

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE METANO SOBRE NANoclusters DE Pd_4 , Cu_4 E Pd_2Cu_2 VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

LUIZ F. S. SOARES¹; WANDERSON S. ARAÚJO.²; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI²

¹*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física — luizfisica4@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física —
wandersonsouza392@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física — mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O metano (CH_4) é um potente gás de efeito estufa, cujo potencial de aquecimento global (GWP) é estimado em 28–34 vezes maior que o do CO_2 em um horizonte de 100 anos, segundo o IPCC (2021). Apesar de sua concentração atmosférica ser substancialmente menor, sua contribuição para o aquecimento climático é significativa, especialmente devido à sua persistente utilização como combustível fóssil (Saunois et al., 2020), apontado como agravante ambiental relevante.

A ativação do metano representa um desafio em catálise heterogênea, dada a alta estabilidade da ligação C-H (≈ 439 kJ/mol). Processos industriais atuais, como reforma a vapor e oxidação parcial, demandam temperaturas elevadas e são afetados por rápida desativação catalítica. Nanoclusters de metais de transição emergem como alternativas promissoras, devido à alta razão superfície/volume e aos efeitos de confinamento quântico, que permitem modular seletividade e estabilidade conforme composição e geometria (Castleman e Jena, 2006).

Estudos recentes aplicando Teoria do Funcional da Densidade (DFT) em superfícies e sistemas nanométricos indicam que superfícies de Pd-Cu apresentam energia de adsorção (E_{ads}) de metano em torno de $-0,01$ a $-0,02$ eV, caracterizando um comportamento típico de fissão, não favorecendo dissociação (por exemplo, em $\text{PdCu}(111)$). Por outro lado, sistemas heteroatômicos mais reativos têm mostrado potencial de ativação (como no caso de Ir_{13} em superfícies dopadas, com E_{ads} até $-0,44$ eV). Apesar disso, ainda há escassez de investigações diretas envolvendo nanoclusters Pd_4 , Cu_4 e Pd_2Cu_2 com foco na ativação de CH_4 .

Neste contexto, o presente estudo visa: (i) caracterizar, via DFT com funcional PBE+D3 e método PAW (VASP), as interações CH_4 /nanocluster, (ii) comparar o comportamento reativo e energético dos clusters Pd_4 , Cu_4 e Pd_2Cu_2 e (iii) entender os determinantes eletrônicos e vibracionais da ativação da ligação C-H no metano adsorvido.

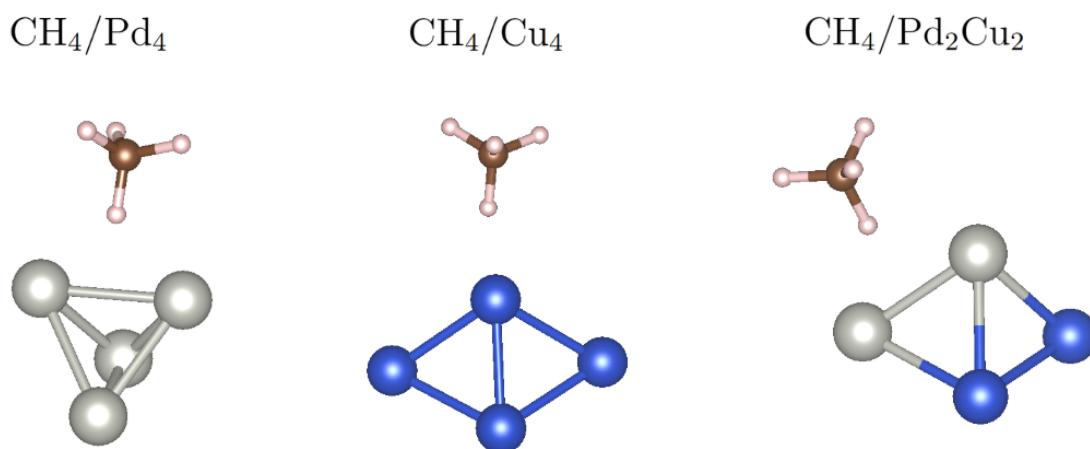
2. METODOLOGIA

Os cálculos foram conduzidos no formalismo da DFT, empregando o funcional de troca-correlação PBE com correção de dispersão D3 e o método PAW, conforme implementado no VASP (Kresse & Hafner, 1993; Kohn & Sham, 1965). As fases isoladas (CH_4 , Pd_4 , Cu_4 e Pd_2Cu_2) foram inicialmente avaliadas, seguidas da otimização dos complexos de adsorção em sítios *top*, *bridge* e *hollow*. As análises envolveram as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas (incluindo momento magnético) e vibracionais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exibe as geometrias otimizadas de menor energia para os diferentes sítios de adsorção em cada sistema.

Figura 1: Geometrias otimizadas dos sistemas CH_4/Pd_4 , CH_4/Cu_4 e $\text{CH}_4/\text{Pd}_2\text{Cu}_2$ nos sítios de adsorção *top*, *bridge* e *hollow*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

As E_{ads} encontradas são negativas em todos os casos, indicando o favorecimento da adsorção molecular. Nos clusters puros, o sítio preferencial foi o *bridge*: $-0,28$ eV para Pd_4 e $-0,45$ eV para Cu_4 . No cluster bimetálico, diferente do esperado, o sítio de menor energia foi o *hollow*, mas a energia de adsorção mais intensa ocorreu no *bridge* ($\approx -0,78$ eV), sugerindo uma sinergia entre Pd e Cu que favorece a interação.

A adsorção induziu distorções modestas na geometria: em Pd_4 e Pd_2Cu_2 , observou-se leve alongamento médio dos comprimentos C-H e modificação na coordenação efetiva (ECN entre $\approx 2,0$ - $3,0$). No caso de Cu_4 , houve leve contração. O momento magnético total permaneceu em $2 \mu_B$ para Pd_4 e Cu_4 , enquanto o clus-

ter bimetálico manteve-se diamagnético (momento nulo), sugerindo configuração singlete e reorganização eletrônica significativa.

A frequência vibracional máxima do metano isolado ($\approx 3088 \text{ cm}^{-1}$) apresentaram redução após adsorção, especialmente pronunciada em Pd_2Cu_2 , sinalizando o início da ativação da ligação C–H. Além disso, variações nos ângulos H–C–H e nos comprimentos C–H foram mais acentuadas no sistema bimetálico, sugerindo uma fração do grau ativacional da ligação.

Esses resultados contrastam com estudos em superfícies estendidas (por exemplo, $\text{PdCu}(111)$), onde a adsorção permanece fraca e predominantemente físsil, sem evidência de ativação significativa. A magnitude maior de E_{ads} e as alterações vibracionais observadas neste trabalho indicam que clusters atômicos apresentam comportamento catalítico diferenciado, especialmente quando há sinergia bimetálica.

4. CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que a adsorção de metano sobre Pd_4 , Cu_4 e Pd_2Cu_2 ocorre de forma espontânea, com preferência por diferentes sítios conforme composição: *bridge* nos clusters puros e *hollow* energeticamente favorecido, mas *bridge* com maior intensidade de interação no bimetálico. O sistema Pd_2Cu_2 exibiu a maior energia de adsorção e alterações estruturais e vibracionais mais relevantes, indicando sinergia entre os componentes metálicos que favorece a ativação da molécula. Esses resultados posicionam Pd_2Cu_2 como um sistema catalítico promissor para ativação seletiva de CH_4 , superando os cluster puros em equilíbrio entre estabilidade e reatividade. Em trabalhos futuros buscaremos explorar a deposição desses nanoclusters sobre substratos planares, tais como o fósforo negro, buscando entender a ativação da ligação C–H, investigação da transferência de carga (como análise Bader) e extensão do estudo em condições experimentais relevantes.

5. REFERÊNCIAS

- CASTLEMAN, A. W.; JENA, P. **Phys. Rev. B** 2006, 74, 153409.
- IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. **Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report**, 2021.
- SAUNOIS, M. et al. **Earth Syst. Sci. Data** 2020, 12, 1561–1623.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. **Phys. Rev. B** 1993, 47, 558. KOHN, W.; SHAM, L. J. **Phys. Rev.** 1965, 140, A1133.