

Estudo ONIOM da dissociação de água e hidrogênio em ZnO.

João B. L. Martins (PQ)¹, Elton A. S. de Castro (PQ)². lopes@unb.br.

1) UnB, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF, 70904970, Brasil; 2) Universidade Estadual de Goiás, Av. Universitária, Setor Universitário, 73800-000 - Formosa, GO, Brasil.

Palavras Chave: ZnO, ONIOM, modelagem.

Introdução

A interação de moléculas de CO, CO₂ e H₂ em superfícies de ZnO tem importantes aplicações na formação catalítica do metanol. As superfícies de ZnO têm uma ampla aplicação, tal como em síntese de metanol, reações de hidrogenação de hidrocarbonetos saturados, dentre outras. A adsorção de hidrogênio em ZnO foi estudada por diversos métodos experimentais e teóricos [1-2]. A dissociação das moléculas de água foi estudada em superfície (0001) de ZnO [3].

Desta forma, cálculos ONIOM usando teoria CCSD foram empregados para estudar a dissociação de moléculas de água e hidrogênio em superfícies de ZnO. Modelos de aglomerados foram utilizados para descrever as superfícies de ZnO. Três diferentes modelos (Figura 1) foram utilizados, para estudar a energia de interação. As geometrias foram otimizadas.

Resultados e Discussão

Os cálculos ONIOM foram realizados com três camadas de teoria (Figura 1) com o programa Gaussian03 [4]. Os cálculos com todos os elétrons foram realizados com as funções de base 3-21G* e 6-31G*. O método RHF foi usado para o nível intermediário. O método de Coupled Cluster com substituições simples e duplas (CCSD) foi usado para a camada de mais alto nível. A mecânica molecular foi usada para tratar o sistema completo, menor nível, através do campo de força UFF (Universal Force Field).

Os resultados geométricos mostram uma configuração semelhante a posição do tetraedro do ZnO, para os sítios de dissociação do H₂ e da H₂O.

Tabela 1 – Resultados ONIOM.

	ΔE (kJ/mol)	D(Zn _(s) -H) Å	D(O _(s) -H) Å
H ₂ (3-21G)	148*	1,672	1,018
H ₂ (6-31G*)	142*	1,739	1,009
H ₂ O(3-21G)	685,9**	1,640	0,912
H ₂ O(6-31G*)	250,0**	1,652	0,925

A função de base 3-21G apresenta os maiores valores de energia para a dissociação de H₂ e H₂O. O valor elevado de energia de dissociação da água pode ser explicado usando a contribuição

eletrostática para esta interação, onde o momento dipolar associado a molécula dissociada é 3-21G:1, 43D, 6-31G*:1, 51D, enquanto que a distância otimizada Zn-OH é 3-21G:1,640Å; 6-31G*:1,652Å.

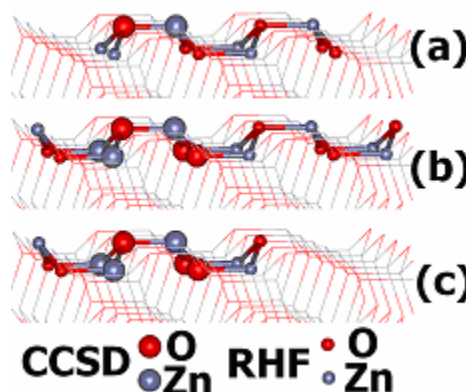


Figura 1. Representação esquemática dos modelos de ONIOM utilizados.

Conclusões

Cálculos ONIOM utilizando o método CCSD foram utilizados para estudar a dissociação de hidrogênio e água em ZnO. As energias de dissociação são menores que as apresentadas pelas moléculas livres. Enquanto que estas energias são mais estáveis que para a adsorção das mesmas moléculas.

Agradecimentos

CNPq, FINATEC, FUNPE/UnB, CAPES.

1. A. L. Dent and R. J. Kokes, J. Phys. Chem., 73 (1969) 3772.
2. J. B. L. Martins, E. Longo, O. D. R. Salmon, V. A. A. Espinoza and C. A. Taft, Chem. Phys. Lett., 400 (2004) 481.
3. M. Nagao, R. Kumashiro, T. Matsuda and Y. Kuroda, Thermochim. Acta, 253 (1995) 221.
4. M. J. Frisch, et al, Gaussian 03, Revision D1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.