

# Estabilidade de clusters Pd-Cu com poucos átomos

Guilherme S. Francisco

*Departamento de Física - Universidade Federal de Goiás - Campus Catalão,  
Catalão, GO, Brazil  
guilhermesousa\_f@hotmail.com*

N. L. Moreira

*Departamento de Física - Universidade Federal de Goiás - Campus Catalão,  
Catalão, GO, Brazil  
nilton.lmoreira@gmail.com*

**Abstract** In this work we presents a study of the stability of palladium-copper bimetallic clusters with few atoms using Density Functional theory. The biding energy and dissociation energy was calculated to give information about the stability of the clusters. The results have shown the dependence of the stability of the clusters with its copper content.

**Keywords** - Bimetalic clusters, biding energy, dissociation energy, stability.

**Resumo** Neste trabalho apresentamos um estudo de clusters bimetálicos de paládio(Pd) cobre(Cu) com poucos átomos por Teoria do Funcional da Densidade. Calculamos a energia de ligação e energia de dissociação para obter informações sobre a estabilidade dos clusters. Os resultados mostram a dependência da estabilidade com o número de átomos de cobre nos clusters.

**Palavras-chave** - Clusters bimetálicos, energia de ligação, energia de dissociação, estabilidade.

## I. INTRODUÇÃO

Atualmente clusters de metais de transição tem atraído muita atenção tanto do ponto de vista fundamental quanto de aplicações tecnológicas por conta das propriedades catalíticas únicas desses materiais. O paládio é um metal de transição que está presente na indústria desde a manufatura de dispositivos para celulares, computadores até a indústria aeroespacial. Aplicações na indústria automobilística também são importantes, por exemplo, 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(Kumar, 2002), abrindo possibilidade para novas aplicações como armazenamento em meios magnéticos.

Várias propriedades dos clusters de Pd puros já foram estudadas tais como a transição isolante metal usando o método Tight-binding (Aguilera-Granja, 2007) e Teoria do funcional da densidade (DFT-Density functional theory) (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 energética, eletrônica e magnéticas de nanopartículas de paládio (Moseler, 2001; Zhang, 2003). Estudo de propriedades de clusters bimetálicos também são encontrados como AuPd (Liu, 2012) e PdCu (Efremenko, 2005) por DFT.

Neste trabalho apresentamos um estudo sobre a estabilidade de clusters bimetálicos de  $Pd_nCu_m$  com  $m + n = 6$ . Informações sobre a estabilidade dos clusters podem ser obtidas através da energia de ligação (BE), energia de dissociação ( $\Delta E$ ). Este artigo está organizado da seguinte forma: Na seção 2 apresentamos os detalhes computacionais e metodologia utilizadas. Na seção 3 apresentamos nossos resultados e discussões e finalmente, na seção 4 apresentamos nossas conclusões.

## II. DETALHES COMPUTACIONAIS

As estruturas geométricas e eletrônicas dos clusters PdCu com poucos átomos foram obtidas dentro da aproximação GGA usando um funcional de troca e correlação híbrido B3LYP como implementado no pacote GAUSSIAN98. Utilizamos a base LAN08(f) como descrito em (Hay, 1984-1; Hay, 1984-2; Willard, 1984), com pseudo potencial incluso, e que levam em conta efeitos relativísticos que influenciam os

elétrons das camadas mais externas. As estruturas foram obtidas a partir de uma estrutura  $\text{Pd}_2\text{Cu}_4$  por meio de substituição sistemática de átomos de Pd e Cu e então otimizadas usando DFT. Primeiramente, clusters puros  $\text{Cu}_6$  foram obtidos substituindo os átomos de Pd por átomos de Cu em todas as combinações de posições possíveis. De forma semelhante, clusters puros  $\text{Pd}_6$  foram obtidos por substituição dos átomos de Cu por átomos Pd considerando todas as combinações de posições possíveis, preenchendo todo o triângulo como mostrado na figura 1. Consideramos aqui as estruturas com menores energias.

### III. RESULTADOS

Nesta seção apresentamos as estruturas geométricas e as diferenças de energias calculadas para os clusters  $\text{Pd}_n\text{Cu}_m$ . A figura III mostra esquematicamente todas as famílias de clusters calculadas neste trabalho. Calculamos a energia de ligação e comparamos com resultados teóricos e experimentais (quando houver) da literatura e apresentamos a energia de dissociação como mostrados a seguir.

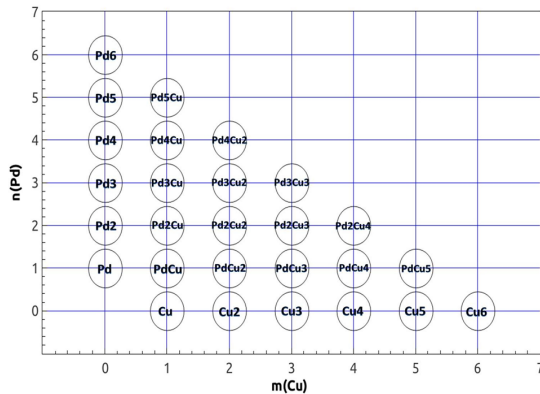


FIG. 1: Famílias de clusters calculados.

A figura 2 mostra as estruturas geométricas como mostradas esquematicamente na figura III. A linha horizontal inferior mostra o cluster Cu puros. A primeira coluna à esquerda mostra clusters de Pd puros. O cruzamento das várias linhas e colunas formam os clusters mistos com  $m+n=6$ . Os resultados mostram boa concordância geral com a literatura, contudo, diferenças pontuais foram encontradas. Para o cluster  $\text{Cu}_2$  encontramos distância interatômica  $d_{\text{Cu}_2} = 0.035 \text{ \AA}$  maior que o valor experimental que é  $2.223 \text{ \AA}$  [Rohlfing, (1095)].

A figura 2 mostra estrutura plana para ambos,  $\text{Pd}_4$  e  $\text{Cu}_4$ , em contraste com as estruturas tridimensionais apresentadas. A estrutura tetraédrica  $\text{Pd}_4$  tem energia  $0.011\text{eV}$  maior que a energia da estrutura planar mostrada na figura 3. As estruturas mistas para  $m+n=4$  são tetraédricas com ligações Pd-Cu menores que as ligações Pd-Pd. Para  $m+n=5$  todos os clusters apresentam estruturas na forma bipiramidal. Para  $m+n=6$  os clusters apresentam estrutura na forma de octoedros para  $\text{Pd}_6$ ,  $\text{Pd}_5\text{Cu}$ ,  $\text{Pd}_4\text{Cu}_2$  e  $\text{PdCu}_5$ . Os demais apresentam forma de bipirâmides trigonais, também em concordância com resultados anteriores. Apesar da impossibilidade de se comparar as energias totais, as diferenças de energia podem ser comparadas como mostradas a seguir.

#### A. Energia de Ligação

A energia de ligação é calculada como

$$BE = E_{\text{Pd}_n\text{Cu}_m} - nE_{\text{Pd}} - mE_{\text{Cu}} \quad (1)$$

A figura 3 mostra as energias de ligação e sua dependência com a composição dos clusters. Os

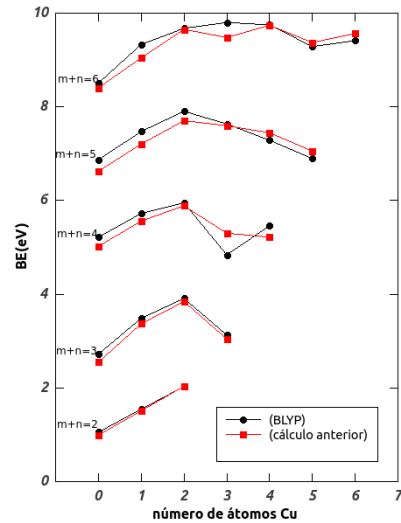


FIG. 3: Energias de ligação para os clusters Pd-Cu. Círculos cheios (pretos) nossos resultados e quadrados cheios (vermelhos) os da referência (Efremenko, 2005).

círculos cheios são os nossos valores. Os quadrados cheios são os da referência (Efremenko, 2005). Os resultados mostram que para sistemas monometálicos, clusters de Cu são mais estáveis que os clusters de Pd. A

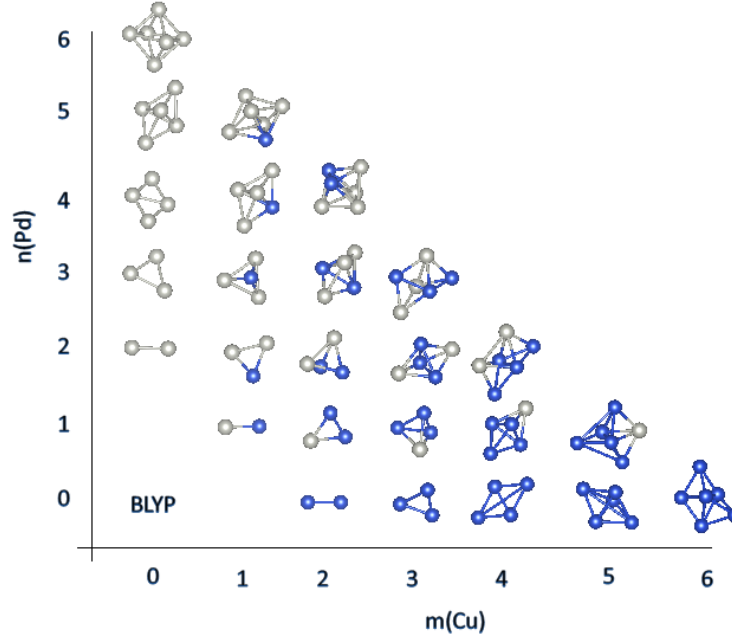


FIG. 2: Estruturas geométricas obtidas. No eixo horizontal apresentamos composição em átomos de Cu. No eixo vertical apresentamos composição em átomos de Pd.

figura mostra ainda a boa concordância qualitativa encontrada para  $m + n \leq 6$  onde maior energia de ligação implica em maior estabilidade para clusters  $\text{Pd}_n\text{Cu}_m$  com  $n + 2 \leq 6$  a despeito das diferenças na base e no pseudo potencial utilizados nos nossos cálculos. Para  $n + m = 6$  nossos resultados mostram maior energia de ligação para  $\text{Pd}_3\text{Cu}_3$ .

Para que haja interação é necessário que os átomos passem de um estado fundamental singlete, com uma configuração eletrônica  $4d^{10}, 5s^0$ , para tripleto, com configuração  $4d^9, 5s^1$  para a formação de nanopartículas, logo, o estado fundamental dos clusters paládio puro são tripletos. Por sua vez, os átomos de Cu possuem configuração eletrônica  $3d^9, 4s^2$ . Essa configuração favorece a formação de ligações, explicando a maior estabilidade dos clusters  $\text{Cu}_m$ . Para sistemas bimetalicos a interação dos orbitais  $4d$  e  $5s$  do Pd com os orbitais com  $4s$  do Cu tem o mesmo efeito de excitação do Pd conferindo maior estabilidade para os clusters bimetalicos mantendo o estado fundamental singlete.

## B. Energia de Dissociação

Informações adicionais sobre a estabilidade dos clusters, ou sua estabilidade em relação aos seus vizinhos, podem ser obtidas calculando a energia de dissociação dos clusters. Maior energia necessária para remover um átomo do cluster implica em maior estabilidade. A equação 2 fornece a energia para dissociação de um átomo Pd,

$$\Delta E_n = E_{\text{Pd}_{n-1}\text{Cu}_m} + E_{\text{Pd}} - E_{\text{Pd}_n\text{Cu}_m} \quad (2)$$

A equação 3, por sua vez, mostra a energia de dissociação de um átomo de Cu dos clusters,

$$\Delta E_n = E_{\text{Pd}_n\text{Cu}_{m-1}} + E_{\text{Cu}} - E_{\text{Pd}_n\text{Cu}_m} \quad (3)$$

A figura 4 mostra os nossos resultados para as energias de dissociação calculadas a partir da equação 2. Mantendo o número de átomos de Cu fixo, as curvas mostram a evidente dependência da energia de dissociação com a composição de átomos de Cu nos clusters mostrando que a presença deste metal nos clusters bimetalicos determinam a estabilidade das

nanopartículas. A figura 5 mostra a energias de dissociação calculadas a partir da equação 3, mantendo-se o número de átomos de Pd fixos. Um aspecto adicional deve ser notado, para um mesmo número de átomos de Pd no cluster, maior estabilidade está associada à números pares de átomos de Cu.

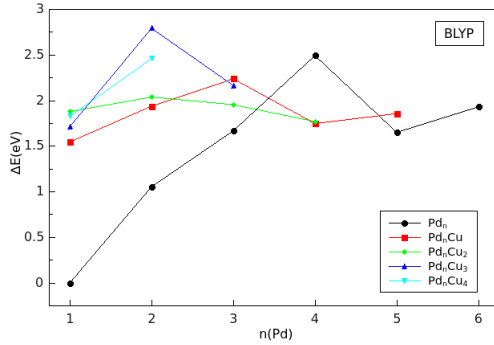


FIG. 4: Energia de dissociação de um átomo de Pd dos clusters Pd-Cu.

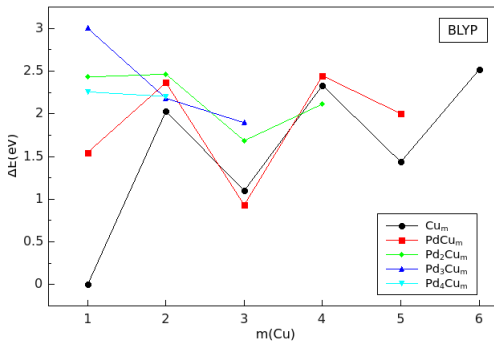


FIG. 5: Energia de dissociação de um átomo de Cu dos clusters Pd-Cu.

## IV. CONCLUSÃO

Apresentamos neste trabalho um estudo sobre clusters bimetalicos para determinação de suas propriedades geométricas e eletrônicas (que determinam sua estabilidade) usando DFT. Obtemos as estruturas geométricas para todas as combinações de  $m$  e  $n$  nos clusters  $\text{Pd}_n\text{Cu}_m$  com  $m+n \leq 6$  dentro da aproximação GGA usando o funcional B3LYP. Calculamos as energias de ligação e dissociação.

Os clusters puros de  $\text{Cu}_m$  mostram maior estabilidade que os clusters de  $\text{Pd}_n$  puros. Para os clusters mistos  $\text{Pd}_n\text{Cu}_m$ , maior energia de ligação (estabilidade) é observada para  $m = 2$  com  $n + 2 < 6$ .

Para obter informações sobre a estabilidade relativa dos clusters bimetalicos, calculamos a energia de dissociação para esse sistema, algo que ainda não se encontra na literatura. No cálculo da energia de dissociação confirmou novamente que a estabilidade de um cluster está relacionada ao número de átomos Cu presentes nos clusters.

## V. AGRADECIMENTOS

Agradecimento especial ao Professor Antônio Eduardo da Hora Machado por gentilmente ter gerado as estruturas iniciais utilizadas neste trabalho.

Aguilera-Granja, F., Vega, A., Rogan, J., García, G.; (2007). Metallic behavior of Pd atomic clusters. *Nanotechnology*, 18, pp 365706-365710.

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

Hay, P J., Wadt, W. R., (1984), 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.

Hay, P J., Wadt, W. R., (1984), Ab ini-

tio 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.

Kalita, B., Deka, R. C., (2007). Stability of small  $\text{Pd}_n$  ( $n = 1 - 7$ ) clusters on the basis of structural and eletronic properties: A density functional approach. *The Journal of Chemical Physics*, 127, pp 244306-244315.

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

Liu, Xuenjing; Tian, Doongxu; Meng,

Changgong (2012). DFT study on stability and structure of bimetallic  $\text{Au}_m\text{Pd}_n$  ( $N = 38, 55, 79$ ,  $N = m + n$ ,  $m/n \approx 2 : 1$  e  $5 : 1$ ) clusters. Computational and Theoretical Chemistry, 999, pp 246-250.

Moseler, M., Häkkinen, H., Barnet, R. N., Lamdman U., (2000). Structure and Magnetism of neutral and anionic palladium clusters. Phys. Rev. Let. 86, pp 2545-2548.

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, (1984), 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.

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.