvorfor en fyldt d-skal giver anledning til et mere ædelt metal. Ud fra forskellene i d-tilstandenes udstrækninger for kobber og guld, forklares hvorfor gulds store 5d-tilstand forhindrer guld i at reagere, og dermed gør det endnu mere ædelt.

I den sidste del af artiklen har vi kort beskrevet at små guldpartikler ikke længere er ædle og vi har forsøgt at illustrere hvor komplekst det er at undersøge disse små partikler ifht. at undersøge hele krystaloverflader.

Litteratur

- [1] Paul A. M. Dirac, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, **123** (792):714–733, 1929. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1929.0094>.

- [2] Walter Kohn, Nobel Lecture – Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1998/kohn-lecture.html, 1998.
- [3] Neil W. Ashcroft og N. David Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976.
- [4] Bjørk Hammer og Jens K. Nørskov. Why gold is the noblest of all the metals. *Nature*, **376** (6537):238–240, 1995.
- [5] A. S. K. Hashmi og Graham J. Hutchings. Gold Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (47):7896–7936, 2006.



Lasse B. Vilhelmsen er ph.d.-studerende i fysik ved Aarhus Universitet og arbejder til dagligt med DFT til at beskrive de katalytiske egenskaber af nanopartikler på overflader ved hjælp af en genetisk algoritme.



Anton M.H. Rasmussen er ph.d.-studerende ved Aarhus Universitet. Han anvender DFT til at undersøge, hvordan molekyler indgår i katalytiske reaktioner på metaloverflader, især hvordan reaktionerne kan kende forskel på molekyler, der er hinandens spejlbilleder.

Solen i 2012

Af Sven Ove Thimm

Astronomisk Selskab har en solsektion for folk, der er interesserede i at observere Solen. Herunder er der en lille gruppe, der regelmæssigt tæller antallet af solpletter. Solen er et interessant objekt for amatører, da den er let at observere, selv med en lille kikkert. Yderligere forandrer den sig fra dag til dag på en uforudsigelig måde, så man er altid spændt på, hvad man får at se, når man starter observationerne.

Solobservationer kræver særlige forholdsregler. Enten må man have et solfilter foran objektivet, eller man kan projicere billedet af Solen på et stykke hvidt papir, anbragt bag okularet. Sidstnævnte metode er kun egnet, hvis teleskopet kan tåle varmen. Det kan en simpel linsekikkert (refraktor) eller spejlkikkert, som ikke har for meget plastik i nærheden af objektivets brændepunkt, som regel. Kompakte astronomiske teleskoper kan derimod ikke tåle varmen. Husk i øvrigt at afmontere eller afdække en eventuel sigtekikkert, da trådkorset ellers kan brænde over.



Figur 1. Min lille 80-mm refraktor til de daglige observationer.