

Cálculos DFT para o dímero de Paládio

Cristiano Costa Bastos, Joacy Vicente Ferreira e Antonio Carlos Pavão

Departamento de Química Fundamental, UFPE

A estrutura eletrônica de pequenos clusters metálicos vem sendo atualmente muito investigada, a fim de se entender o comportamento catalítico dos metais.

O paládio é um dos metais mais utilizados em catálise heterogênea por ter atividade já comprovada, sendo muito utilizado em reações de hidrogenação. O cluster Pd₂ foi considerado como modelo para compreender a reatividade da superfície metálica.

Cálculos teóricos têm demonstrado diferentes configurações eletrônicas para o estado fundamental do átomo de paládio. Resultados B3LYP e B3PW91 indicaram a configuração d¹⁰ (¹S) em boa concordância com o resultado experimental (tabela 1), sugerindo que o modelo de um átomo não seria adequado para representar a superfície metálica do paládio.

TABELA 1: Diferença de energia ³D-¹S (eV) para o átomo de Pd.

Basis set	$\Delta E - ^3D-^1S$ (Kcal/mol)
B3PW91-Lan12dz	21.3
B3LYP-Lan12dz	20.0
B3LYP-HW ²	13.4
CASPT2-ECP-HW ³	20.0
Experimental ⁴	21.9

No estudo do Pd₂ consideramos a configuração tripleto para o cálculo do estado fundamental. O erro devido pela superposição de bases (BSSE) foi calculado com o método de counterpoise.

A tabela 2 mostra os resultados para cálculo da geometria e energia de ligação do dímero de Pd.

TABELA 2. Geometria e a Energia de ligação do dímero Pd₂.

Estado tripleto	Comprimento de ligação (Å)	E Ligação (Kcal/mol)
B3LYP	2.53	-22.1
B3LYP (BSSE)	2.53	-19.1
Experimental ⁵	2.75	-26±5

Os resultados apresentados na tabela 2 mostram boa concordância com o experimental, além da importância de incluir o BSSE nos cálculos B3LYP.

Referencias

- [1] P. Fayet, A. Kaldor and D. M. Cox. J. Chem. Phys., **92** (1990) 254.
- [2] Russian J. Of General Chemistry, V. 74. n.7. 2004
- [3] JCP. V.108, n-20, 8418, 1998.
- [4] Q. Cui, D. G. Musaev and K. Morokuma. Journal of Chemical Physics, **108**, 20 (1998) 8418.
- [5] S. Lins, S. Strauss, A. Kant. A. J. Chem. Phys. 1969, 90, 5015.