

# Modelos Teóricos de Adsorção de H<sub>2</sub> e CO em Superfícies de ZnO Utilizando Aglomerados

João B. L. Martins, Carlton A. Taft, Ricardo Gargano & Elton A. S. Castro

A adsorção de H<sub>2</sub> e CO em superfícies de ZnO é importante para estudos em catálise e sensores químicos. Assim, diversos estudos teóricos e experimentais foram desenvolvidos. Os modelos de aglomerados e modelos periódicos são ferramentas úteis para estudos computacionais utilizando diferentes metodologias de química teórica, como, por exemplo, métodos Hartree-Fock, funcionais de densidade e semi-empíricos. Esta revisão apresenta os estudos relacionados com a adsorção de CO e H<sub>2</sub>, bem como a dissociação de H<sub>2</sub>, nas superfícies do ZnO, assim como, em superfície de Cu/ZnO. São discutidas as energias de ligação, transferência de carga de Mulliken, densidades de estado, frequências vibracionais e geometrias otimizadas.

**Palavras-chave:** *ZnO, superfícies, funcional de densidade, semi-empírico.*

Adsorption of H<sub>2</sub> and CO on ZnO surfaces is important for the study of catalysis and chemical sensors. Therefore, various theoretical and experimental studies have been developed. The cluster and periodic models are useful tools for theoretical studies using different methodologies of computational chemistry, e.g., Hartree-Fock methods, density functionals and semi-empiricals. This revision presents studies related to the adsorption process of CO and H<sub>2</sub>, as well as the H<sub>2</sub> dissociation on ZnO surfaces, and also the Cu/ZnO surfaces. Binding energies, Mulliken charge transfer, density of states, vibrational frequencies and optimized geometries were discussed.

**Keywords:** *ZnO, surfaces, density functional, semiempirical.*

# Introdução

Consideráveis esforços teóricos tem sido realizados<sup>1-25</sup>, no sentido de desenvolver o conhecimento do ZnO como catalisador, além de auxiliar com dados complementares aos obtidos experimentalmente. Estudos teóricos em estado sólido utilizando os modelos de aglomerado e periódico têm sido uma ferramenta bastante útil para a química quântica, com variadas aplicações destes modelos<sup>1-14,16-23</sup>. Essencial para o sucesso do modelo de aglomerado têm sido o entendimento e o estudo de seus limites<sup>26-28</sup>. A oscilação nas propriedades calculadas para espécies adsorvidas como função do tamanho do aglomerado é de particular interesse. Estas propriedades dependem do tamanho do modelo de aglomerado, bem como de outros diversos fatores, como por exemplo, do conjunto de base, relaxamento da superfície e da metodologia utilizada, como é o caso do Potencial Efetivo de Carço (ECP), bastante útil para o estudo de aglomerados de maior tamanho<sup>29</sup>.

O modelo de aglomerados tem sido, desta forma, extensivamente utilizado para o estudo de quimiossorção de átomos e moléculas em metais<sup>24,25</sup> e superfícies de óxidos<sup>25</sup>. Também tem mostrado ser adequado para a descrição de ligações químicas na superfície, frequências vibracionais e geometrias, resultando assim em muitos importantes trabalhos teóricos em quimiossorção catalítica. Em particular, notamos que as superfícies de óxido de zinco e de óxido de magnésio tem sido estudada por métodos semi-empíricos e *ab initio* com aglomerados ou utilizando outros métodos, como a teoria do funcional da densidade (DFT), potenciais modelos (AIMP), ou *ab initio* periódico.

Superfícies de óxidos são sistemas de especial importância em ciências dos materiais<sup>30-32</sup>. Pesquisas de materiais eletrônicos, tais como, células foto-voltáicas<sup>33</sup>, varistores<sup>34</sup>, e uma diversidade de estudos e aplicações relacionadas a defeitos<sup>35</sup>, catálise<sup>36</sup>, sensores de gases e quimiossorção<sup>37-39</sup> tem sido extensivamente apresentada na literatura. No campo de catálise química, MgO, ZnO e SnO<sub>2</sub>, são conhecidos por catalisarem diferentes reações, desde a desidratação de álcoois até a hidrogenação de olefinas<sup>36</sup>. Em particular, a superfície do ZnO tem uma diversificada atividade catalítica para um grande número de reações, tais como adsorção e dissociação H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub><sup>40-42</sup>

formando superfícies hidroxiladas, oxidação do CO e a dissociação heterolítica do H<sub>2</sub> no processo catalítico de síntese do metanol<sup>43,44</sup>, adsorção reversível de CO e CO<sub>2</sub> e reação de troca de gás de água<sup>40,42</sup>. Do ponto de vista experimental, o semicondutor ZnO, tem uma excelente transparência ótica que permite estudos da superfície utilizando técnicas de infravermelho (IR)<sup>45</sup>. Por outro lado, os desenvolvimentos em espectrometria tem esclarecido algumas importantes características da reatividade do ZnO, incluindo o requisito de diferentes sítios para adsorção do de H<sub>2</sub><sup>46-48</sup>, CO e CO<sub>2</sub><sup>45</sup> e H<sub>2</sub>O<sup>49,50</sup>. Além disso, o estudo de pequenas partículas (variando em tamanho de diâmetro < 10Å até 100 Å) e de aglomerados através da mecânica quântica é de especial interesse no campo de sensores químicos de gases, catálise e materiais nonocristalinos<sup>51,52</sup>.

O ZnO é um excelente protótipo<sup>34</sup> para o estudo de estrutura eletrônica de interfaces e propriedades de transportes em óxidos semicondutores. As superfícies do semicondutor do tipo n ZnO são, desta forma, de considerável interesse para aplicações tecnológicas em catálise e em particular, suas faces de menor índice de Müller foram extensivamente estudadas. O ZnO cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo da wurtzita, na qual cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro outros oxigênios vizinhos<sup>53</sup>. Existem três superfícies naturais: a polar em Zn, o plano hexagonal (0001), onde os íons zinco estão posicionados para fora, o plano polar em oxigênio o (0001), 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 superfície não polar (10 $\bar{1}0$ ) do ZnO é considerada como um sistema modelo natural para estudos experimentais termodinamicamente reversíveis bem definidos<sup>37</sup>. Existe ainda um interesse teórico e experimental na água como reagente na reação de gás de água com o ZnO como catalisador. A água molecular é adsorvida em ZnO com dissociação na superfície hidroxilada, ocorrendo a condensação bidimensional da H<sub>2</sub>O na superfície (10 $\bar{1}0$ ) do ZnO<sup>41,54</sup>.

Tanto teórico quanto experimentalmente são realizados estudos do mecanismo de crescimento do cristal e a sua correlação das variações nas propriedades eletrônicas. É conhecido que as propriedades fotocatalíticas, óticas,

eletroquímicas e eletrônicas do semicondutor dependem do tamanho do cristal<sup>52</sup>, com o crescimento do tamanho do aglomerado, as propriedades moleculares passam a ter um comportamento de semicondutor<sup>52</sup>, e que, a lacuna de energia entre o orbital mais alto ocupado e o orbital mais baixo desocupado (HOMO-LUMO, “highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital”) aumenta, enquanto que a energia de ligação diminui com o aumento do tamanho do aglomerado.

Como a catálise envolve ao menos que temporariamente, a adsorção de um dos reagentes, o estudo dos processos de adsorção são de importância fundamental, para a melhor compreensão da atividade catalítica da superfície de ZnO. Como, as variações da condutividade eletrônica de óxidos semicondutores, podem resultar da interação entre gases e a superfície, compreender os processos de superfície relacionados as variações na condutividade podem ser importantes para o desenvolvimento de sensor químico de estado sólido. Desta forma, o objetivo desta revisão é basicamente apresentar os estudos teóricos, baseado em diversas metodologias de química quântica, relacionados a interação de gases (CO e H<sub>2</sub>) em superfície de ZnO e Cu/ZnO, onde são utilizados modelos de aglomerados ou modelos periódicos para representar a superfície do óxido.

## Aspectos Experimentais

A interação de H<sub>2</sub> e CO com óxidos metálicos, em particular superfícies de ZnO, tem papel importante na síntese de metanol e hidrogenação de hidrocarbonetos insaturados<sup>42,44</sup>, a reatividade do ZnO mostra uma dependência com o plano da superfície exposto.

A maioria dos catalisadores comerciais consiste de pequenas partículas de metal em grandes superfícies de óxidos<sup>55</sup>. Em muitos catalisadores, o metal é a fase ativa, e os óxidos podem se comportar como materiais inertes ou podem modificar a atividade do metal interagindo através de ligações<sup>45</sup>. Em outros tipos de catalisadores, os óxidos formam parte da fase ativa, e a atividade total catalítica do sistema é determinada por interações cooperativas que envolvem o metal e sítios ativos do óxido. Um completo entendimento destes sistemas catalíticos requer a compreensão detalhada dos fatores que determina as interações entre os vários constituintes: metal ↔ óxido, metal ↔ adsorbato e

óxido ↔ adsorbato<sup>56</sup>. Sistemas modelos gerados pelo vapor depositado do metal em filmes ultrafinos de óxidos tem recentemente emergido como uma proposta muito promissora para estudar catalisadores metal/óxido<sup>54,57</sup>. O sistema Cu/ZnO é um catalisador amplamente utilizado na síntese do metanol (CO + H<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH), a reação de troca de água (CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>), a hidrogenação do etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), e a reforma do metanol (CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>)<sup>44</sup>. No presente momento, não são conhecidos quais os sítios ativos no Cu/ZnO para a síntese do metanol.

Na dissociação heterolítica do H<sub>2</sub>, um átomo de hidrogênio torna-se ligado como próton com um átomo de oxigênio da superfície (identificado pela frequência de estiramento do grupo O-H), o outro torna-se ligado a um zinco exposto como hidreto (identificado pela frequência de estiramento do grupo Zn-H)<sup>46-48,58,59</sup>. As bandas a 3495 cm<sup>-1</sup> ν(OH) e 1710 cm<sup>-1</sup> ν(ZnH) foram bem estabelecidas por espectroscopias de infravermelho (IR)<sup>46,59</sup>, espalhamento inelástico de nêutron (INS)<sup>60</sup> e infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)<sup>47,48</sup>.

A temperatura ambiente (RT), H<sub>2</sub> é adsorvido em superfície de ZnO, formando duas espécies conhecidas como Tipo I e Tipo II<sup>61</sup>. A quimiossorção de H<sub>2</sub> do Tipo I é inicialmente rápida e reversível, com a cobertura da superfície em 10% a RT, formando espécies OH e ZnH na superfície do ZnO, atribuídas no espectro de IR<sup>47,61</sup>. Estudos de difração de X-raios e microscopia eletrônica, indicaram que o H<sub>2</sub> é adsorvido em íons da superfície, localizados na borda entre os planos (0001) e (10 $\bar{1}$ 0)<sup>62</sup>.

A quimiossorção do Tipo II de H<sub>2</sub> é irreversível e ocorre inicialmente rápida, mas lenta em estágios posteriores, produzindo espécies inativas em IR, atribuídas ao H<sup>+</sup>. A forma e a localização do hidrogênio de Tipo II não é bem definida. Especula-se que o hidrogênio entra em sítios no interior do cristal. O calor de adsorção do H<sub>2</sub> decresce com o aumento da cobertura<sup>62</sup> de 60 a 14 kJ mol<sup>-1</sup>. O calor de adsorção a baixas coberturas de H<sub>2</sub> em ZnO dá 40 kJ mol<sup>-1</sup> para o Tipo I, e 14 kJ mol<sup>-1</sup> para o Tipo II. O baixo calor de adsorção associado com a dessorção irreversível de H<sub>2</sub> também foi interpretado como evidência de difusão de adsorbato para dentro do cristal, o qual escapa a detecção de IR. Hidrogênio molecular também é adsorvido, a baixas temperaturas (Tipo III)<sup>63</sup>, indicado

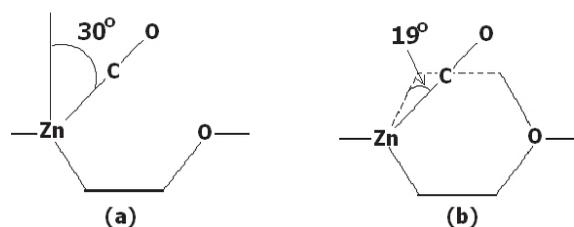
por uma frequência de estiramento a  $4131\text{ cm}^{-1}$  e um calor de adsorção entre  $9,2$  a  $10,5\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Vários trabalhos experimentais em infravermelho foram realizados investigando as espécies inativas de IR<sup>59</sup>. Ghioti *et al.*<sup>47</sup> atribuíram o hidrogênio do tipo II as espécies que são inativas no IR, as quais liberam elétrons para a banda de condução. Bocuzzi<sup>46</sup> foi quem primeiro propôs estruturas do tipo ponte para as espécies inativas do tipo II, baseado nas bandas do IR, de  $3400\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento de  $\text{O-H}\cdots\text{O}_{\text{superf}}$  e a  $1475\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de estiramento de  $\text{Zn-H}\cdots\text{Zn}$ . Entretanto, Howard e colaboradores<sup>60</sup> investigando o sistema  $\text{ZnO}/\text{H}_2$  usando incoerente INS e não encontrou bandas que poderiam ser atribuídas as espécies  $\text{Zn-H}\cdots\text{Zn}$ . Hussain e Sheppard<sup>48</sup> confirmaram a presença da banda a  $1475\text{ cm}^{-1}$ , através de transformada de Fourier-IR, atribuindo ao modo de estiramento  $\nu(\text{ZnHZn})$ . Entretanto, não confirmaram as espécies  $\text{O-H}\cdots\text{O}$  proposta por Bocuzzi<sup>46</sup>.

A altas temperaturas (acima de  $80^\circ\text{C}$ ), a adsorção de hidrogênio aumenta a condutividade eletrônica<sup>59</sup>. Foi proposto que o aumento irreversível da condutividade é devido a um mecanismo redução do  $\text{ZnO}$ , o qual libera elétrons para a banda de condução. Entretanto, a adsorção de  $\text{H}_2$  a RT causa um aumento reversível na condutividade.

Espectroscopia de fotoelétron ultravioleta (UPS) e estudos de calorimetria da interação entre CO e  $\text{ZnO}$  indicaram que a adsorção é reversível. A adsorção mostrou-se bastante similar nas quatro superfícies estudadas por UPS. Estudos de difração de raios X e microscopia eletrônica<sup>62</sup>, indicaram que o sítio preferencial para a adsorção de CO é no cation zinco não saturado exposto na borda entre os planos  $(0001)$  e  $(10\bar{1}0)$ , com o carbono ligado ao zinco da superfície. O calor de adsorção está entre  $44\text{-}52\text{ kJ mol}^{-1}$  para baixas coberturas<sup>62,64,65</sup>, o qual decresce com o aumento da cobertura. Espectroscopia de alta resolução perda de energia do elétron (HREELS) indicaram um decréscimo de  $0,03\text{ \AA}$ , com relação a molécula livre de CO, para o comprimento da ligação CO após adsorção<sup>66,67</sup>. Gay e colaboradores<sup>64</sup> determinaram um ângulo de  $30^\circ$  para a ligação entre o CO com a superfície  $(10\bar{1}0)$  com relação a normal a superfície, ou  $19^\circ$  com relação a posição ideal tetraédrica (Figura 1). Por outro lado, a adsorção do CO na superfície  $(000\bar{1})$  do  $\text{ZnO}$  foi estudada através

de espectroscopia de fotoelétron de raios X (XPS) e UPS, indicando que o CO é também quimicamente adsorvido nesta superfície, evidenciando uma forte ligação química do oxigênio da superfície com o carbono do CO<sup>68,69</sup>, formando uma espécie do tipo-CO<sub>2</sub>, também foi verificada a dessorção de CO<sub>2</sub>, após a adsorção de CO em superfícies de  $\text{ZnO}$ . O modo de deformação em  $250\text{ cm}^{-1}$  para as espécies Zn-C e a frequência de estiramento C-O em  $2202\text{ cm}^{-1}$  (maior que o valor de  $2143\text{ cm}^{-1}$  para o CO livre) para a superfície  $(10\bar{1}0)$ , foram identificados por D'Amico e colaboradores<sup>70</sup>, utilizando espectroscopia de perda de energia do elétron (EELS), indicando que esse aumento da frequência (cerca de  $60\text{ cm}^{-1}$ ) para a frequência de estiramento com relação ao CO livre é devido ao aumento da ordem de ligação do CO com uma doação negativa de carga do CO para a superfície<sup>64,66,70</sup>. Seanor e Amberg<sup>71</sup> investigaram as bandas de IR do sistema CO/ $\text{ZnO}$  e encontraram uma fraca e reversível adsorção a RT na região de  $2132\text{-}2122\text{ cm}^{-1}$ , estimando uma distância interatômica do CO entre  $1,12$  e  $1,13\text{ \AA}$ . Estudo de estrutura fina de absorção de raios X (NEXAFS), indicaram um valor de  $1,10\text{ \AA}$  para a molécula de CO adsorvida em  $\text{ZnO}$ , comparado com a distância de  $1,13\text{ \AA}$  da molécula de CO livre<sup>66</sup>.



**Figura 1.** Ângulo de ligação entre o CO com a superfície  $(100)$  do  $\text{ZnO}$ . Notação (a) com relação a normal à superfície; notação (b) com relação a posição tetraédrica ideal.

Estudos UPS sugerem que a ligação do CO é dominada pela interação s-doador do carbono final com o zinco da superfície<sup>66</sup>. Apesar do baixo calor de adsorção, no sistema  $\text{ZnO}/\text{CO}$ , a contribuição da doação s para a dominante interação eletrostática é importante<sup>66</sup>, removendo densidade eletrônica do orbital  $5s$  (fracamente antiligante) e reforçando a ligação C-O. Espectroscopia de alta resolução perda de energia de elétron (HREELS) da adsorção de CO em superfície  $(10\bar{1}0)$  mostram que o

aumento na frequência de estiramento CO é devida ao aumento da constante de força<sup>70</sup>, e não do acoplamento vibracional com a superfície (Zn-C). Espectroscopia de energia de fotoelétron de fóton variável do sistema a CO/ZnO<sup>67</sup>, mostram uma variação de 1,3 eV do pico 5s do CO para energia mais baixa, após a adsorção em superfície CO/ZnO<sup>67</sup>, um decréscimo da função trabalho também foi encontrada após a adsorção<sup>66</sup>.

## TÉCNICAS UTILIZADAS PARA REPRESENTAR A SUPERFÍCIE DO ZnO

Existem argumentos químicos para as vantagens de modelar aglomerados de reações químicas localizadas na superfície ou no sólido<sup>24</sup>. Como resultado, existe a tendência de entender uma descontinuidade ao longo da série de pequenos aglomerados → grandes aglomerados → pequenas partículas metálicas → grandes partículas → superfícies de monocristais. Na aproximação aglomerado-superfície a interação adsorbato-substrato é predominantemente localizada<sup>28</sup>. Funções de onda e propriedades eletrônicas do aglomerado-superfície podem ser obtidas utilizando qualquer método de química quântica, gerando informações, tais como, energias de ligação, geometrias de equilíbrio, ionicidades locais, propriedades vibracionais, potenciais de ionização, entre outros<sup>24,72</sup>. Neste caso, estamos desprezando o acoplamento entre o aglomerado local com o ambiente do substrato (potencial embutido)<sup>24,72</sup>. A aproximação torna-se mais representativa quanto maior o tamanho do aglomerado, quando alcançado a convergência do tamanho do aglomerado. Existem várias formas de incluir efeitos do ambiente no cálculo do aglomerado, como por exemplo, usar um potencial externo fixo periódico, um dos efeitos do potencial embutido é a diminuição da energia de ligação. O modelo embutido leva em consideração as influências do resto do material, ou seja, um modelo de perturbação do aglomerado, ligando o aglomerado ao resto do cristal. Os modelos de aglomerado, (ZnO)<sub>n</sub>, utilizados na literatura tem tamanho variado, desde n=3 até 60<sup>6,11</sup> (Figura 2).

Efeito, tais como, de relaxamento ou de reconstrução da superfície podem ser muito importante em processos de quimiossorção e de reações em superfícies. Entretanto, como a superfície tem um grande número de graus de liberdade, um grande e formidável número de cálculos

seria necessário, se tais efeitos fossem incluídos nos passos das reações calculados, levando assim a um enorme esforço computacional, muitas vezes proibitivo. Portanto, em muitos estudos teóricos o relaxamento não é considerado, ou seja, a geometria do aglomerado é derivada dos parâmetros experimentais e é mantida fixa ao longo dos cálculos, ou é previamente otimizada e mantida fixa durante a adsorção.

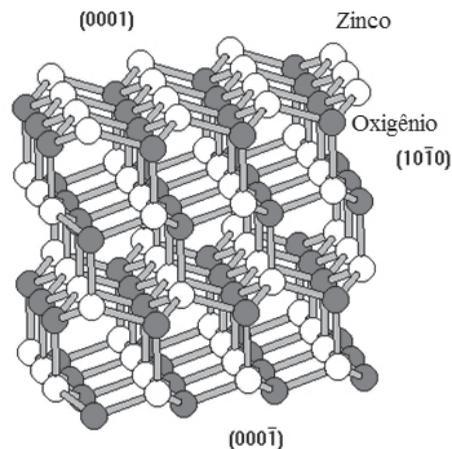


Figura 2. Modelo de Aglomerado de (ZnO)<sub>60</sub><sup>6</sup>.

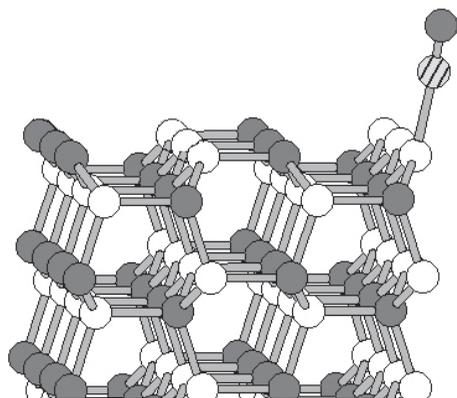
## Métodos Teóricos

A aplicação de métodos de química teórica em estudos de óxidos é mais recente que em metais, principalmente devido a complexidade na descrição de superfícies de óxidos, bem como a mesma situação experimental, observada através da relação entre o número de estudos de óxidos/metais<sup>73</sup>. Dentre os métodos o auto-consistente Hartree-Fock (HF) de Combinação-linear-de-orbitais-atômicos em orbitais moleculares (SCF HF LCAO MO) foi utilizado em estudos de adsorção de gases em superfícies de óxidos. Podemos separar em dois grupos os semi-empíricos e o *ab initio*. Os mais comuns semi-empíricos são os derivados do NDDO de Pople, o MNDO<sup>74</sup>, o AM1<sup>75</sup> e o PM3<sup>76</sup>. Seguindo a técnica intermediária de Pople, o INDO/S é também utilizado em estudos de adsorção, principalmente devido a sua parametrização espectroscópica. No entanto, outro método utilizado, menos rigoroso e bastante difundido, é o método de Hückel, seguido do Hückel estendido (EHT). Os métodos semi-empíricos são diferenciados do

*ab initio*, devido a parametrização empírica utilizada no primeiro, enquanto que no *ab initio* todas as integrais são utilizadas. O método *ab initio*, desta forma, é bastante sofisticado, e para casos mais simples, os resultados podem ser comparados quantitativamente com os resultados experimentais. No entanto, também aumenta o nível de sofisticação dos computadores necessários para tais cálculos, os quais necessitam de arquiteturas de alto desempenho e de maior capacidade de armazenamento de dados, este fator é dependente do tamanho do sistema estudado. Portanto, na última década vários métodos foram desenvolvidos para diminuir o esforço computacional em cálculos *ab initio* e manter a precisão. Principalmente utilizado em estudos de adsorção está o método do ECP, o qual substitui os elétrons internos, quimicamente inertes, por uma projeção, mantendo os elétrons de valência. Também são utilizados os métodos derivados do Funcional de Densidade, principalmente os GGA (“generalized gradient approximation”) e os híbridos HF e DFT. Métodos estatísticos e de mecânica molecular são ainda pouco utilizados em estudos de adsorção em sistemas ZnO e Cu/ZnO.

## Adsorção de CO e H<sub>2</sub>

A geometria de adsorção do CO em óxido de zinco, com a ligação do C ao zinco da superfície (Figura 3), é amplamente aceita, tanto a nível experimental quanto teórico. Entretanto, apenas alguns autores estudaram a formação do CO<sub>2</sub> em superfície de ZnO, com os métodos MNDO, AM1, PM<sup>36</sup> e ASED-MO<sup>19</sup>, apesar de evidências experimentais<sup>19,69</sup>.



**Figura 3.** Adsorção do CO na superfície (100) do ZnO, com formação da interação Zn-C.

Cálculos com teoria de Hückel estendida (EHT) em um modelo periódico, por Baetzold<sup>15</sup>, foram realizados para modelar a atividade das superfícies polar (0001) e apolar (10 $\bar{1}0$ ) do ZnO. Foi estudada a reação de formação do metanol a partir do CO e H<sub>2</sub> em ZnO e Cu<sup>+</sup>/ZnO. A molécula de CO foi colocada normal a superfície (10 $\bar{1}0$ ), fazendo a ligação Zn-C, com a geometria fixa. A superfície (10 $\bar{1}0$ ) mostrou-se mais estável para a adsorção em Cu<sup>+</sup>/ZnO. Um caráter doador foi proposto para o Cu<sup>+</sup> na superfície polar.

Rodriguez e Campbell<sup>23</sup> estudaram a adsorção de CO em superfícies de ZnO e de Cu adsorvido e substituído em ZnO. Utilizando o método semi-empírico INDO/2 e INDO/S, com aglomerados com no máximo 26 átomos, (ZnO)<sub>13</sub>, para representar as superfícies não relaxadas e sem reconstrução de ZnO. Mostrando que o Cu adsorvido ou substituído em ZnO tem carga formal “+2”, ao contrário do proposto experimentalmente “+1”<sup>44</sup>. No entanto a natureza exata das espécies de cobre no ZnO ainda não é bem conhecida. Em contraste a adsorção do CO em Cu(100), após adsorção de CO em ZnO(0001), o INDO/S mostra um pequeno aumento na ordem de ligação C-O. Este resultado está em concordância com resultados espectros experimentais de HREELS e IR, no qual a frequência de estiramento do CO aumenta com a adsorção em ZnO. Os autores propõem que o aumento da frequência é devido a diminuição de população do orbital 5 $\sigma$  (que é fracamente antiligante), resultando assim num fortalecimento da ligação, e como a retro-doação  $\pi$  é muito pequena o efeito total é o aumento da ordem de ligação CO.

Anderson e Nichols<sup>14</sup> utilizaram o método paramétrico baseado no EHT, “superposição e deslocalização do elétron no orbital molecular” (ASED-MO) para o estudo do efeito de relaxamento na adsorção de CO em ZnO. Foi utilizado o aglomerado (ZnO)<sub>n</sub> com n < 14 para calcular a interação da molécula de CO com o íon zinco não saturado. O valor calculado do relaxamento da superfície (0001) e (000 $\bar{1}$ ) foi de 0,35 e 0,15 Å, respectivamente, próximo ao valor experimental de 0,3Å de Lubinsky e colaboradores<sup>77</sup>. No entanto, existem estudos experimentais que discordam do efeito de relaxamento na superfície (0001)<sup>78</sup>. Para a adsorção do CO, encontraram a constante de força C-O de 19,8 mdyn Å<sup>-1</sup>.

Lai<sup>20</sup> realizou cálculos teóricos com o método variacional discreto DV-Xa, com um aglomerado (ZnO)<sub>8</sub>

com geometria fixa calculada em diferentes ângulos Zn-CO, para o estudo da adsorção de CO em ZnO através dos orbitais de fronteira, densidade de estados e densidades de carga. CO foi adsorvido em um aglomerado de CuO-ZnO, mostrando uma retro-doação do Cu para o CO  $2\pi$ .

Zhanpeisov e colaboradores<sup>79</sup>, estudaram a adsorção de CO em superfície de ZnO através do método semi-empírico MINDO/3. O aglomerado  $(\text{ZnO})_{16}$  foi utilizado para modelar a superfície do ZnO. Foram otimizadas as distâncias e os ângulos deste modelo. Foram calculados os parâmetros geométricos da adsorção do CO em ZnO, variando o número de coordenação (CN): C-Zn CN3, O-Zn CN3, and C-Zn CN4. A adsorção em sítio de zinco com coordenação 3 foi a mais estável.

Cálculos *ab initio* usando o modelo periódico foram realizados por Jaffe e Hess<sup>18</sup>, o Hartree-Fock periódico do programa Crystal. Utilizaram um arranjo bidimensional periódico para calcular a geometria de uma monocamada de moléculas de CO adsorvida na superfície polar  $(10\bar{1}0)$  do ZnO. Foram otimizadas, a distância C-Zn, o ângulo entre a norma a superfície e o eixo C-Zn, o ângulo entre o CO e a normal a superfície e a distância C-O. O ângulo entre o CO e a normal a superfície calculado no mínimo de energia é de  $39,5^\circ$ , para a adsorção do C do CO com o zinco do aglomerado. O cálculo HF com correlação da adsorção de CO em ZnO  $(10\bar{1}0)$  é de  $9,5 \text{ kcal mol}^{-1}$  para a adsorção Zn-CO, enquanto que a adsorção O-CO, apresenta uma energia de ligação HF com correlação de  $9,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Mostrando assim que a ligação Zn-CO é mais favorável. A carga relativa ao recobrimento C-O aumenta, com relação a molécula isolada, ou seja, um aumento do caráter ligante.

Casarin e colaboradores<sup>16,17</sup> estudaram a adsorção de CO em superfície  $(0001)$  do ZnO com o método LCAO de funcional de densidade local (LDF), foi utilizado um aglomerado de  $(\text{ZnO})_{22}$  para simular a superfície do óxido. Para o modelo, os átomos de zinco e oxigênio com ligações incompletas foram acrescentados pontos de carga, pseudo-átomos. Não foram consideradas reconstrução ou relaxamento. A geometria do CO foi otimizada mantendo uma simetria total  $C_{3v}$ . Sugerem que a adsorção de CO na superfície  $(0001)$  do ZnO é dominada por uma interação covalente, diferente da adsorção na superfície  $(10\bar{1}0)$ , predominantemente eletrostática<sup>11</sup>.

Martins e colaboradores<sup>4</sup>, estudaram a interação do CO com superfícies do ZnO, através dos métodos semi-empíricos AM1, MNDO e PM3. O modelo de aglomerado de  $(\text{ZnO})_{22}$  foi utilizado para representar as superfícies  $(0001)$ ,  $(000\bar{1})$  e  $(10\bar{1}0)$  do ZnO. A molécula de CO foi completamente otimizada utilizando o algoritmo BFGS. Os métodos MNDO, AM1 e PM3, apresentaram a maior estabilidade para a adsorção em íon zinco com coordenação dois, enquanto que, a adsorção em íon zinco com coordenação 4 apresenta a menor energia de ligação. O método AM1 é o que apresenta a menor energia de ligação para adsorção de CO em sítio zinco com número de coordenação 2 (CN2). O ângulo calculado entre o CO e a posição tetraédrica ideal  $(\text{C-Zn-O}_{\text{ideal}})$  foi de  $15,4^\circ$  (Figura 1) para o método AM1. Os cálculos MNDO, AM1 e PM3 apresentaram a formação de uma espécie de estrutura tipo- $\text{CO}_2$  com energia de ligação de  $526,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $d(\text{O}_{\text{superf}}-\text{CO})=1,240 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{C-O})=1,173 \text{ \AA}$ . A ordem de ligação calculada para a adsorção mais estável no sítio de CN2, AM1, foi de 2,550 para o C-O e 0,418 para o Zn-C. A ordem de ligação AM1 do C-O na molécula livre é de 2,465. A constante de força, AM1, calculada para a ligação C-O e a interação Zn-C foi de 21,61 e 1,23 mdyne  $\text{\AA}^{-1}$ , respectivamente, enquanto que para a molécula de CO livre é de  $k(\text{C-O})=20,78 \text{ mdyne \AA}^{-1}$ .

Martins e colaboradores<sup>6,11</sup> estudaram a adsorção de CO através de cálculos semi-empírico AM1 e *ab initio*. Foram utilizados modelos de aglomerados de grande tamanho para os cálculos semi-empíricos  $(\text{ZnO})_{60}$ , para representar as superfícies do ZnO. Para o método *ab initio* foi utilizada  $(\text{ZnO})_6$  com uma mistura de ECPs: para o Zn o ECP de Hay e Wadt<sup>80</sup> e para o oxigênio o ECP de SBK<sup>81</sup>, com função do tipo “double zeta”, com modelos de menor tamanho,  $(\text{ZnO})_n$ , com  $n=5,6,9,12$ . O método *ab initio* e AM1 apresentaram uma estrutura de adsorção de CO em sítio de zinco CN2 entre na borda entre as superfícies  $(10\bar{1}0)$  e  $(0001)$  em concordância com resultados experimentais de difração de raios X<sup>62</sup>. A adsorção em sítio zinco CN2 foi a de menor BE e o ângulo entre o CO e a posição ideal do cristal de óxido zinco foi de  $14,2^\circ$ . Os autores sugerem que ocorre uma transferência de carga do CO para a superfície de ZnO, comparando distâncias entre CO e  $\text{CO}^+$ . Os autores realizaram também cálculos mais complexos, CISD, indicando uma transferência de carga do CO para o

ZnO, comparando a carga do sistema OZn-CO com a molécula de CO:  $q(C)=-0,54$  e  $-0,04$  e  $Q(O)=0,78$  e  $0,04$  ua, respectivamente. O IP diminui de 6,46 para 6,36 eV após adsorção de CO em ZnO.

A energia de ligação do carbono do CO ao zinco é mostrada na Tabela 1. Os métodos apresentam valores entre 43 a 137 kJ mol<sup>-1</sup> para as superfícies (0001) e (10 $\bar{1}0$ )<sup>4,6,9,11,14-20,23,79</sup>, ou para a borda destas superfícies<sup>4,6</sup>. O método que não incluem periodicidade ou relaxamento da superfície tem a tendência de apresentar valores mais altos de energia de ligação, como é o caso dos cálculos com AM1<sup>4,6</sup>, o qual não mostra variação da energia de ligação, ou seja, sugerindo a saturação do modelo com o aumento do tamanho do aglomerado<sup>4,6</sup>. Cálculos utilizando a metodologia *ab initio* com pequenos aglomerados apresentaram uma energia de ligação razoável comparada com o calor de adsorção experimental entre 44-52 kJ/mol<sup>62,64</sup>. No entanto, métodos mais sofisticados como o LDF, utilizando apenas pseudo-átomos para os átomos quimicamente incompletos, sem outro esquema para unir o aglomerado ao resto do sólido e sem correção de gradiente no funcional, apresentam energia de interação alta.

Métodos altamente parametrizados como o ASED<sup>14</sup> e o MINDO/3<sup>82</sup>, e o EHT<sup>15</sup> tem energias de interação comparáveis ao calor de adsorção experimental, utilizando ou não esquemas de periodicidade.

A distância da interação Zn-C nos métodos semi-empíricos e *ab initio* tem um valor máximo de 2,40 para o MINDO/3<sup>79</sup>, mesmo empregando um esquema de potencial embutido (2,381Å). No entanto o método periódico Hartree-Fock (PHF)<sup>18</sup> gera a maior distância Zn-C, provavelmente devido a interação adsorbato-adsorbato incluída, ou interação lateral. Este fenômeno também foi estudado com o método AM1, mostrando que a interação lateral aumenta a distância de ligação Zn-C<sup>10</sup>. O método ASED-MO apresenta uma distância de ligação Zn-C muito menor que a distância Zn-O do cristal de 1,92Å<sup>53</sup>, ou que a soma dos raios do zinco e carbono, de 2,05Å. Os outros métodos, EHT, INDO/S e ASED-MO (“atom superposition and electron delocalization”) não utilizaram otimização das distâncias Zn-C.

A distância na molécula de CO é conhecida experimentalmente, de 1,13Å, enquanto que a distância da ligação C-O adsorvida em superfície (10 $\bar{1}0$ ) do ZnO, foi deduzida diminuir de aproximadamente 0,03Å através

**Tabela 1.** Resultados da literatura da adsorção de CO em superfície de ZnO e Cu/ZnO.

Método	BE/kJ mol <sup>-1</sup>	d(Zn-C) (Å)	d(C-O) (Å)	d(C-O) gás (Å)	Carga CO (ua)	Modelo/superfície
EHT <sup>15</sup>	61 93 65 43	2,15	1,2 <sup>a</sup>	-	0,58 0,41 0,51 -	ZnO (10 $\bar{1}0$ ) Cu <sup>+</sup> /ZnO (10 $\bar{1}0$ ) ZnO (0001) Cu <sup>+</sup> /ZnO (0001)
INDO/S <sup>23</sup>	-	2,050 <sup>a</sup>	1,130 <sup>a</sup>	-	-0,07	(ZnO) <sub>13</sub> (0001)
	-	2,050 <sup>a</sup>	1,130 <sup>a</sup>	-	-0,10	(ZnO) <sub>13</sub> Cu(000 $\bar{1}$ )
ASED <sup>14</sup>	51	1,600 <sup>b</sup>	1,090	1,110	+0,43	(ZnO) <sub>13</sub> (100)
MINDO/3 <sup>79</sup>	50	2,400 <sup>c</sup>	1,130	-	+0,26	(ZnO) <sub>16</sub> (0001)
PHF <sup>18</sup>	40	2,705	1,122	1,127	-0,03	ZnO (10 $\bar{1}0$ ) <sup>d</sup>
LDF <sup>16,17</sup>	113	2,130	1,120	1,130	-	(ZnO) <sub>22</sub> (0001) <sup>e</sup>
AM1 <sup>4</sup>	130	2,127	1,164	1,171	+0,24	(ZnO) <sub>22</sub> (0001)/(100)
AM1 <sup>6</sup>	137	2,126	1,162	1,171	0,26	(ZnO) <sub>60</sub> (0001)/(10 $\bar{1}0$ )
<i>ab initio</i> <sup>6</sup>	53	2,269	1,110	1,119	-	(ZnO) <sub>6</sub> (10 $\bar{1}0$ )/(0001)
<i>ab initio</i> <sup>11</sup>	50	2,295	1,040	1,052	0,24 <sup>f</sup>	(ZnO) <sub>6</sub> (10 $\bar{1}0$ )

a) geometria experimental (molécula fase gasosa) não otimizada; b) com relaxamento; c) distâncias e ângulos do aglomerados previamente otimizadas; d) arranjo periódico de quatro camadas de espessura (eixo c); e) pseudo-átomos ligados aos átomos quimicamente incompletos; f) CISD

de NEXAFS<sup>67</sup> com relação a molécula livre. Todos os autores apresentam uma diminuição de aproximadamente 0,01Å da distância C-O quando adsorvida. No entanto, o que mais se aproxima ao valor experimental é o método ASED-MO<sup>14</sup>, provavelmente devido a parametrização utilizada. A carga de Mulliken calculada para a molécula de CO, mostra uma transferência de carga da molécula de CO para o ZnO em quase todos os métodos, com exceção do INDO/S23 e do PHF<sup>18</sup>. No caso do INDO/S, a não otimização da molécula adsorvida e possivelmente a parametrização do método podem ser os responsáveis por esta inversão, já que foi proposto experimentalmente uma transferência de carga com a adsorção de CO<sup>67</sup> em ZnO. As cargas são em geral pequenas, mostrando assim pouca polarização. O método PHF apresenta apenas uma pequena carga negativa no CO.

A frequência vibracional de estiramento do C-O adsorvido em ZnO aumenta<sup>70</sup> para 2202 cm<sup>-1</sup>, com relação ao valor da molécula livre, de 2143 cm<sup>-1</sup>. Os cálculos teóricos também apresentam este aumento da frequência vibracional do C-O (Tabela 2). O valor do aumento da frequência está entre 49 a 68 cm<sup>-1</sup> para os métodos PDF, LDF e AM1, comparável aos 59 cm<sup>-1</sup> experimental<sup>66</sup>. O método AM1 apresenta o valor do  $\nu(\text{Zn-C})$  em maior concordância com o valor experimental de 250 cm<sup>-1</sup>.

Rodriguez e Campbell<sup>23</sup> compararam a densidade de estados (DOS) calculada com o UPS experimental de Gay e colaboradores<sup>64</sup> não encontrando, através do INDO/S, evidência de que a doação 5 $\sigma$  seja dominante na ligação do CO ao ZnO. Enquanto que, Anderson e Nichols usando o ASED-MO<sup>14</sup>, mostraram que CO liga-se ao zinco da superfície doando de seu MO ocupado 5 $\sigma$  para o vazio Zn 4s+4p. Por outro lado, os cálculos LDF<sup>16,17</sup> mostraram que a ligação Zn-C é dominada por doação do orbital  $\sigma$ ,

não limitado ao 5 $\sigma$  do CO mas envolvendo também o 4 $\sigma$ . Mais recentemente, o DOS *ab initio*<sup>11</sup> mostrou que a principal mudança com a adsorção do CO ocorre em níveis mais baixos de energia, com o aparecimento de um pico entre -14 a -18 eV, essencialmente de contribuição de orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  do CO.

Anderson e Nichols utilizando o método ASED-MO<sup>14</sup>, para a adsorção do CO, mostram que a distância entre o 5 $\sigma$  e o 4 $\sigma$  diminui 0,7 eV em relação ao CO livre, em concordância com o espectro de diferença de UPS<sup>64</sup>. Os cálculos de PHF<sup>18</sup> e *ab initio*<sup>11</sup> do DOS apresentam um abaixamento da energia do pico referente ao orbital 5 $\sigma$  de 1,28 eV e 1,56 eV com relação ao CO livre, enquanto que, o valor experimental é de 1,3 eV<sup>67</sup>.

Lai realizou cálculos teóricos com o método variacional discreto DV-X $\alpha$ , com um aglomerado (ZnO)<sub>8</sub> com geometria fixa calculada em diferentes ângulos. O cálculo da dissociação da molécula de H<sub>2</sub> mostrou ser heterolítico.

Anderson e Nichols<sup>13</sup> estudaram o mecanismo de dissociação do hidrogênio em superfície (10 $\bar{1}0$ ) de ZnO. Utilizaram o método ASED-MO, uma versão do EHT, com aglomerado de (ZnO)<sub>14</sub>. Os autores calcularam a dissociação heterolítica e homolítica do H<sub>2</sub>, mostrando que a dissociação heterolítica é mais estável que a homolítica. As ligações O<sup>-</sup>-H<sup>+</sup> e Zn<sup>++</sup>-H<sup>-</sup> acrescentam 531 kJ mol<sup>-1</sup>, as duas Zn<sup>++</sup>-H<sup>-</sup> 276 kJ mol<sup>-1</sup>, e as duas O<sup>-</sup>-H<sup>-</sup> 212 kJ mol<sup>-1</sup> para a força da ligação.

Nakatsuji e Fukunishi<sup>21</sup> estudaram a quimiossorção do hidrogênio em superfície de ZnO, através do método *ab initio* com ECP de Hay e Wadt<sup>80</sup>, usando as bases de Huzinaga-Dunning com funções de polarização, mostraram que o potencial de Madelung reforça a polarização do ZnO e a reatividade do H<sub>2</sub> na superfície deste óxido.

Tabela 2. Resultados da literatura de constante de força e frequência vibracional, da adsorção de CO em superfície de ZnO.

Método	k(C-O) s mdyn Å <sup>-1</sup>	k(C-O) gás mdyn Å <sup>-1</sup>	$\nu(\text{Zn-C})$ cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{C-O})$ cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{C-O})_a$ cm <sup>-1</sup>	Modelo/superfície
ASED <sup>14</sup>	21,0	19,8	-	-	-	(ZnO) <sub>13</sub> /(10 $\bar{1}0$ )
MINDO/3 <sup>79</sup>	-	-	-	2173	-	(ZnO) <sub>16</sub> /(0001)
PHF <sup>18</sup>	-	-	144	2297	2229	ZnO (10 $\bar{1}0$ )
LDF <sup>16,17</sup>	-	-	363	2221	2159	(ZnO) <sub>22</sub> (0001)
AM <sup>14</sup>	21,6	20,8	351	2316	2267	(ZnO) <sub>22</sub>

a) geometria calculada para o CO livre

Nyberg e colaboradores<sup>22</sup> utilizaram o método *ab initio* de modelo de potencial (AIMP), no qual o modelo de aglomerado com no máximo três unidades de ZnO é embutido em um potencial AIMP, o potencial de Madelung é adicionado ao aglomerado. A dissociação do hidrogênio foi estudada nas superfícies não polares (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0) e polar (0001) do ZnO. Encontraram que somente sítios nas bordas levam a reação exotérmica de dissociação de H<sub>2</sub> da superfície (0001). Mostrando que o efeito principal do campo eletrostático do modelo embutido é modificar a quantidade de carga transferida. A distância otimizada do H-H é de 1,59Å, muito próximo a distância H-H na molécula de H<sub>2</sub>O. A energia de ligação obtida pelos autores está entre 0,26 a 1,116, utilizando o método de correlação modificado (MCPF), para a dissociação de H<sub>2</sub> em superfície (0001) do ZnO. Dissociações em superfícies (10 $\bar{1}$ 0) e (000 $\bar{1}$ ) mostraram-se endotérmicas.

A adsorção e a dissociação do H<sub>2</sub> em superfície de ZnO foram estudadas através dos métodos semi-empíricos MNDO, AM1 e PM3<sup>2</sup>. O modelo de aglomerado utilizado foi de (ZnO)<sub>22</sub>, as espécies adsorvidas foram completamente otimizadas. O sítio de oxigênio e de zinco de CN2 são os mais estáveis para adsorção molecular de H<sub>2</sub>. O método AM1 apresentou a energia de ligação intermediária entre os valores MNDO e PM3 para todos os sítios de interação. Para o sítio oxigênio mais estável, os resultados AM1 foram: energia de interação de 8 kJ mol<sup>-1</sup>, distância de interação (H<sub>2</sub>-superfície) de 1,915 Å, a distância H-H de 0,711 Å e a carga transferida para a superfície de 0,2 au. A dissociação heterolítica do H<sub>2</sub> apresentou a espécie O<sub>superf</sub>-H como a mais estável, tendo a energia de interação AM1 o valor intermediário entre os valores MNDO e PM3. Foi proposta a espécie Zn<sub>superf</sub>-H...Zn AM1, com energia de ligação de 120 kJ mol<sup>-1</sup>. Foram calculadas para a quimiossorção de hidrogênio (AM1), a ordem de ligação de 0,877 e 0,904, a constante de força de 3,3 e 6,7 mdyn Å<sup>-1</sup>, bem como a frequência vibracional de deformação de 384 e 895 cm<sup>-1</sup> no sítio zinco e oxigênio de CN2, respectivamente.

A adsorção de H<sub>2</sub> foi estudada através de cálculos semi-empírico AM1 e *ab initio*<sup>6</sup>, com ECPs e função do tipo “double zeta”. O AM1 foi utilizado com modelos de aglomerados de (ZnO)<sub>60</sub>. A adsorção do H<sub>2</sub>

em sítio zinco CN2 apresentou energia de ligação mais estável, AM1 e *ab initio*. A dissociação do H<sub>2</sub> com formação de duas espécies -O-H é a mais estável. O método *ab initio* apresenta um aumento da densidade eletrônica no oxigênio da superfície, no qual ocorre a ligação O-H. Os autores sugerem que podem ocorrer as espécies O-H...O e Zn-H...Zn devido a dissociação do H<sub>2</sub> em ZnO. As cargas de Mulliken obtidas mostram uma dissociação heterolítica do H<sub>2</sub>, tanto *ab initio*, de -Zn<sup>(+0,90)</sup>-H<sup>(-0,21)</sup> e -O<sup>(-1,13)</sup>-H<sup>(+0,44)</sup>, quanto AM1 de -Zn<sup>(+0,52)</sup>-H<sup>(-0,24)</sup> e -O<sup>(-0,57)</sup>-H<sup>(+0,23)</sup>.

Foram realizados estudos da adsorção e dissociação do H<sub>2</sub> através de método *ab initio*<sup>11</sup>, com ECPs e função de base do tipo “double zeta” acrescidas de funções difusas e polarizadas no oxigênio e hidrogênio. A adsorção de H<sub>2</sub> molecular tem BE de 13,1 kJ mol<sup>-1</sup>, para o sítio mais estável de zinco CN2, com d(superf-H<sub>2</sub>) = 2,222Å e d(H<sub>2</sub>)=0,747, enquanto que a distância H-H na molécula de H<sub>2</sub> livre é de 0,733Å. A densidade de carga do sítio zinco de ligação diminui de 1,19 para 2,09 ua após adsorção. A dissociação da molécula de H<sub>2</sub> formando duas espécies -O-H apresentou BE mais estável de 234,1 kJ mol<sup>-1</sup>. A distância de ligação das espécies -O-H foi de 0,950 Å, comparável com a do íon (OH)<sup>-</sup> de 0,955Å, com a mesma função de base. A densidade de estados apresentou uma grande variação de estados próximos a valência devido a formação das ligações de Zn-H e O-H, apresentando também um aumento do IP após a dissociação.

A adsorção do H<sub>2</sub> em superfícies de ZnO tem sido descrita teoricamente como um processo heterolítico, tanto por DV-X $\alpha$ <sup>20</sup>, ASED-MO<sup>13</sup>. O mecanismo proposto para a dissociação do H<sub>2</sub> em superfície de ZnO é a doação de elétrons do orbital 2p $\pi$  do O para o antiligante  $\sigma_u$  do H<sub>2</sub> e a retrodoação do ligante  $\sigma_g$  do H<sub>2</sub> para o LUMO do ZnO<sup>21</sup>. Os resultados de Nyberg<sup>22</sup> onde a transferência de carga parece ser principalmente do O2p para o H1s, comprovam a sugestão da literatura de que, a ligação do H<sub>2</sub> em ZnO é descrita através de uma doação de elétrons de um orbital 2pp do orbital do oxigênio ao antiligante su do H<sub>2</sub>, com uma retrodoação do ligante  $\sigma_g$ . Para a superfície (0001).

A dissociação do H<sub>2</sub> formando espécies -OH e -ZnH, foi calculada por vários métodos, ASED-MO<sup>13</sup>, *ab initio*<sup>6,11</sup>, AIMP<sup>22</sup> e AM1<sup>2,6</sup>, com energia de ligação entre 82 até 649 kJ mol<sup>-1</sup> (Tabela 3). Mostrando assim

Tabela 3. Comparação dos resultados da literatura da dissociação do H<sub>2</sub> em superfície de ZnO.

Método	BE/kJ mol <sup>-1</sup>	d(Zn-H) (Å)	d(O-H) (Å)	v(Zn-H)/v(O-H) (cm <sup>-1</sup> )	Carga H/H (ua)	Modelo/Superfície
ASED <sup>13</sup>	531	-	-	-	-0,22/0,48	(ZnO) <sub>14</sub> (10 $\bar{1}0$ )
ab initio <sup>21</sup>	307	-	-	1730 4090	-0,45/+0,45	ZnO <sup>a</sup> (10 $\bar{1}0$ )
AIMP <sup>22</sup>	82	1,660	0,935	-	-0,67/+0,27	ZnO (0001)
AM1 <sup>2</sup>	515	1,497	0,937	1770 3487	-0,25/+0,26	(ZnO) <sub>22</sub> (0001)/(10 $\bar{1}0$ )
AM1 <sup>6</sup>	649	1,477	0,961	1818	-0,24/+0,23	(ZnO) <sub>22</sub> (0001)/(10 $\bar{1}0$ )
ab initio <sup>6</sup>	449	1,653	0,954	1742	-0,21/+0,44	(ZnO) <sub>6</sub> (10 $\bar{1}0$ )/(0001)
ab initio <sup>11</sup>	221	1,608	0,949	-	-	(ZnO) <sub>6</sub> (10 $\bar{1}0$ )/(0001)

a) Uma molécula de ZnO embutida em um conjunto de 32 pontos de carga.

ocorrer uma quimiossorção dissociativa. Os altos valores obtidos com os métodos AM1 e ASE-D-MO devem ter origem tanto na parametrização (no caso o AM1 tem mais funções paramétricas para o caso de forças fracas), quanto na falta de um esquema para inserir o modelo no resto do cristal. Efeitos como o relaxamento também podem auxiliar a diminuir a energia de interação, como mostra o cálculo de AIMP<sup>22</sup>. As distâncias *ab initio* AM1 e AIMP para a espécie Zn-H estão entre 1,477-1,653 Å. No entanto, para os métodos *ab initio* e AIMP são bastante próximas, variando entre 1,608 e 1,653 Å. Enquanto que as distâncias *ab initio*, AM1 e AIMP para a espécie -OH variam apenas entre 0,935-0,961 Å, mostrando que o método semi-empírico está melhor parametrizado para os átomos de H e O do que para o zinco. As cargas obtidas pelos métodos ASE-D-MO, *ab initio*, AM1 e AIMP são bastante semelhantes.

Os resultados de frequência vibracional das espécies -OH e -ZnH são em geral concordantes (Tabela 3). A frequência vibracional de estiramento da espécie -ZnH calculada por AIMP<sup>22</sup>, *ab initio*<sup>6</sup> e AM1<sup>2</sup> está entre 1730 1880 cm<sup>-1</sup>, enquanto que o valor experimental é de 1710 cm<sup>-1</sup>, novamente o AM1 apresenta valores mais altos para o grupo -ZnH. Nyberg e colaboradores<sup>22</sup> estudaram a dissociação no canto da superfície (0001) apresentando frequência vibracional do ZnH de 1232 cm<sup>-1</sup> e não encontrando a de 1710 cm<sup>-1</sup>. A frequência vibracional da espécie -OH calculada por *ab initio*<sup>6</sup>, AM1<sup>2</sup> e AIMP<sup>22</sup> varia entre 3487 a 4090 cm<sup>-1</sup>, o método AM1 apresenta uma boa concordância com relação a frequência OH experimental, de 3495 cm<sup>-1</sup>.

## Conclusões

Métodos de aglomerados e periódicos apresentam uma boa correlação dos resultados teóricos com experimentais. Em muitos dos casos discutidos, os métodos teóricos ganham importância na interpretação e a contribuição para o entendimento do processo de adsorção destas moléculas em superfícies de ZnO. Os resultados apresentaram correlações quantitativas e qualitativas em confronto com os experimentais.

## Referências

- Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1995**, 330, 301.
- Martins, J. B. L.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 861.
- Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andres, J.; *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, 27, 643.
- Martins, J. B. L.; Longo, E.; Andres, J.; Taft, C. A.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1996**, 363, 249.
- Martins, J. B. L.; Longo, E.; Salmon, O. D. R.; Espinoza, V. A. A.; Taft, C. A.; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 400, 481.
- Martins, J. B. L.; Longo, E.; Taft, C. A.; Andres, J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1997**, 397, 147.
- Martins, J. B. L.; Longo, E.; Tostes, J. G. R.; Taft, C. A.; Andres, J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1994**, 109, 19.
- Martins, J. B. L.; Moliner, V.; Andres, J.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1995**, 330, 347.
- Martins, J. B. L.; Sambrano, J. R.; Vasconcellos, L. A. S.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 10.

10. Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Lie, S. K.; Longo, E.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **2000**, 528, 161.
11. Martins, J. B. L.; Taft, C. A.; Longo, E.; Andres, J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1997**, 398, 457.
12. Martins, J. B. L. S., J. R.; Vasconcellos, L. A. S.; Longo, E.; Taft, C. A.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 10.
13. Anderson, A. B.; Nichols, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4742.
14. Anderson, A. B.; Nichols, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1385.
15. Baetzold, R. C.; *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4150.
16. Casarin, M.; Tondello, E.; Vittadini, A.; *Surf. Sci.* **1994**, 307, 1182.
17. Casarin, M.; Tondello, E.; Vittadini, A.; *Surf. Sci.* **1994**, 303, 125.
18. Jaffe, J. E.; Hess, A. C.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 3348.
19. Jen, S. F.; Anderson, A. B.; *Surf. Sci.* **1989**, 223, 119.
20. Lai, W. J.; *Theochem-J. Mol. Struct.* **1992**, 89, 217.
21. Nakatsujii, H.; Fukunishi, Y.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 42, 1101.
22. Nyberg, M.; Nygren, M. A.; Pettersson, L. G. M.; Gay, D. H.; Rohl, A. L.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9054.
23. Rodriguez, J. A.; Campbell, C. T.; *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6648.
24. Ruetter, F.; Serralta, A.; Hernandez, A. Quantum Chemistry Approaches to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis; Kluwer Academic: Dordrecht, 1992.
25. Siegbahn, P. E. M.; Nygren, M. A.; Wahlgren, U. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena; Plenum Press: New York, 1992.
26. Baetzold, R. C.; *Surf. Sci.* **1981**, 106, 243.
27. Demuyneck, J.; Rohmer, M. M.; Strich, A.; Veillard, A.; *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 3443.
28. Hermann, K.; Bagus, P. S.; Nelin, C. J.; *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 9467.
29. Pacchioni, G.; Ferrari, A. M.; Marquez, A. M.; Illas, F.; *J. Comput. Chem.* **1997**, 18, 617.
30. Longo, E.; Varela, J. A.; Santilli, C. V.; Whittmore, O. J.; *Advances in Ceramics* **1984**, 10, 526.
31. Longo, E.; Varela, J. A.; Senapeschi, A. N.; Whittmore, O. J.; *Langmuir* **1985**, 1, 456.
32. Longo, V. M.; Gracia, L.; Stroppa, D. G.; Cavalcante, L. S.; Orlandi, M.; Ramirez, A. J.; Leite, E. R.; Andres, J.; Beltran, A.; Varela, J. A.; Longo, E.; *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 20113.
33. Wenas, W. W.; Yamada, A.; Takahashi, K.; Yoshino, M.; Konagai, M.; *J. Appl. Phys.* **1991**, 70, 7119.
34. Hohenberger, G.; Tomandl, G.; Ebert, R.; Taube, T.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 2067.
35. Kobayashi, A.; Sankey, O. F.; Dow, J. D.; *Phys. Rev. B-Condens Matter* **1983**, 28, 946.
36. Heiland, G.; Lüth, H. The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis; Elsevier: Amsterdam, 1984.
37. Gopel, W.; *Sensors Actuators* **1989**, 16, 167.
38. Baresel, D.; Gellert, W.; Sarholz, W.; Scharner, P.; **1984**, 6, 35.
39. Kohl, D.; **1989**, 18, 71.
40. Shido, T.; Iwasawa, Y.; *J. Catal.* **1991**, 129, 343.
41. Meyer, B.; Rabaa, H.; Marx, D.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1513.
42. Fujita, S.; Ito, H.; Takezawa, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3094.
43. Kurtz, M.; Kurtz, M.; Strunk, J.; Hinrichsen, O.; Muhler, M.; Fink, K.; Meyer, B.; Woll, C.; *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2005**, 44, 2790.
44. Klier, K.; **1982**, 31, 243.
45. Gates, B. C. Catalytic Chemistry; Wiley: New York, 1991.
46. Boccuzzi, F.; Borello, E.; Zecchina, A.; Bossi, A.; Camia, M.; *J. Catal.* **1978**, 51, 150.
47. Ghiotti, G.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F.; *Surf. Sci.* **1993**, 287, 228.
48. Hussain, G.; Sheppard, N.; *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1990**, 86, 1615.
49. Grunze, M.; Hirschwald, W.; Hofmann, D.; *J. Cryst. Growth* **1981**, 52, 241.
50. Zwicker, G.; Jacobi, K.; *Surf. Sci.* **1983**, 131, 179.
51. Spanhel, L.; Anderson, M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2826.
52. Henglein, A.; *Chem. Rev.*, 89 (8), pp *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.
53. Abrahams, S. C.; Bernstein, J.; *Acta Crystall. B* **1969**, B 25, 1233.
54. Carnes, C. L.; Klabunde, K. J.; *Langmuir* **2000**, 16, 3764.
55. Campbell, C. T.; *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1996**, 92, 1435.
56. Chaturvedi, S.; Rodriguez, J. A.; Hrbek, J.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10860.
57. Campbell, C. T.; *Surf. Sci. Rep.* **1997**, 27, 1.
58. Tsyganenko, A. A.; Lamotte, J.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1989**, 85, 2397.
59. Eischens, R. P.; Pliskin, W. A.; Low, M. J. D.; *J. Catal.* **1962**, 1, 180.
60. Howard, J.; Braid, I. J.; Tomkinson, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans I* **1984**, 80, 225.
61. Kokes, R. J.; Chang, C. C.; Dixon, L. T.; Dent, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4429.
62. Bolis, V.; Fubini, B.; Giamello, E.; Reller, A.; *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. I* **1989**, 85, 855.
63. Fubini, B.; Giamello, E.; Gatta, G. D.; Venturello, G.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, 78, 153.
64. Gay, R. R.; Nodine, M. H.; Henrich, V. E.; Zeiger, H. J.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6752.
65. Giamello, E.; Fubini, B.; Bolis, V.; **1988**, 36, 287.

66. Solomon, E. I.; Jones, P. M.; May, J. A.; *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2623.
67. Lin, J. Y.; Jones, P.; Guckert, J.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8312.
68. Au, C. T.; Hirsch, W.; Hirschwald, W.; *Surf. Sci.* **1988**, *197*, 391.
69. Hotan, W.; Gopel, W.; Haul, R.; *Surf. Sci.* **1979**, *83*, 162.
70. D'Amico, K. L.; McFeely, F. R.; Solomon, E. I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6380–6383.
71. Seanor, D. A.; Amberg, C. H.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*.
72. Bagus, P. S.; Pacchioni, G. Cluster Models for Surface and Bulk Phenomena; Plenum Press: New York, 1992.
73. Barteau, M. A.; *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1413.
74. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899.
75. Dewar, M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
76. Stewart, J. J. P.; *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209.
77. Lubinsky, A. R.; Duke, C. B.; Chang, S. C.; Lee, B. W.; Mark, P.; *J. Vac. Sci. Technol.* **1976**, *13*, 189.
78. Sambri, M.; Granozzi, G.; Rizzi, G. A.; Casarin, M.; Tondello, E.; *Surf. Sci.* **1994**, *319*, 149.
79. Zhanpeisov, N. U.; Zhidomirov, G. M.; Baerns, M.; *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 9.
80. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
81. Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M.; *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
82. Zhanpeisov, N. U.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, *112*, 63.

---

João B. L. Martins<sup>1\*</sup>, Carlton A. Taft<sup>2</sup>, Ricardo Gargano<sup>3</sup> & Elton A. S. Castro<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, Brasília, DF, Brasil, 70904-970.

<sup>2</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística, R. Dr. Xavier Sigaud, 150 Rio de Janeiro, RJ CEP 22290-180, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade de Brasília, Instituto de Física, Brasília, DF, Brasil, CP 4455, 70904-970.

<sup>4</sup>Universidade Estadual de Goiás, Campus Formosa, Formosa, GO.

\*e-mail: lopes@unb.br