

ANÁLISE TEÓRICA DA INTERAÇÃO DE CO, CO₂ E NH₃ COM ZnO**João B. L. Martins**

Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 04478, 70919-970 Brasília - DF

Júlio R. Sambrano* e **Luis A. S. Vasconcellos**

Departamento de Matemática, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, CP 473, 17015-970 Bauru - SP

Elson Longo

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 São Carlos - SP

Carlton A. Taft

Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas,

R. Xavier Sigaud, 150, 22290-180 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 1/10/02; aceito em 16/7/03

THEORETICAL ANALYSIS OF THE INTERACTION OF CO, CO₂, AND NH₃ WITH ZnO. This paper presents a study of the interaction of small molecules with ZnO surfaces by means of theoretical methods. The AM1 semi-empirical method was used for optimizing the geometric parameters of adsorbed molecules. The optimized AM1 structures were used in the calculations of the *ab initio* RHF method with the 3-21G* basis set. The interaction of CO, CO₂ and NH₃ molecules were studied with (ZnO)₂₂ and (ZnO)₆₀ cluster models. We have analyzed the interaction energy, SCF orbital energies, Mulliken charges and the density of states (DOS).

Keywords: zinc oxide; interaction; theoretical methods.

INTRODUÇÃO

O óxido de zinco tem sido alvo de inúmeras pesquisas no decorrer dos últimos anos^{1,2} com uma importante aplicação em materiais eletrônicos, tais como, células foto-voltaicas¹, varistores^{2,3}, além da grande diversidade de aplicações relacionadas a defeitos^{4,5}, catálise⁶⁻¹², sensores de gases¹³ e quimissorção¹⁴. Superfícies de óxidos são sistemas de especial importância em ciências dos materiais^{15,16}, dentre as quais, a superfície do ZnO tem uma diversificada atividade catalítica para um grande número de reações. A maioria dos catalisadores comerciais consiste de pequenas partículas de metal em grandes superfícies de óxidos, onde o metal é a fase ativa e os óxidos podem se comportar como materiais inertes ou modificar a atividade do metal, interagindo através de ligações^{17,18}. Em outros, os óxidos formam parte da fase ativa onde a atividade catalítica total do sistema é determinada por interações cooperativas, que envolvem o metal e sítios ativos do óxido. Um completo entendimento destes sistemas catalíticos requer uma compreensão detalhada dos fatores que determinam as interações entre os vários constituintes: metal ↔ óxido, metal ↔ adsorvato e óxido ↔ adsorvato¹⁹.

Do ponto de vista experimental, o ZnO tem excelente transparência ótica que permite estudos da superfície, utilizando técnicas de infravermelho (IR)¹⁸. Por outro lado, os avanços no campo da espectrometria têm esclarecido importantes características da reatividade do ZnO, incluindo o requisito de diferentes sítios para adsorção de H₂²⁰⁻²⁴, CO, CO₂^{8,25,26} e H₂O^{9,27,28}. Além disso, o estudo de pequenas partículas (10 Å ≤ d ≤ 100 Å, onde d é o diâmetro) e de simulações, através da mecânica quântica, têm despertado especial interesse no campo de sensores químicos de gases, catálise e materiais nanocristalinos²⁹.

O ZnO também é considerado um consagrado varistor, isto é, um dispositivo eletrônico de proteção contra sobrecarga de tensão ou ain-

da um dispositivo de descarga elétrica, que possui um elevado índice de não linearidade³⁰. Suas propriedades elétricas dependem da microestrutura final do material que, por sua vez, pode ser controlada por diversos parâmetros físico-químicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes. O ZnO é também um excelente protótipo para o estudo de estrutura eletrônica de interfaces e propriedades de transportes em óxidos semicondutores^{1,3}.

O ZnO cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, na qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro outros oxigênios vizinhos³¹. Existem três superfícies naturais: a polar terminada em Zn, o plano hexagonal (0001), onde os íons zinco estão posicionados para fora, o plano polar (000 $\bar{1}$) terminado em oxigênio, onde os íons oxigênio estão posicionados para fora e o plano não polar prismático (10 $\bar{1}$ 0) onde ambos, zinco e oxigênio, estão no mesmo plano. A adsorção de moléculas de CO e CO₂ em superfície de ZnO é uma importante etapa que antecede diversos processos catalíticos, tais como a síntese de metanol^{32,33}. A ativação de CO₂ é importante devido à poluição do ar, por outro lado é também uma molécula utilizada para teste da basicidade dos óxidos metálicos, juntamente com a amônia para teste de sua acidez. A molécula de CO₂ adsorve nos mesmos sítios que o CO, usado para teste de sítios ativos. Um dos possíveis efeitos da presença de CO₂ na síntese do metanol é a consequente proteção da superfície catalítica, juntamente com uma redução completa e/ou a formação do intermediário HCCO⁻³⁴.

A adsorção química de CO₂ como defeito da superfície de ZnO é semelhante à que ocorre com CO em ZnO⁸. Assim, a influência promovida pela adsorção de CO₂ na síntese do metanol é atribuída a defeitos na estrutura da superfície, mediante condições da síntese e da habilidade da molécula para atuar como uma fonte de oxigênio na superfície, estimulando a quimissorção de CO. O espectro de infravermelho do CO₂ em ZnO exhibe uma banda entre 1430 cm⁻¹ e 1640 cm⁻¹ referente à formação de espécies CO₃²⁻ a 20 °C, enquanto

*e-mail: sambrano@fc.unesp.br

que a 200 °C a banda entre 1380 cm⁻¹ e 1570 cm⁻¹ mostra a formação da carboxila ionizada³⁵, CO₂⁻¹.

Para o processo de adsorção de NH₃ em superfície (0001) de ZnO, pode-se identificar duas situações: i) com alto recobrimento, quando a adsorção física é predominante; ii) com baixo recobrimento, quando a adsorção química do NH₃ molecular é dominante. As superfícies mostram um decréscimo no momento de dipolo quando ocorre a adsorção de NH₃, indicando que a carga é transferida do orbital molecular 3a₁ de NH₃ para a superfície. O calor de adsorção para NH₃ na superfície (0001) do ZnO com baixo índice de cobertura é de 117,1 kJ/mol. No NH₃, os menores orbitais desocupados 4a₁ e 2e são os estados de Rydberg, com níveis no vácuo entre 5,5 e 7,0 eV. A ligação NH₃ para metal, em superfícies sólidas, geralmente indica uma banda de IR constituída de dois intervalos, sendo 3280-3380 cm⁻¹ devido à frequência vibracional assimétrica e 3260-3280 cm⁻¹ relacionada com a vibração simétrica³⁶.

Moléculas que interagem com superfícies de ZnO têm sido objeto de diversos estudos teóricos³⁷⁻⁵⁵. Os métodos semi-empíricos NDDO foram usados para estudar a interação de H₂, CO e H₂O com sítios ativos da superfície de ZnO⁴⁰⁻⁴². Os métodos semi-empíricos INDO⁵⁶ e MINDO/3 e o método de Hückel estendido, bem como uma série de cálculos *ab initio*, foram usados para estudar a adsorção das moléculas de H₂O, H₂CO, NH₃, CO, H₂, e CO₂ em superfícies de ZnO^{39,43-55}. Porém até o presente momento, os estudos realizados empregam modelos com pequeno número de átomos.

Desta forma, o objetivo deste trabalho é simular a interação de CO, CO₂ e moléculas de NH₃ com o óxido de zinco, utilizando modelos com grande número de átomos em conjunto com o método semi-empírico AM1⁵⁷. A seguir, são analisadas as energias de ligação (EL), densidade de estados (DOS), transferência de carga, energias dos orbitais SCF e parâmetros geométricos otimizados, através de metodologia *ab initio* Hartree-Fock com o conjunto de funções de base 3-21G*. Os resultados são comparados com dados experimentais e teóricos da literatura.

MODELOS E MÉTODOS

Inicialmente, é feito um breve histórico dos métodos computacionais da Química Quântica, os quais permitem prever de modo quantitativo, a estrutura e as propriedades de moléculas de pequeno, médio e até de grande número de átomos.

A aplicação de métodos de química teórica em estudos de óxidos é mais recente que em metais, principalmente devido à complexidade na descrição de superfícies de óxidos, bem como a mesma situação experimental, observada através da relação entre o número de estudos de óxidos/metals⁵⁸. Os métodos teóricos, auto-consistentes, Hartree-Fock Combinação-linear-de-orbitais-atômicos em orbitais moleculares, utilizados em estudos de adsorção de gases em superfícies de óxidos, podem ser separados em dois grupos: semi-empíricos e *ab initio*.

Os métodos que empregam o uso de informações experimentais para substituir parâmetros, tais como integrais monoelétrônicas, são chamados de semi-empíricos e aqueles cuja solução é obtida realizando o cálculo de todas as integrais, sem introduzir considerações experimentais, são chamados métodos *ab initio*. De maneira geral, ambos têm a capacidade de descrever o estado eletrônico de uma molécula e podem determinar grande variedade de propriedades moleculares, tais como, calor de formação, ordem de ligação e densidade eletrônica. Os métodos *ab initio* podem ser aplicados para qualquer elemento químico, fato que não ocorre para os métodos semi-empíricos, pois estão limitados a parametrizações pré-estabelecidas para determinados átomos, que só podem ser modificados utilizando novos tipos de parametrização. Os métodos *ab initio*

oferecem a vantagem da flexibilidade que o usuário possui em melhorar o nível de cálculo, isto é, otimizar o conjunto de funções de base, bem como refinar o nível da aproximação e, conseqüentemente, melhorar a qualidade dos resultados obtidos. Em contrapartida, quanto maior o nível da aproximação, maior a sofisticação exigida dos computadores, os quais necessitam de arquiteturas de alto desempenho e de maior capacidade de armazenamento de dados.

Os métodos semi-empíricos mais populares são o MNDO⁵⁹ e AM1⁵⁷ do grupo de Dewar e o PM3 desenvolvido por Stewart⁶⁰, que foram obtidos do NDDO, proposto por Pople. Seguindo a técnica intermediária de Pople, o INDO/S é também utilizado em estudos de adsorção, principalmente devido à sua parametrização espectroscópica. Estes métodos são amplamente utilizados e difundidos na literatura.

Voltando a atenção para construção de modelos em fase condensada, pode-se distinguir aqueles em que existe uma certa ordem de interação de longo alcance, daqueles em que esta ordem não existe. No primeiro caso, encontram-se os diferentes tipos de sólidos e superfícies mais ou menos regulares, enquanto que os sólidos amorfos encontram-se na segunda categoria. Neste trabalho nos restringimos a sólidos do primeiro tipo.

A rigidez da rede cristalina dos sólidos e de suas superfícies facilita a construção do modelo. Uma escolha imediata e natural consiste em reduzir o sólido a um pequeno número de átomos, que represente de modo adequado a região do sólido que se pretende estudar. Esta é a base dos modelos finitos, denominados de aglomerados ou modelos de “cluster”.

Neste trabalho selecionou-se os modelos de grande porte, (ZnO)₂₂ e (ZnO)₆₀, Figura 1, para descrever a superfície do óxido de zinco^{40-42,61} a fim de estudar a interação de CO, CO₂ e NH₃ com a superfície (0001) do ZnO. A simulação foi desenvolvida utilizando o método semi-empírico AM1, implementado no programa MOPAC 6.0⁶², para a otimização dos parâmetros geométricos. Os modelos foram obtidos a partir dos dados cristalográficos³¹. Os parâmetros geométricos das moléculas de CO, CO₂ e NH₃ foram totalmente otimizados, utilizando o algoritmo Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)⁶³⁻⁶⁶, enquanto que os parâmetros geométricos do “cluster” foram mantidos congelados. Os efeitos da otimização não deixam de ser importantes, entretanto, os modelos estudados têm grande número de átomos e, conseqüentemente, elevado grau de liberdade. Tal procedimento exigiria grande poder computacional e um cálculo excessivamente dispendioso. Além disto, medidas experimentais de difração de raios X mostram que a superfície (0001) do óxido de zinco contém todas as propriedades do material⁶⁷. Os cálculos *ab initio* foram desenvolvidos com o programa GAUSSIAN98⁶⁸ fazendo uso da metodologia RHF com o conjunto de funções de base 3-21G*. Estes cálculos foram realizados utilizando as estruturas otimizadas, AM1, com o modelo (ZnO)₂₂, mantendo a geometria do “cluster” congelada. Para o cálculo dos valores de energia de ligação *ab initio* foi estimado o erro de superposição de base, BSSE. O nível de cálculo

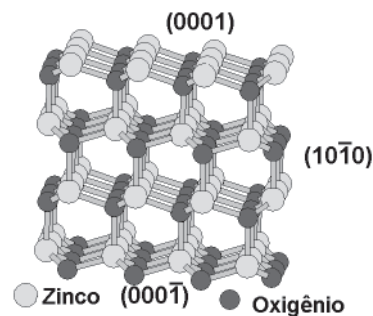


Figura 1. Aglomerado de (ZnO)₆₀ utilizado para os cálculos *ab initio*

RHF com base 3-21G* é bastante limitado, as energias obtidas neste nível carecem de maior qualidade. Entretanto, computacionalmente, ultrapassar este nível ainda é bastante proibitivo, por outro lado, outros fatores poderiam incrementar a qualidade dos resultados obtidos, como o uso de modelos periódicos. Neste trabalho, os resultados obtidos mostram, qualitativamente, boa correlação com os resultados experimentais, na maior parte dos casos, permitindo assim o uso deste nível de cálculos.

Um importante ponto deste trabalho é a análise das propriedades de energia de ligação, densidade de estados, transferência de carga, energias dos orbitais SCF e parâmetros geométricos otimizados, as quais servirão de base para determinar a confiabilidade dos resultados, uma vez que muitas destas propriedades têm resultados experimentais descritos na literatura. É importante notar que, em estado sólido, uma das principais ferramentas é o estudo da densidade de estados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A interação de CO

A adsorção de CO sobre a superfície do óxido de zinco foi estudada em três sítios. Na Figura 2, consideramos a interação do átomo de carbono com o átomo de zinco, tipo **A** e **B**, e a interação do átomo de carbono da molécula de CO com o átomo de oxigênio da superfície, tipo **C**. Os resultados de energia de ligação da molécula de CO ao átomo de zinco, as distâncias de ligação $d(\text{Zn}-\text{C})$, $d(\text{C}-\text{O})$, bem como as cargas de Mulliken para a molécula de CO, são apresentadas na Tabela 1 e Figura 2. Os resultados teóricos indicam que a adsorção de CO é preferencial sobre o átomo de zinco insaturado e exposto entre os planos (0001) e (10 $\bar{1}$ 0) (interação do tipo **A**)^{40,42}. Este resultado está em concordância com os resultados experimentais de Bolis e colaboradores⁶⁹, que estudaram a adsorção de CO sobre o óxido de zinco por difração de raios-X e por microscopia eletrônica. As distâncias do átomo de carbono ao zinco da superfície para as interações do tipo **A** e **B** são similares, enquanto que na adsorção do tipo **C** a distância é aproximadamente de 1,24 Å. A distância média na molécula de CO₂ isolada, otimizada AM1, é de

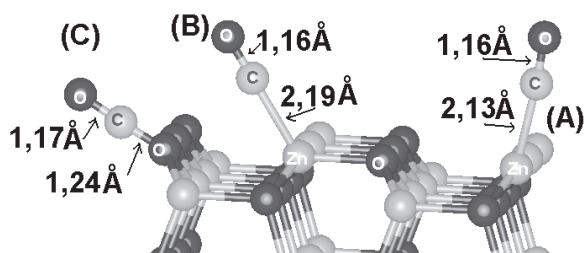


Figura 2. Representação da interação de CO em $(\text{ZnO})_{60}$. Foram utilizados os parâmetros geométricos da ref. 42

Tabela 1. Resultados teóricos (AM1) para energia de ligação (EL) (kJ/mol) e cargas de Mulliken (Q) (u.a.) sobre a molécula de CO, para a adsorção de CO em $(\text{ZnO})_n$, $n=22$ e 60

n/Método	EL			Q		
	A	B	C	A	B	C
22/AM1 ^a	130,2	77,6	526,0	0,25	0,17	0,53
60/AM1 ^b	136,6	70,9	449,0	0,26	0,18	0,51
RHF 3-21G*//AM1	34,5	-2,9	507,3	0,11	0,08	0,92

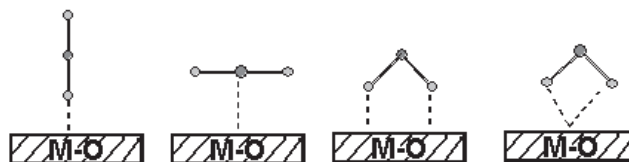
(a) ref. 40; (b) ref. 42

1,19 Å. A distância média na molécula de CO adsorvida é de 1,16 Å, enquanto que a distância calculada para a molécula isolada é de 1,17 Å, valores pouco maiores que a distância experimental, para a molécula de CO livre, de 1,11 Å. Portanto, no caso da interação **C**, os cálculos apresentaram a formação de uma espécie de estrutura tipo CO₂ com energia de ligação de 526,0 kJ mol⁻¹ (AM1, $(\text{ZnO})_{22}$) e 449,0 kJ mol⁻¹ (AM1, $(\text{ZnO})_{60}$) com $d(\text{O}_{\text{superf}}-\text{CO})=1,240$ Å e $d(\text{C}-\text{O})=1,173$ Å. Resultados experimentais de TDS (“Thermal Desorption”) e XPS (“X-ray photoelectron spectroscopy”) também evidenciaram a formação de espécie CO₂ após interação CO^{8,70}. Cálculos *ab initio* com ECP (“Effective Core Potential”) e otimização completa do adsorvato apresentaram uma energia de ligação de 50,5 kJ/mol e 30,2 kJ/mol⁵⁵ para os tipos **A** e **B**, respectivamente. A energia de ligação *ab initio* RHF 3-21G*//AM1 é de 34,5 kJ/mol para o tipo **A**, mostrando-se instável para o tipo **B**. Os resultados experimentais de calorimetria apresentam uma energia de adsorção de 50,2 kJ/mol^{25,69}.

Os cálculos *ab initio* com ECP mostram concordância com o resultado experimental, enquanto que o método semi-empírico superestima o valor de energia de ligação, possivelmente devido à parametrização do método. Entretanto, a relação qualitativa entre os valores da energia de interação de CO/CO₂/NH₃ (Tabelas 1-5) é mantida para o semi-empírico e *ab initio*. Os métodos também demonstram uma mesma relação qualitativa para a redistribuição da carga de Mulliken, onde o adsorvato tem carga parcial positiva e o aglomerado com carga parcial negativa, representando o esperado caráter ácido da superfície frente à interação com CO, em concordância com resultados experimentais que relacionam uma carga negativa para a superfície quando CO é adsorvido em ZnO⁷¹. É importante notar que a análise populacional de Mulliken não é única, além de apresentar sérias deficiências, tal como a dependência da base. Neste caso, outros métodos de maior confiabilidade poderiam ser utilizados, como é o caso do CHELPG⁷². Entretanto, a análise de carga que foi realizada requer comparação entre modelos da mesma família (metodologia e funções de base) e apresenta resultados compatíveis com o esperado, teórica e experimentalmente. Portanto, a análise populacional de Mulliken foi utilizada em todo o texto, para estudar a redistribuição de carga, importante na descrição da acidez-basicidade da superfície, a qual também é relevante para a correlação com os resultados experimentais.

A interação de CO₂

A molécula de CO₂ pode interagir de diferentes modos com a superfície de ZnO, Esquema 1, podendo envolver um ou dois átomos da molécula (mono- ou bidentada). Foram estudados vários sítios de interação, a Figura 3 apresenta os resultados RHF/3-21G*//AM1 dos três modos de interação do CO₂, mais estáveis: i) modo **I**, paralela à superfície polar (0001); ii) modo **II**, perpendicular à superfície (0001) e iii) Modo **III**, fazendo uma ponte entre dois átomos de Zn (bidentada). Os resultados da otimização da geometria AM1 para a interação de CO₂ sobre os modelos $(\text{ZnO})_{22}$ e $(\text{ZnO})_{60}$ são apresentados na Tabela 2 e Figura 3. Os valores de energia de ligação apresentam uma pequena variação para todas as situações ilus-



Esquema 1. Modos de adsorção do CO₂ mono- e bidentada

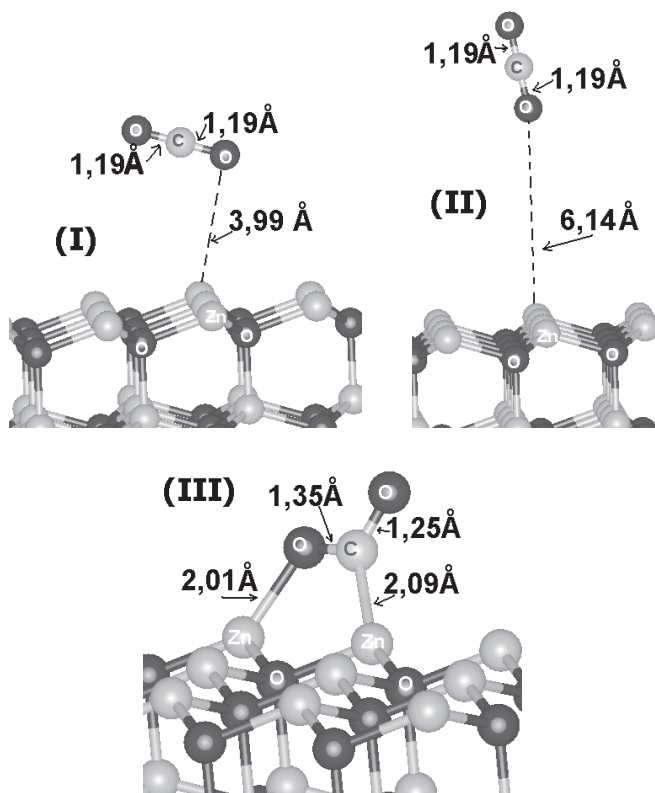


Figura 3. Resultados AM1 para a otimização da molécula de CO₂ em (ZnO)₆₀. Foram utilizados os parâmetros da ref. 37

Tabela 2. Resultados teóricos (AM1) para energia de ligação (EL) (kJ/mol), e cargas de Mulliken (Q) (u.a.) sobre a molécula de CO₂, para a adsorção de CO₂ em (ZnO)_n, n=22 e 60

n	Sítio	EL	Q	HOMO	Gap
22	I	764,4	0,00	-7,23	4,18
	II	804,1	0,00	-7,22	4,20
	III	807,4	-0,82	-8,01	3,85
60	I	789,6	0,00	-6,01	2,18
	II	792,2	0,00	-6,00	2,18
	III	816,2	-0,84	-5,97	1,38

Q (carga de Mulliken) para a molécula de CO₂

tradas. Os valores AM1 de energia de ligação³⁷ são maiores que os calculados para a interação de CO. Não foi detectada nenhuma dependência com relação ao número de coordenação. Este caso é bastante diferente da interação com o CO, o qual apresenta diferentes energias de interação dependentes do número de coordenação. Efetivamente o CO é utilizado para determinar o número de coordenação e a acidez de Lewis do sítio de adsorção, como demonstrado experimentalmente⁷². A diferença entre os valores de energia de interação *ab initio* e semi-empírico é grande, conforme foi visto no caso da interação do CO, no qual o método semi-empírico também superestimou o valor desta energia. Entretanto, o que se pode verificar é que a razão entre os valores das energias de adsorção CO₂/CO encontra-se no intervalo de aproximadamente 6 e 8 para os métodos semi-empírico ((ZnO)₆₀) e *ab initio*((ZnO)₂₂), respectivamente. Por outro lado, também é verificada a mesma resposta quanto à redistribuição de carga, neste caso o CO₂ tem carga negativa, mostrando a basicidade de Lewis do sítio de adsorção. É importante notar que o

método *ab initio* diferencia mais claramente a interação monodentada (I) da bidentada (III), mostrando a última como mais estável. Estudos de dessorção indicam que o coeficiente de fixação do CO₂ é alto e o calor de dessorção é de 140 kJ/mol⁷⁰, com $\theta > 10^{-3}$ de cobertura, este resultado é melhor representado pelos valores RHF/3-21G*//AM1 (Tabela 3). Como a interação de CO₂ torna-se mais forte que a interação de CO, sugere-se que isto possa interferir na síntese de metanol na superfície do ZnO. O fato da adsorção AM1 do CO₂ ser cerca de seis vezes mais forte (experimentalmente é cerca de cinco vezes mais forte) que a do CO está relacionada com o fato de que, na adsorção do CO₂, o ZnO está agindo como um doador de elétrons para o CO₂ enquanto que para o caso do CO a superfície de ZnO tem que agir como um receptor de elétrons, um pouco anormal para um semiconductor do tipo n.

Tabela 3. Resultados teóricos *ab initio* (RHF/3-21G*//AM1) para a energia de ligação (EL) (kJ/mol), cargas de Mulliken (Q) (u.a.), HOMO (eV), GAP (eV) para a adsorção de CO₂ em (ZnO)₂₂

n	Sítio	EL	Q	HOMO	Gap
22	I	373,7	0,07	-3,79	6,76
	II	336,7	0,00	3,62	6,65
	III	559,1	-0,82	-3,74	7,20

Q (carga de Mulliken) para a molécula de CO₂

As cargas de Mulliken para o modelo (ZnO)₆₀ sofrem um acréscimo significativo somente para a adsorção do tipo III, formando uma espécie (-Zn-CO₂)^{-0,26}, em concordância com resultados experimentais²⁶. Os valores de energia para o HOMO (mais alto orbital ocupado) são similares para ambos os modelos AM1, exceto para a adsorção do tipo III. Os valores do “gap”, definido como a diferença entre HOMO e LUMO (mais baixo orbital desocupado), demonstram a mesma tendência. Os valores calculados para a distância de ligação na molécula de CO₂ nas interações do tipo I e II estão em concordância com os valores experimentais, que são da ordem de 1,162 Å, para a molécula de CO₂ isolada, ou seja, estas interações não modificam a molécula de CO₂. Para a interação do tipo III, este valor sofre um pequeno decréscimo. A distância de ligação, d(Zn-C), é menor para a interação do tipo III e também tem a menor distância entre os átomos de oxigênio do CO₂ e o átomo de zinco.

A Figura 4 apresenta a densidade de estados (DOS) para a interação de CO₂ com o cluster (ZnO)₂₂ RHF/3-21G*//AM1. A diferença entre o DOS para a interação do CO₂ e do cluster puro aparece, principalmente, no intervalo de 15 e 20 eV para todos os modelos.

A interação de NH₃

A Tabela 4 e a Figura 5 mostram os resultados da otimização dos parâmetros geométricos AM1 para a interação da molécula de NH₃ com o cluster (ZnO)_n (n = 22 e 60). A Tabela 5 apresenta os resultados RHF/3-21G*//AM1. A adsorção molecular de NH₃ tem dois sítios diferentes: 2C e 3C, zinco com números de coordenação dois e três, respectivamente, Figura 5. A adsorção no sítio 2C tem uma energia de ligação AM1 que varia entre 126,6-157,5 kJ/mol, enquanto que na adsorção no sítio 3C (dissociação) existe uma variação entre 31,6-40,5 kJ/mol. O método *ab initio* apresenta valores de energia de ligação para adsorção molecular (Tabela 5) bastante elevados, em relação aos respectivos valores AM1, e também com relação ao calor de adsorção experimental de 118 kJ/mol⁷². Métodos DFT também apresentam um valor do calor de adsorção superior ao experimental, para a superfície relaxada de 146kJ/mol⁷³. O valor elevado encontrado no método *ab initio* deve-se provavelmente ao uso de superfície

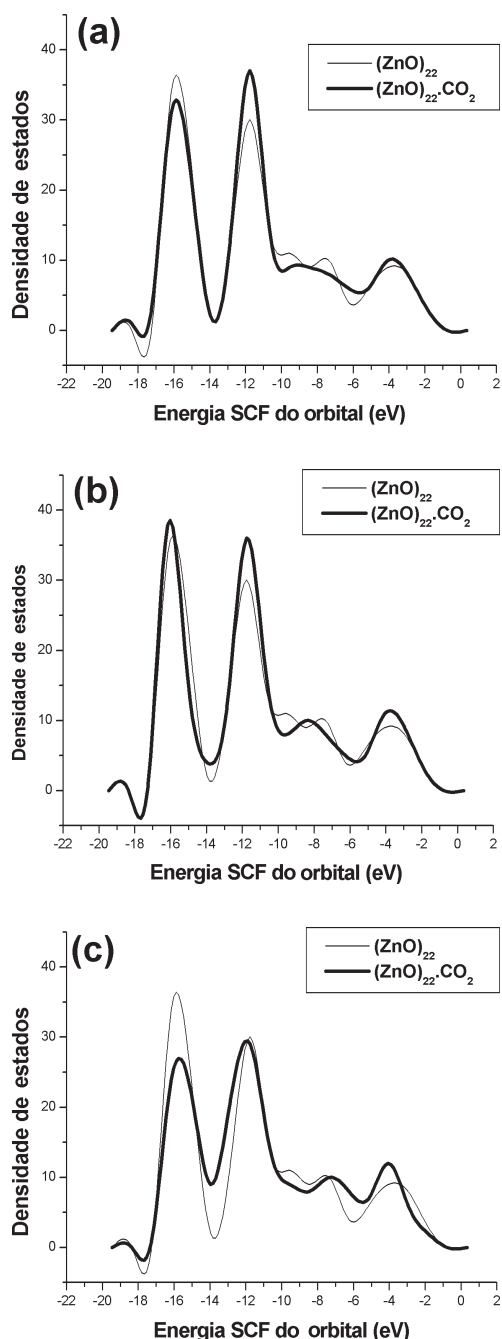


Figura 4. Densidade de estados para a interação de CO_2 em $(\text{ZnO})_{22}$ com a metodologia RHF/3-21G*/AM1: (a) interação I; (b) interação II; (c) interação III

Tabela 4. Resultados AM1³⁷ para a interação da molécula de NH_3 em cluster $(\text{ZnO})_n$ ($n=22$ e 60)

n	Sítio	EL	Q ^a	HOMO	Gap
22	2C	157,5	0,27	-7,04	4,16
	3C	31,6	0,18	-7,06	4,18
	-NH ₂	616,2	-0,21 ^b	-7,00	4,18
60	2C	126,6	0,32	-5,91	2,30
	3C	40,5	0,22	-5,93	2,19
	-NH ₂	210,0	-0,32 ^b	-6,18	2,60

a) Q: carga de Mulliken para NH_3 ; b) cargas de Mulliken para NH_2 ; c) ligação O – H devido à dissociação de NH_3 .

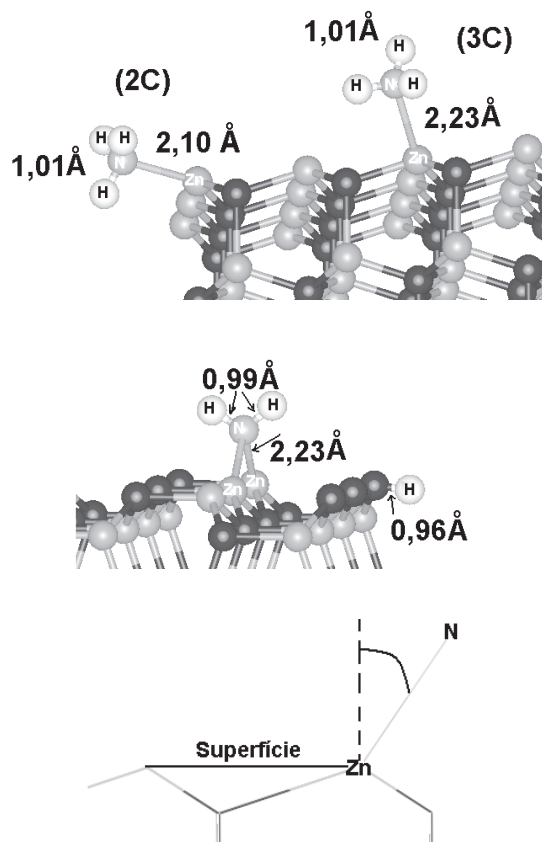


Figura 5. Resultado AM1 da otimização dos parâmetros geométricos da molécula de NH_3 em $(\text{ZnO})_{60}$

Tabela 5. Resultados *ab initio* (RHF/3-21G*/AM1) para a interação da molécula de NH_3 em cluster $(\text{ZnO})_{22}$

n	Sítio	EL	Q	HOMO	Gap
22	2C	245,8	0,17	-3,93	6,80
	3C	82,0	0,25	-3,74	6,58
	-	673,1	-0,26	-3,34	6,45

EL = energia de ligação; Q = cargas de Mulliken; Gap = HOMO-LUMO.

não relaxada como, por exemplo, no caso DFT em superfície não relaxada de 213 kJ/mol⁷³. As cargas de Mulliken para a adsorção molecular, 2C e 3C, não apresentam alteração significativa para os diferentes modelos. Entretanto, os valores para a energia do HOMO e “gap” são afetados significativamente na formação da espécie – NH_2 (ver Figura 5).

O ângulo entre a normal à superfície e o átomo de nitrogênio ligado ao zinco (Figura 5), é de 30,32° (2C) e 35,9° (3C) para o modelo $(\text{ZnO})_{22}$ e 13,9° (2C) e 34,5° (3C) para o modelo $(\text{ZnO})_{60}$, enquanto que o valor experimental varia entre 33 e 41° para o ângulo entre a normal à superfície e o nitrogênio⁷⁴, novamente validando a otimização da geometria AM1 com o modelo de maior tamanho. O estudo AM1 da adsorção do CO em ZnO ^{40,42} apresenta, também, uma boa relação de geometria quando comparado com valores experimentais.

A Figura 6 apresenta a densidade de estados RHF/3-21G*/AM1 para a interação de NH_3 com o $(\text{ZnO})_{60}$. Todas as interações exibem maior variação entre o “cluster” puro e a interação do NH_3 no intervalo de -6,0 a -10,0 eV. A menor energia de ligação, sítio 2C, apresenta uma análise do DOS similar ao do “cluster” puro. A formação

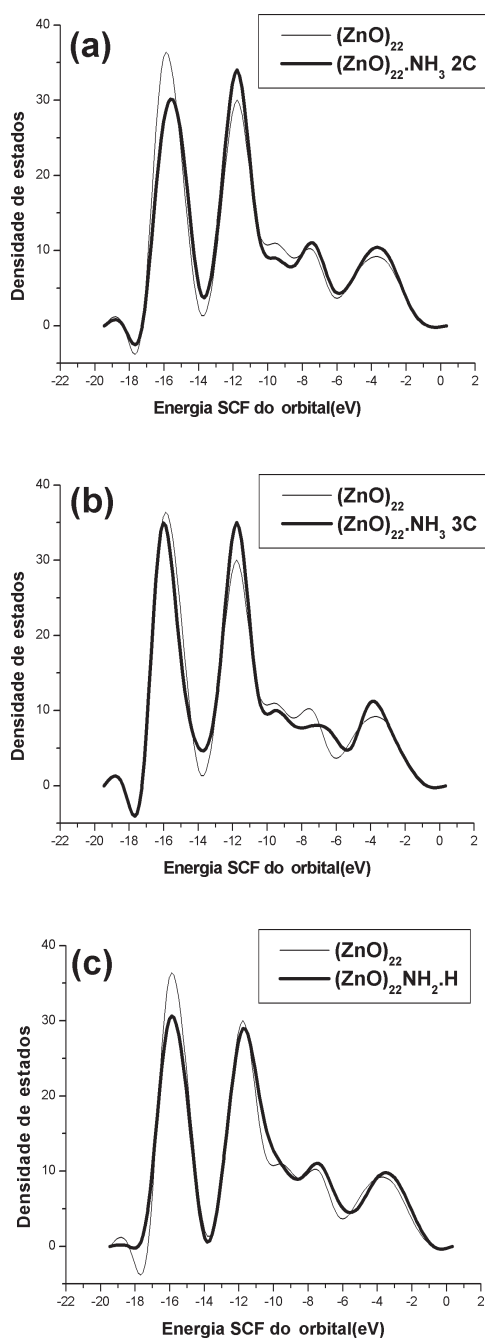


Figura 6. Densidade de estados para a interação de NH₃ em (ZnO)₂₂ com a metodologia RHF/3-21G*/AM1: (a) interação 2C; (b) interação 3C; (c) interação -NH₂

do NH₂ produz a maior alteração na análise do DOS em relação ao “cluster” puro. O espectro de fotoemissão ultravioleta (UPS) para a adsorção de NH₃ com baixo recobrimento indica duas novas bandas de 16,5 e 12,5 eV. Estes picos são relacionados aos estados 1e e 3a₁ na adsorção química, respectivamente⁵².

CONCLUSÕES

Foi realizada a simulação da adsorção das moléculas de CO, CO₂ e NH₃ sobre a superfície de ZnO utilizando o método semi-empírico AM1 para otimização e o método RHF com função de base 3-21G* com as estruturas otimizadas AM1.

- i) A interação da molécula de CO₂ em superfície de ZnO é mais forte que a interação da molécula de CO, podendo influir na síntese de metanol, conforme sugere também a literatura.
- ii) A adsorção (tipo III), forma uma espécie $(-\text{Zn}-\text{CO}_2)^{0,26}$, em concordância com os resultados experimentais e produz uma forte alteração nos valores do HOMO, “gap” e cargas de Mulliken.
- iii) A adsorção de NH₃ sobre o sítio 2C apresenta uma energia de ligação entre 126,6-157,5 kJ/mol, enquanto que a adsorção no sítio 3C tem energia de ligação no intervalo de 31,6-40,5 kJ/mol, em concordância com o valor experimental de 118 kJ/mol para o calor de adsorção.
- iv) O método AM1 apresentou bons resultados de parâmetros geométricos quando comparado com dados experimentais.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP (Proj. 1999/03097-6), CAPES e CNPq/CTPETRO. Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Simulação Molecular da Unesp de Bauru.

REFERÊNCIAS

1. Hohenberger, G.; Tomandl, G.; Ebert, R.; Taube, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 2067.
2. Wenas, W. W.; Yamada, A.; Takahashi, K.; Yoshino, M.; Konagai, M.; *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 7119.
3. Kingery, D.; *Advances in Ceramics* **1981**, 1.
4. Heiland, G.; Kohl, D.; *Phys. Status Solidi A* **1978**, *49*, 27.
5. Kobayashi, A.; Sankey, O. F.; Dow, J. D.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater Phys.* **1983**, *B28*, 946.
6. Baresel, D.; Gellert, W.; Sarholz, W.; Scharner, P.; *Sens. Actuators* **1984**, *6*, 35.
7. Shido, T.; Iwasawa, Y.; *J. Catal.* **1991**, *129*, 343.
8. Au, C. T.; Hirsch, W.; Hirschwald, W.; *Surf. Sci.* **1988**, *197*, 391.
9. Rethwisch, D. G.; Dumesic, J. A.; *Appl. Catal.* **1986**, *21*, 97.
10. Heiland, G.; Lüth, H.; *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Elsevier: Amsterdam, 1984, vol. 3, part B.
11. Fu, S. S.; Somorjai, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4542.
12. Millar, G. J.; Rochester, C. H.; Waugh, K. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 3497.
13. Vohs, J. M.; Barteau, M. A.; *Surf. Sci.* **1986**, *176*, 91.
14. Gopel, W.; *Sens. Actuators* **1989**, *16*, 167.
15. Longo, E.; Varela, J. A.; Senapeschi, A. N.; Whittmore, O. J.; *Langmuir* **1985**, *1*, 456.
16. Longo, E.; Varela, J. A.; Santilli, C. V.; Whittmore, O. J.; *Advances in Ceramics* **1984**, *10*, 526.
17. Campbell, C. T.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1435.
18. Gates, B. C.; *Catalytic Chemistry*, Wiley: New York, 1991.
19. Chaturvedi, S.; Rodríguez, J. A.; Hrbek, J.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10860.
20. Boccuzzi, F.; Borello, E.; Zecchina, A.; Bossi, A.; Camia, M.; *J. Catal.* **1978**, *51*, 150.
21. Tsyganenko, A. A.; Lamotte, J.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1989**, *85*, 2397.
22. Hussain, G.; Sheppard, N.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 1615.
23. Idriss, H.; Barteau, M. A.; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3382.
24. Ghiotti, G.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; *Surf. Sci.* **1993**, *287*, 228.
25. Gay, R. R.; Nodine, M. H.; Henrich, V. E.; Zeiger, H. J.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6752.
26. Gopel, W.; Bauer, R. S.; Hansson, G.; *Surf. Sci.* **1980**, *99*, 138.
27. Grunze, M.; Hirschwald, W.; Hofmann, D.; *J. Cryst. Growth* **1981**, *52*, 241.
28. Zwicker, G.; Jacobi, K.; *Surf. Sci.* **1983**, *131*, 179.
29. Spanhel, L.; Anderson, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826.
30. Matsuoka, M.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1971**, *10*, 736.
31. Abrahams, S. C.; Bernstein, J.; *Acta Crystallogr., Section B: Struct. Sci.* **1969**, *25*, 1233.
32. Klier, K.; *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 243.
33. Fujita, S. I.; Ito, H.; Takezawa, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3094.
34. Au, C. T.; Hirsch, W.; Hirschwald, W.; *Surf. Sci.* **1988**, *199*, 507.
35. Matsushita, S.; Nakata, T.; *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 665.
36. Morimoto, T.; Yanai, H.; Nagao, M.; *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 471.
37. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *70*, 367.

38. Nakatsuji, H.; Yoshimoto, M.; Umemura, Y.; Takagi, S.; Hada, M.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 694.
39. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Tostes, J. G. R.; Taft, C. A.; Andres, J.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, *109*, 19.
40. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andres, J.; Taft, C. A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1996**, *363*, 249.
41. Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 861.
42. Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Longo, E.; Andrés, J.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *397*, 147.
43. Baetzold, R. C.; *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4150.
44. Anderson, A. B.; Nichols, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1385.
45. Anderson, A. B.; Nichols, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4742.
46. Zhanpeisov, N. U.; Zhidomirov, G. M.; Baerns, M.; *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 9.
47. Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T.; *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6648.
48. Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T.; *Surf. Sci.* **1988**, *197*, 567.
49. Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *330*, 301.
50. Martins, J. B. L.; Moliner, V.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *330*, 347.
51. Sekine, R.; Adachi, H.; Morimoto, T.; *Surf. Sci.* **1989**, *208*, 177.
52. Lin, J. Y.; Jones, P. M.; Lowery, M. D.; Gay, R. R.; Cohen, S. L.; Solomon, E. I.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 686.
53. Casarin, M.; Favero, G.; Glisenti, A.; Granozzi, G.; Maccato, C.; Tabacchi, G.; Vittadini, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3247.
54. Lai, W.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1992**, *89*, 217.
55. Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Longo, E.; Andres, J.; *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1997**, *398*, 457.
56. Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Muellerwesterhoff, U. T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589.
57. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
58. Barteau, M. A.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1413.
59. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
60. Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
61. Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andres, J.; *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chemistry Symposium* **1993**, *27*, 643.
62. Stewart, J. J. P.; *QCPE Bull.* **1983**, *3*, 43.
63. Broyden, C. G.; *J. Inst. Math. Appl.* **1970**, *6*, 222.
64. Fletcher, R.; *Comp. J.* **1970**, *13*, 317.
65. Goldfarb, D.; *Mathem. Comput.* **1970**, *24*, 23.
66. Shanno, D. F.; *Mathem. Comput.* **1970**, *24*, 647.
67. Sambì, M.; Granozzi, G.; Rizzi, G. A.; Casarin, M.; Tondello, E.; *Surf. Sci.* **1994**, *319*, 149.
68. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr; R. E. Stratmann.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K.N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Peterson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malik, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzales, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; *Gaussian, Inc., Pittsburgh PA* 1998.
69. Bolis, V.; Fubini, B.; Giamello, E.; Reller, A.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1989**, *85*, 855.
70. Hotan, W.; Gopel, W.; Haul, R.; *Surf. Sci.* **1979**, *83*, 162.
71. Solomon, E. I.; Jones, P. M.; May, J. A.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2623.
72. Breneman, C. M.; Wilberg, K. B.; *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 361.
73. Casarin, M.; Tondello, E.; Vittadini, A.; *Surf. Sci.* **1994**, *303*, 125.
74. Ozawa, K.; Hasegawa, T.; Edamoto, K.; Takahashi, K.; Kamada, M.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9380.