

Influência do modelo no uso do método Oniom

João B. L. Martins(PQ)¹, Carlton A. Taft (PQ)², Elson Longo (PQ)³.

Lopes@unb.br

www.unb.br/iq/lqc.

1- UnB, Instituto de Química, Laboratório de Química Computacional, CP 04478, Brasília, DF, 70919-970

2- Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, DMF, R. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, R.J. 22290-180

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

Palavras Chave: Método Oniom, ab initio, dissociação.

Introdução

Moléculas que interagem com superfícies de ZnO tem sido objeto de diversos estudos, através de diferentes modelos teóricos. Os métodos semi-empíricos NDDO foram usados para estudar a interação de H₂, CO e H₂O com sítios ativos da superfície de ZnO [1]. Uma série de cálculos ab initio foram usados para estudar a adsorção das moléculas de H₂O, NH₃, CO, H₂, e CO₂ em superfícies de ZnO [2]. Porém até o presente momento, os estudos realizados empregam modelos com um pequeno número de átomos.

Para a construção de modelos em fase condensada, podemos 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.

Neste estudo o método Oniom em três camadas foi utilizado. A primeira camada consiste do método CCSD, a segunda camada do método RHF(UHF) e a terceira camada consiste de mecânica molecular (campo de força UFF). Foram utilizadas duas bases, a 3-21G e a 6-31G* para identificar a influência da função de base. O programa Gaussian98 [3] foi utilizado para a otimização da dissociação da água e do hidrogênio.

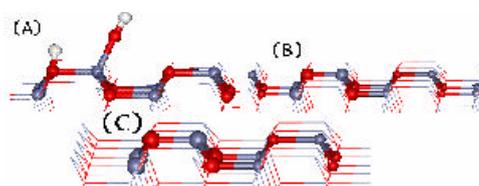
Resultados e Discussão

Foi utilizado um modelo de (ZnO)₃₄₈ para representar a superfície do óxido, com três diferentes partições (Figura 1) para a camada alta: modelo A (ZnO)₁, modelo B (ZnO)₆ e modelo C, (ZnO)₃.

A Tabela 1 mostra os resultados de energia de ligação para a dissociação do H₂ e da H₂O. Os

valores mostram uma concordância da função de base para a dissociação de H₂. Entretanto, no caso da H₂O o modelo A apresenta um aumento da energia de interação com o aumento da função de base, o mesmo ocorrendo com o modelo B, mas não com o modelo C. O modelo A é o menor modelo da camada CCSD, apresentando maior energia de interação que o modelo C. Entretanto o modelo B, que tem o mesmo tamanho da camada alta que o modelo C apresenta valores maiores que o modelo C para o hidrogênio e diferente comportamento para a H₂O. O aumento da camada alta e da camada média no modelo B leva a uma maior energia de interação, considerando a base estendida 6-31G*, com relação ao modelo A. Estudos de BSSE serão realizados.

Figura 1. Modelos utilizados no estudo da



dissociação.

Tabela 1. Resultados Oniom (CCSD:RHF:UFF) da energia de interação (kJ.mol⁻¹) para a dissociação de H₂ e H₂O em ZnO.

Função de Base	Modelo A	Modelo B	Modelo C
H ₂ (3-21G)	339,7	363,8	327,9
H ₂ (6-31G*)	302,5	292,3	289,7
H ₂ O(3-21G)	427,7	346,7	378,5
H ₂ O(6-31G*)	442,2	393,6	332,1

Conclusões

Os estudos dos diferentes modelos de partição do Oniom mostram uma variação na energia de interação para a dissociação da água e hidrogênio em superfície de ZnO.

Agradecimentos

Finatec, CNPq, Cenapad/SP, LNCC.

¹ Martins, JBL, Andres, J, Longo, E, Taft, CA, Int. J. Quantum Chemistry, 57 (1996) 861

² Martins, JBL, Sambrano, JR, Vasconcellos, LAS, Longo, E, Taft, CA, Química Nova, 27 (2004) 10.

³ M. J. Frisch, et. al., *Gaussian 98, Revision A.11*, 1998, Gaussian, Inc.