

CLUSTERS Pd-Cu – UM ESTUDO POR TEORIA FUNCIONAL DA DENSIDADE

GUILHERME DE SOUSA FRANCISCO¹, NILTON LUIS MOREIRA¹

*Universidade Federal de Goiás -CAC, Departamento de Física
guilhermesousa_f@hotmail.com*

Recebido em: 28/10/2014 – Aprovado em: 05/11/2014 – Publicado em: 06/11/2014

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a estrutura geométrica e eletrônica de clusters bimetálicos de paládio (Pd) e cobre (Cu) com poucos átomos ($m + n \leq 6$) por Teoria Funcional da Densidade. Obtivemos estruturas geométricas utilizando dois funcionais (B3LYP e PBE). Clusters de Pd_n com $n \geq 5$ e Cu_m com $m \geq 5$ são estruturas 3D. Calculamos a energia de ligação e dissociação para obter informação sobre a estabilidade dos clusters. O resultado mostra que o funcional PBE superestima a energia de ligação e a estabilidade relativa depende do conteúdo de Cu nos clusters.

PALAVRAS-CHAVE: clusters, energia de dissociação, energia de ligação, estrutura eletrônica.

ABSTRACT

In this work we present a study about geometric and electronic structure of bimetallic clusters of palladium (Pd) and copper (Cu) with few atoms ($m + n \leq 6$) by Density Functional Theory. We Obtained geometric structures for two functionals (B3LYP and PBE). Clusters of Pd_n with $n \geq 5$ and Cu_m with $m \geq 5$ are 3D structures. We calculate the binding and dissociation energy to obtain information about the stability of the clusters. The results shows that the PBE functional overestimate the binding energy and that relative stability depend upon Cu content in the clusters.

KEYWORDS: clusters, dissociation energy, binding energy, electronic structure.

INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades geométricas, eletrônicas e químicas de aglomerados (*clusters*) tem sido um campo de intensa atividade na atualidade. Sua importância

está associada tanto ao desenvolvimento teórico do ponto de vista de um melhor entendimento da relação entre tamanho, geometria e propriedades eletrônicas em sistemas quânticos, como também do ponto de vista industrial, cobrindo uma grande quantidade de aplicações. Por exemplo, clusters metálicos desempenham importante papel em processos de catálise. Nanopartículas de platina (Pt) e ouro (Au) são largamente aplicados nestes processos e a possibilidade de controlar seu tamanho e forma, possibilita a criação de novos dispositivos catalíticos com uma infinidade de diferentes propriedades. Recentemente, pesquisas em eletrocatalise tem empregado esforços em novas formas de reforçar as propriedades catalíticas da Pt através de ligas que visam minimizar o conteúdo de Pt através de uma estrutura interna formada por materiais mais comuns STAMEMKOVIC(2002); SHAO(2013), visto que Pt é um metal relativamente raro.

O paládio (Pd) também é um metal de transição de reconhecida importância em processos de catálise. Clusters de Pd, como também Pt e Rh, são usados para reduzir a emissão de poluentes tóxicos como CO e NO produzidos na queima de combustíveis. KALITA (2007) Estudo de clusters Pd tem mostrado propriedades ferromagnéticas, abrindo possibilidade para novas aplicações como armazenamento em meios magnéticos KUMAR(2002). O Pd também é um material classicamente utilizado para armazenamento de H em estado sólido CHIEN-HUNG (2013); HUNG-WEN(2011); PELZER (2013). Embora Pt seja o metal usualmente empregado, estudos tem mostrado que o monóxido de carbono CO se ligam mais fortemente aos complexos de Pt reduzindo drasticamente o número de sítios disponíveis para fixação de H. CHENG (2007) O Pd possui uma reatividade semelhante à da Pt, porém, menor energia de ligação com CO se constituindo em uma escolha alternativa para os processos de catálise e sugere um novo material para armazenamento de H. KOBAYASHI (2008); INGHAM (2008). Por exemplo, uso de nanopartículas de Pd puro aumenta por um fator de 4 a síntese de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) quando comparado com nanopartículas de Au EDWARDS (2005). Contudo, o Pd também é um metal raro, sendo 15 vezes mais raro que a Pt e 30 vezes mais raro que o Au. A exemplo da Pt, uma alternativa é investir em ligas combinando o Pd com outros metais, com propriedades resultantes que podem ser desejáveis ou não. Por exemplo Pd-Au em uma razão de 50/50 de Pd/Au quando utilizado em síntese de H_2O_2 é mais efetiva que de Au apenas por um fator de 2 EDWARDS (2005). Diante disso a relação custo benefício, a dependência das propriedades dos cluster de poucos átomos com o regime de tamanho entre átomos e sólidos e sua composição é de grande importância para a indústria e o desenvolvimento de novos materiais que potencializam as propriedades desejáveis e minimizam efeitos indesejáveis em processos específicos.

As propriedades gerais dos clusters são governadas pela sua geometria e estrutura eletrônica. A determinação da geometria de um cluster experimentalmente é muito difícil, e o procedimento de forma geral é via cálculos de primeiros princípios sendo o mais utilizado, cálculos por Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*).

Dentre outros estudos de propriedades dos clusters de Pd puros podemos citar ainda um estudo sobre a transição isolante metal usando o método Tight-binding AGUILERA-GRANJA (2007) por DFT AGUILERA-GRANJA (2007); KUMAR (2002). Propriedades geométricas e eletrônicas de clusters neutros, aniônicos e catiônicos por DFT KALITA (2007). Efeitos da estrutura sobre as propriedades

geométricas, eletrônica e magnéticas de nanopartículas de Pd MOSELER (2001); ZHANG (2003). Estudo de propriedades de clusters bimetálicos também são encontrados como AuPd LIU (2012); EDWARDS (2005) e PdCu EFREMENKO (2005) por DFT. Contudo, a forte dependência na determinação das estruturas com a simulação computacional sugere a necessidade de estudo sistemático dos sistemas dada a grande quantidade de aproximações metodológicas disponíveis atualmente. Dentro da DFT o número de funcionais de troca e correlação cresceu consideravelmente ao longo dos anos além do refinamento dos já existentes.

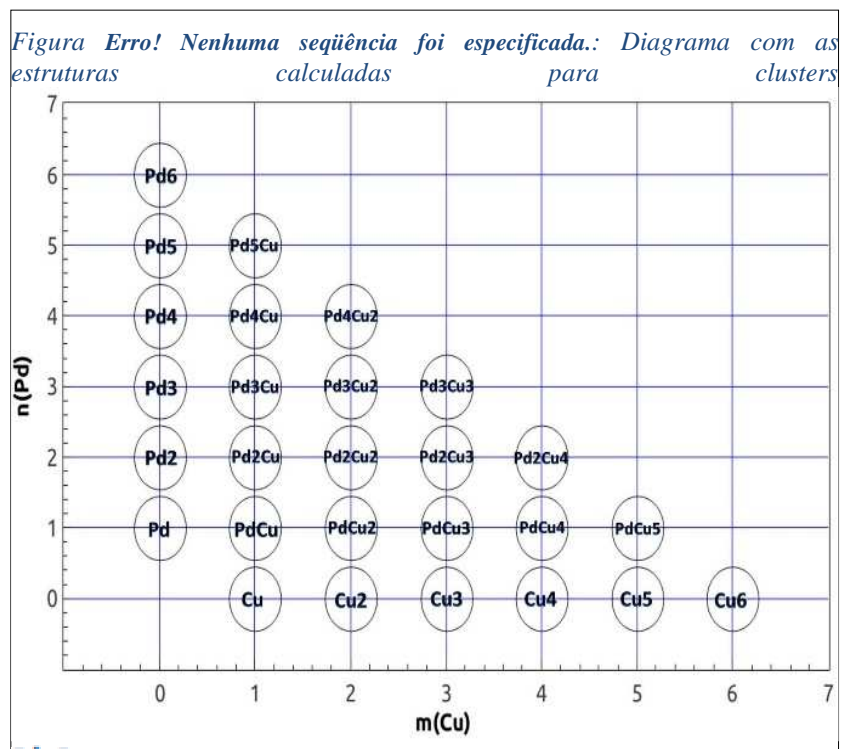
Este trabalho apresenta um estudo de clusters bimetálicos de $Pd_nCu_m \leq 6$ com $m+n \leq 6$, dentro de dois dos funcionais mais populares, B3LYP e PBE, que constituem duas diferentes aproximações para os funcionais de troca e correlação dentro da DFT. A otimização das estruturas permite uma comparação entre os dois funcionais e resultados da literatura usando outras aproximações. O cálculo da energia de ligação e energia de dissociação fornece informações sobre a estabilidade dos clusters e permite inferir qualitativamente o comportamento destas grandezas dentro dos dois funcionais utilizados.

Este trabalho está organizado da seguinte forma. A seção 2 apresenta a metodologia usada para gerar as estruturas e o método computacional utilizado. A seção 3 apresenta os resultados e discussões e, finalmente, a seção 4 apresenta as conclusões.

METODOLOGIA E MÉTODO COMPUTACIONAL

Para obtenção das estruturas, partiu-se de uma estrutura previamente otimizada Pd_2Cu_4 e a partir desta foram geradas todas as outras por meio de substituição sistemática dos átomos Pd(Cu) para gerar os clusters puros $Cu_6(Pd_6)$. A partir das estruturas Pd_6 e Cu_6 , os clusters puros com $n(m) < 6$ foram obtidos por redução das estruturas já existentes. Em seguida aplicou-se o mesmo esquema de substituição sistemática de forma a obter $Pd_n \rightarrow Pd_{n-1}Cu_{m+1}$ com $N = n + m \leq 6$. Assim, para $N = n + m = 2$ as estruturas possíveis são $\{n = 2, m = 0; n = 1, m = 1; n = 0, m = 2\}$. Os clusters assim gerados são $Pd_2, PdCu$ e Cu_2 . Como forma de simetrizar o esquema descrito de busca por estruturas de menor energia, o processo foi repetido no outro eixo tal que $Cu_m \rightarrow Cu_{m-1}Pd_{n+1}$. As famílias de clusters bimetálicos Pd_nCu_m obtidos e estudados neste trabalho estão esquematicamente mostrados na figura 1.

As estruturas foram otimizadas via DFT dentro da aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*) usando o funcional de troca e correlação PBE e o funcional híbrido B3LYP como implementados no pacote GAUSSIAN03. A aproximação GGA é um refinamento da também muito popular aproximação LDA (*Local Density Approximation*). A aproximação GGA introduz no funcional de troca e correlação além da dependência funcional da densidade eletrônica (LDA), uma dependência explícita com o gradiente da densidade (GGA), este último resultado em contribuição local para o funcional. Por sua vez o funcional B3LYP tem um caráter híbrido, já que tem em sua composição 81% da energia de correlação LYP (Lee, Yang e Parr), portanto, com contribuição local e não local, e 19% de contribuição local a ser adicionado de outro funcional PAYER (2007) com ambos funcionais. Utilizou-se a base LAN08(f) como descrito em HAY-1 (1984); HAY-2 (1984); WILLARD (1984), com pseudopotencial incluso, que levam em conta efeitos de relativísticos que influenciam os elétrons da camada de valência, obtidas do EMSL.



RESULTADOS

Estruturas Geométricas

A figura 2 mostra a geometria dos clusters Pd_nCu_m . A parte superior da figura apresenta as estruturas calculadas usando funcional de troca e correlação PBE e parte inferior apresenta as estruturas usando o funcional de troca e correlação B3LYP. Para comparação com resultados prévios de estruturas otimizadas, adotamos os da referência EFREMENKO (2005), que a despeito da discordância na base utilizada utilizou mesmo funcional de troca e correlação. As estruturas calculadas aqui (parte inferior da figura 2) mostra boa concordância com as apresentadas na referência. Vale lembrar que a comparação é apenas qualitativa, não envolvendo parâmetros estruturais como comprimento de ligação, etc.

Para $n=4$, os clusters Pd_4 e Cu_4 apresentam estruturas B3LYP planares e estruturas tridimensionais para Pd_2Cu_2 , $PdCu_4$ e Pd_3Cu . O mesmo comportamento é encontrado no funcional PBE. Discordâncias são encontradas em Pd_4 e Pd_3Cu . Para $n=5$ todas as estruturas são bipirâmide triangulares no funcional B3LYP, porém são planares para clusters puros Pd_5 e Cu_5 no funcional PBE. Para $n=6$, dois tipos de estruturas são encontradas para B3LYP e PBE. Partindo de Pd_6 puros, as estruturas transformam de octaedros para bipirâmides trigonais com exceção do $PdCu_5$ cujo estado fundamental é um octaedro.

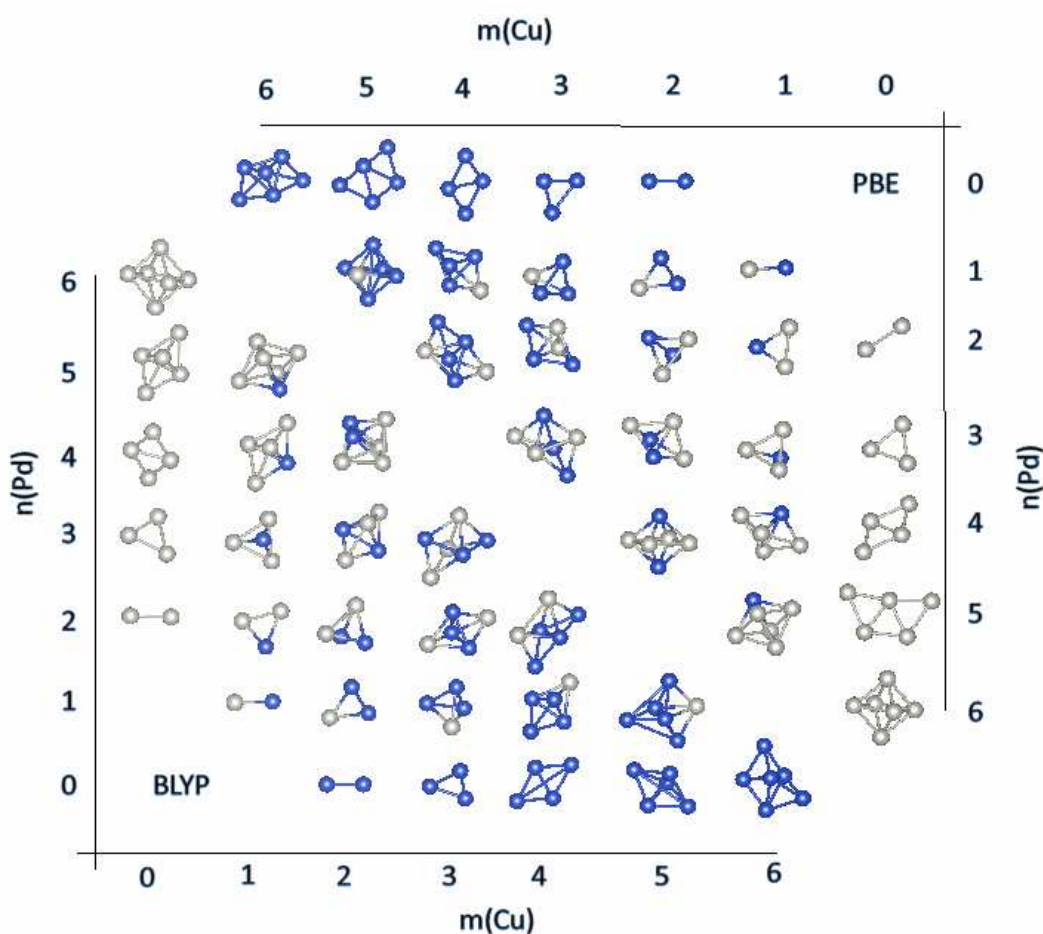


FIGURA 2: Estruturas geométricas obtidas para clusters Pd_nCu_m com $m + n \leq 6$. Triângulo inferior, estruturas obtidas para o funcional B3LYP e triângulo superior para o funcional PBE

Energia de ligação

A estabilidade dos clusters está relacionada com a configuração eletrônica dos sistema que em última instância é responsável pela ligação entre os átomos. Quanto maior a energia de ligação, maior será a estabilidade do cluster, portanto, para acessar informações sobre a estabilidade dos clusters foram calculadas as energias de ligação, dadas pela seguinte equação

$$BE = E_{Pd_nCu_m} - nE_{Pd} - mE_{Cu}(1)$$

A figura 3 mostra a energia de ligação (BE) para os clusters B3LYP e PBE. Os resultados obtidos mostraram que partindo de um cluster Pd puro, a dopagem com átomos de Cu aumentam estabilidade dos clusters. Isto corrobora o resultado geral que os clusters bimetálicos são mais estáveis que aquele formados por seus componentes puros. Podemos destacar os clusters que apresentam maior energia de ligação dentro do funcional B3LYP, Pd_nCu_2 com $m + n \leq 5$ e Pd_3Cu_2 com $m + n = 6$, em boa concordância qualitativa com resultados prévios apresentados na referência

EFREMENKO (2005), exceto Pd_3Cu_2 , contudo a diferença na energia de ligação em relação ao Pd_2Cu_4 é apenas 0,006 eV. O funcional PBE superestima as energias da ligação com a diferença crescendo com o tamanho dos clusters (número de partículas). Além disso, para $m+n=6$ a estrutura mais estável é Pd_4Cu_2 , em desacordo tanto com os cálculos B3LYP quanto com a referência.

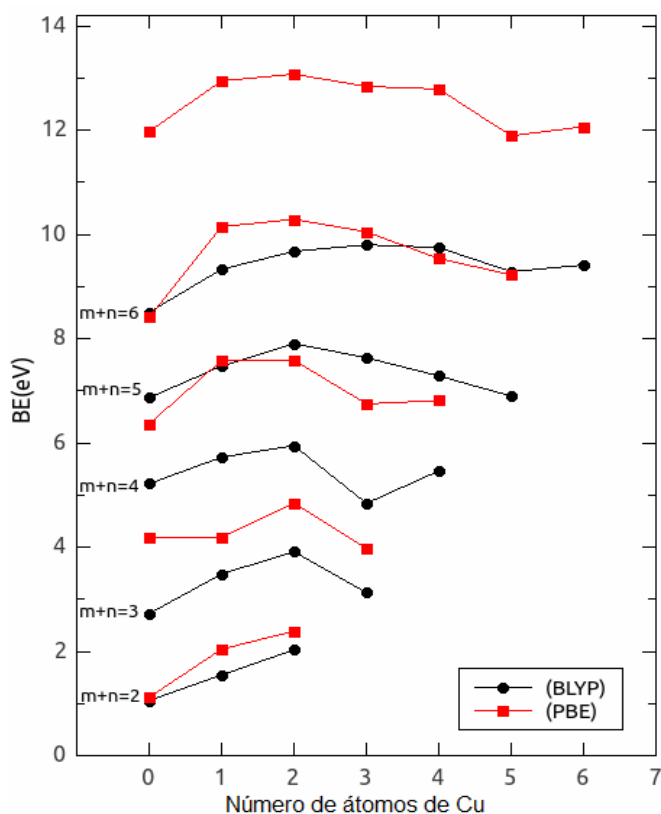


FIGURA 3: Energia de ligação em eV, para os clusters Pd_nCu_m com $m+n \leq 6$ para os funcionais B3LYP (círculos fechados) e PBE (quadrados fechados)

Energia de dissociação

Informações adicionais sobre a estabilidade dos clusters podem ser obtidas calculando a energia de dissociação (energia necessária para remover um átomo do cluster). A energia de dissociação é responsável por determinar estabilidade relativa do sistema, sendo escrita da seguinte maneira para dissociação de um átomo de Pd do cluster Pd_nCu_m

$$\Delta E_{Pd_nCu_m} = E_{Pd_{n-1}Cu_m} + E_{Pd} - E_{Pd_nCu_m} \quad (2)$$

e para dissociação de um átomo de Cu para o cluster Pd_nCu_m

$$\Delta E_{Pd_nCu_m} = E_{Pd_nCu_{m-1}} + E_{Cu} - E_{Pd_nCu_m} \quad (2.1)$$

As figura 4 e 5 mostram as curvas da energia de dissociação de um átomo Pd do cluster Pd_nCu_m com funcionais B3LYP e PBE. Observando primeiramente os clusters puros, nota-se que para o funcional B3LYP Pd_4 tem maior estabilidade em relação ao seus vizinhos, porém para o funcional PBE verifica-se que se desloca para Pd_3 . Para os clusters mistos pode-se observar que a energia de dissociação depende da composição do cluster de átomos de Cu. As curvas de estabilidade mostram a estabilidade relativa dos clusters Pd_3Cu (curva vermelha), Pd_2Cu_2 (curva verde) e Pd_1Cu_3 (curva azul) e o mesmo comportamento se repete para o funcional PBE.

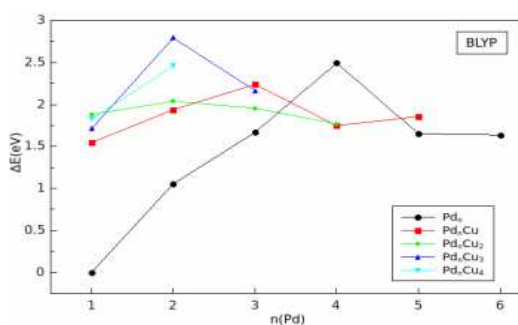


FIGURA 4 – Energia de dissociação para clusters Pd_nCu_m variando o número de átomos de Pd, para o funcional B3LYP

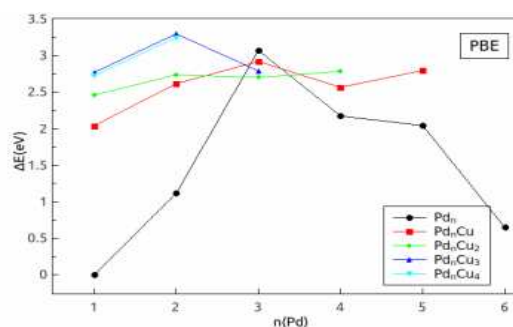


FIGURA 5 – Energia de dissociação para clusters Pd_nCu_m variando o número de átomos de Pd, para o funcional PBE

Na figura 6 e 7 mostram as curvas da energia de dissociação de um átomo Cu do cluster Pd_nCu_m para os funcionais B3LYP e PBE. Novamente é possível notar que a energia de dissociação possui forte dependência com o número de átomos de Cu. Para $m > n$ a estabilidade é maior para os clusters com números pares de átomos de Cu no cluster Cu_m , $PdCu_m$, Pd_2Cu_m , quando $m > n$.

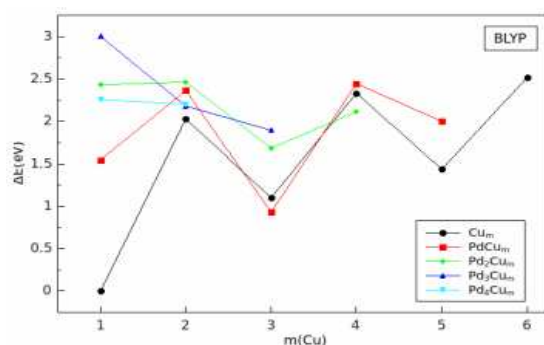


FIGURA 6 – Energia de dissociação para clusters Pd_nCu_m variando o número de átomos de Cu para o funcional B3LYP.

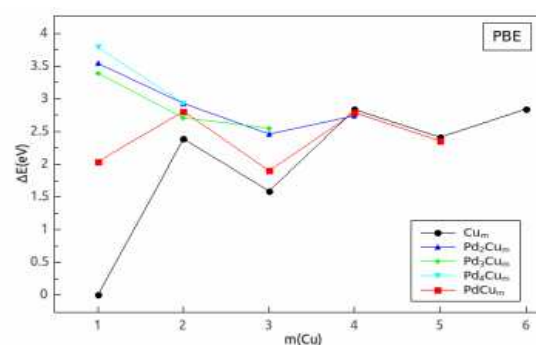


FIGURA 7 – Energia de dissociação para clusters Pd_nCu_m variando o número de átomos de Cu, para o funcional PBE.

CONCLUSÃO

Apresentamos neste trabalho um estudo de clusters bimetálicos Pd_nCu_m com $m + n \leq 6$. Obtivemos as estruturas geométricas para todas as combinações possíveis de Pd_nCu_m . Os resultados mostram boa concordância com a literatura. Diferenças pontuais foram encontradas entre os funcionais B3LYP e PBE como as estruturas geométricas Pd_5 e Cu_5 . Para a energia de ligação observou-se que o funcional PBE superestima a energia de ligação. As diferenças mostradas entre os funcionais se acentuam com o aumento do tamanho dos clusters e conseqüentemente com o número de elétrons no sistema. Estas diferenças possivelmente estão relacionadas com a correlação eletrônica entre os elétrons que desempenham papel importante na descrição destes sistemas. Cálculos por Monte Carlo Quântico que consideram a correlação eletrônica explicitamente estão em andamento para este sistema e outros baseados em Pd. Para a energia de ligação notou-se que quanto maior for o número de átomos no cluster, maior é a sua estabilidade, portanto analisou-se uma dependência da energia de ligação com a composição do cluster envolvendo átomos de cobre, notando mais uma vez diferenças para os funcionais B3LYP e PBE, porém essas diferenças são apenas de caráter qualitativo, obtendo resultados comparáveis com a literatura. O cálculo da energia de dissociação revela que a estabilidade relativa é fortemente dependente do conteúdo de átomos de Cu nos clusters estudados.

REFERÊNCIAS

<https://bse.pnl.gov/bse/portal>. Acessado no dia 28 de outubro de 2014 às 16h17min.

AGUILERA-GRANJA, F., VEGA, A., ROGAN, J., García, G., **Metallic behavior of Pd atomic clusters**. Nanotechnology 18 (2007) 365706, 2007.

CHEN C-H, CHUNG T-Y, SHEN C-C, YU M-S, TSAO C-S, SHI G-N., **Hydrogen storage performance in palladium-doped graphene/carbon composites**. Int J Hydrogen Energy 2013;38(9):3681-8, 2013.

EDWARDS J. K., SOLONA, B. E., LANDON P., CARLEY A. F., HERZING A., KIELY C. J., HUTCHINGS G. J. **Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide from H_2 and O_2**

Using TiO₂-Supported Au-Pd catalysts, J Catal. 236, 69-79, 2005.

EFREMENKO, I., Sheintuch. M., **DFT study of small bimetallic palladium-copper clusters**. Chemical Physics Letters, 401, pp 232-240, 2005.

HAY, P J., Wadt, W. R., **Ab Initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg**. The Journal of Chemical Physics, 82, pp 270-283, 1984.

HAY, P J., Wadt, W. R., **Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals**. The Journal of Chemical Physics, 82, pp 299-310, 1984.

HUNG-WEN L, CHUN-MING C. Size effect of Pd clusters on hydrogen adsorption. J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 045503

INGHAM B et al. Phys Rev. B 78 245408, 2008.

KALITA, B., Deka, R. C., **Stability of small Pd_n (n=1-7) clusters on the basis of structural and electronic properties: A density functional approach**. The Journal of Chemical Physics, 127, pp 244306-244315, 2007.

KOBAYASHI H., YAMAUCHI M., KITAGAWA H., KUBOTA Y., KATO K., TAKATA M., J. Am. Chem. Soc. 130 1828, 2008.

KUMAR, V., Kawazoe, Y., (2002). **Icosahedral growth, magnetic behavior, and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in palladium clusters**. Phys. Rev. B 66, pp 144413-144323.

LIU, Xuenjing; Tian, Doongxu; Meng, Changgong. **DFT study on stability and structure of bimetallic AuPd_n (N = 38; 55; 79, N = m + N, m/n m/n ≈ 2 : 1 e 5 : 1) clusters**. Computational and Theoretical Chemistry, 999, pp 246-250, 2012.

MOSELER, M., Hakkinen, H., Barnett, R. N., Lamdman U., **Structure and Magnetism of neutral and anionic palladium clusters**. Phys. Rev. Let. 86, pp 2545-2548, 1984.

ROHLFING, E. A., Valentini J. J., (1985), **UV laser excited fluorescence spectroscopy of the jet-cooled copper dimer**. The Journal of Chemical Physics 84, pp 6560-6566.

WILLARD A. Wadt and P. Jeffrey Hay,, **Ab Initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi**. The Journal of Chemical Physics, 82, pp 284-298, 1984.

PAIER J. Marsman M. Kresse G., **Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?** The journal of Chemical Physics, 127, pp 24103-24113, 2007 .

PELZER A. W.; JELLINEK J.; JACKSON K. A., **H₂ Reactions on Palladium**
ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.10, n.19; p. 202 2014

Clusters, J. Phys. Chem. A, 117, 10407– 10415, 2013.

STAMENKOVIC V.; Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. **Surface Composition Effects in Electrocatalysis: Kinetics of Oxygen Reduction on Well-Defined Pt₃Ni and Pt₃Co Alloy Surfaces**. J. Phys. Chem. B, 106, 11970-11979, 2002.

SHAO, M.; Odell, J.; Humbert, M.; Yu, T.; Xia, Y. J. **Electrocatalysis on Shape-Controlled Palladium Nanocrystals: Oxygen Reduction Reaction and Formic Acid Oxidation**. Phys. Chem. C, 117, 4172, 2013.

ZHANG, W., Ge, Qingfeng, Wang, L.,(2003), **Structure effects on the energetic, electronic, and magnetic properties of palladium nanoparticles**. Journal of Chemical Physics, 118, pp 5793-5801.