

Nelson Henrique Morgon

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Álvaro Guedes Soares

Instituto de Física - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - CP 6165 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 6/3/97; aceito em 29/8/97

QUANTUM THEORETICAL MODEL FOR THE PHYSICAL ADSORPTION OF He BY SOLID Xe. This article introduces a simplified model for the theoretical study of the physical adsorption process of gaseous He on the planes (100) and (111) of the solid Xe matrix, whose crystalline structure is face centered cubic (fcc). The *Ab initio* calculations were carried out at the MP2 level of theory employing basis sets obtained through the Generator Coordinate Method, where the core electrons were represented by a pseudopotential. The calculated adsorption energies for the (100) and (111) faces are 5,39 and 4,18 kJ/mol, respectively. This simplified model is expected to be suitable for treating complex systems of applied interest.

Keywords: physical adsorption of He on Xe; *Ab initio* calculation; generator coordinate method.

INTRODUÇÃO

Muitas aplicações industriais de grande interesse comercial, envolvem processos de difusão e adsorção de gases em meios porosos, como por exemplo: a separação de componentes de misturas gasosas em peneiras moleculares (*Pressure Swing Adsorption* - PSA)¹, processos de catálise heterogênea², a remoção de impurezas e contaminantes de misturas gasosas³, as separações de misturas binárias líquidas (*Thermal Swing Adsorption* - TSA)⁴, etc. Mobilidade e difusão são processos muito importantes em reações que ocorrem em superfícies. O desenvolvimento de tecnologias que empregam materiais adsorventes e a otimização das propriedades destes materiais podem ser aperfeiçoados, aprofundando-se o conhecimento dos processos de difusão e adsorção do par gás-sólido.

Trabalhos teóricos pioneiros que descrevem processo de adsorção física, através da energia potencial de interação entre átomos de gases nobres em sólidos cristalinos, aparecem no final da década de 60⁵. A maioria destes modelos utilizava como uma representação razoavelmente precisa para a interação gás-sólido, no caso de moléculas não polares, a função potencial de Lennard-Jones (LJ) "12-6"⁶:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

onde ϵ e σ são parâmetros empíricos de interação entre diferentes pares de átomos. O termo r^{-6} é a energia potencial associada à força atrativa de longo alcance, também chamada força de dispersão de London (relacionada a um momento de dipolo induzido flutuante, cuja amplitude e orientação variam muito rapidamente) e o termo r^{-12} , é a energia potencial associada à força repulsiva de curto alcance (compreendido em termos do princípio de exclusão de Pauli). Este potencial está sempre presente, não importando a natureza das espécies adsorvida e adsorvente.

Assim, na construção de tais modelos teóricos, considera-se que:

- (1) o gás adsorvido é um sistema distinto movendo-se no campo produzido pelo sólido e,
- (2) o campo potencial, para uma dada molécula do gás, é estimado em termos de contribuições aditivas par a par, somadas sobre todo o sólido.

Um exemplo bastante interessante de aplicação do potencial LJ, do ponto de vista teórico, apesar de não ter nenhuma aplicação prática, é o trabalho de Ricca e co-autores⁵, onde é discutido a adsorção de gás He numa matriz de Xe. Por não envolver forças polares, este sistema é tratado diretamente pelo potencial LJ, não necessitando de uma expressão mais complexa, tal como o potencial de Stockmayer. Em situações que exigem um tratamento mais rigoroso, como por exemplo, simulações de líquidos⁷, uma alternativa encontrada, na descrição de interações intermoleculares, tem sido o uso de cálculos *Ab initio* combinados à potenciais de mecânica molecular.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é utilizar um modelo simples para o estudo do processo de adsorção física do átomo de He nas superfícies das faces (100) e (111) da cela unitária do Xe de estrutura cristalina *fcc*, o mesmo problema tratado no trabalho de Ricca e co-autores⁵, usando-se formalismos de química quântica. Os cálculos teóricos utilizados são do tipo *Ab initio*, no nível de teoria de perturbação de Möller-Plesset de 2ª ordem (MP2), empregando-se conjuntos de funções de base, obtidos através do Método da Coordenada Geradora e representando-se os elétrons internos dos átomos de Xe por pseudopotencial.

Este modelo será estendido no futuro para o estudo de processos de adsorção de gases e misturas gasosas em peneiras moleculares de carvão; processos estes, de grande importância industrial na obtenção e separação de gases.

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

O desenvolvimento do trabalho foi feito seguindo as etapas abaixo.

1. Construção do conjunto de funções de base para os átomos

Os conjuntos de funções de base atômicas foram obtidos

E-mail: nelson@iqm.unicamp

utilizando-se a técnica de Discretização Integral (DI)⁸ aplicada ao Método da Coordenada Geradora (MCG)⁹. Este método tem se mostrado bastante eficiente na construção e adaptação de conjuntos de funções de base atômicas. As bases obtidas pelo MCG, em união a pseudopotencial (*effective core potential* - ECP)¹⁰ empregado na representação dos elétrons do caroço, têm permitido reduzir consideravelmente os custos computacionais em sistemas moleculares de tamanho médio.

O MCG considera as funções monoelétrônicas $\psi(1)$ como uma transformada integral,

$$\psi(1) = \int_0^{\infty} f(\alpha)\phi(\alpha,1)d\alpha \quad (2)$$

onde $f(\alpha)$ e $\phi(\alpha,1)$ são funções peso e geradora, respectivamente, respectivamente (neste trabalho são utilizadas gaussianas), integradas no espaço da coordenada geradora. A existência das funções peso (representação gráfica dos coeficientes da combinação linear dos orbitais atômicos) é condição fundamental para o uso do MCG. A análise do comportamento das funções peso pelo MCG, permite ajustar os conjuntos de base atômicas, de modo a obter a melhor descrição dos elétrons (tanto os do caroço, representados pelo ECP, quanto os de valência, corrigidos pela adição de funções difusas extras). À exceção de alguns sistemas simples, a expressão da função peso é desconhecida, o que inviabiliza a solução analítica da transformada integral dada pela Eq. (2). O recurso neste caso é fazer uma discretização numérica da integral acima. A solução é feita através da escolha apropriada de um conjunto discreto de pontos no espaço da coordenada geradora, representada por:

$$\alpha_{i(k)} = \exp\left[\Omega_{0(k)} \cdot (i-1) \cdot \Delta\Omega_{(k)}\right] \quad i=1, 2, 3, \dots, N_{(k)} \quad (3)$$

onde o conjunto de discretização é definido pelos seguintes parâmetros: um valor inicial (Ω_0), um incremento ($\Delta\Omega$) e o número de funções de base usadas (N), para um dado orbital k (s, p, d, \dots). A busca da melhor representação é obtida utilizando-se a energia total do estado eletrônico fundamental como critério de minimização.

O Método de Discretização Integral consiste basicamente:

- da procura pelo conjunto de parâmetros discretizados ótimos para os átomos (do sistema em estudo), variando-se o espaço da coordenada geradora, observando-se o critério de menor energia e analisando-se as características básicas das funções peso dos orbitais atômicos;
- da obtenção de conjuntos de base adaptados ao uso de potencial efetivo de caroço, que envolve consideravelmente menor custo computacional, se comparado, por exemplo, a um cálculo com todos os elétrons.

Neste trabalho construiu-se conjuntos de base menores, porém, adequados à descrição da matriz de Xe, permitindo, de modo simples, a correção de possíveis deficiências dessas bases, observando-se as propriedades das funções peso dos orbitais atômicos. Os conjuntos de funções de base obtidos foram denominados por ECP/MCG.

2. Construção da matriz de Xe

As superfícies estudadas foram os planos (100) e (111) da cela unitária do Xe sólido, de estrutura cristalina *fcc*. Catorze átomos de Xe foram considerados na construção da cela unitária e o parâmetro de rede a obtido a partir da otimização da geometria molecular a nível MP2//ECP/MCG, utilizando-se o programa Gaussian94¹¹. As figuras 1.a e 1.b mostram as estruturas cristalinas e os planos (100) e (111), respectivamente.

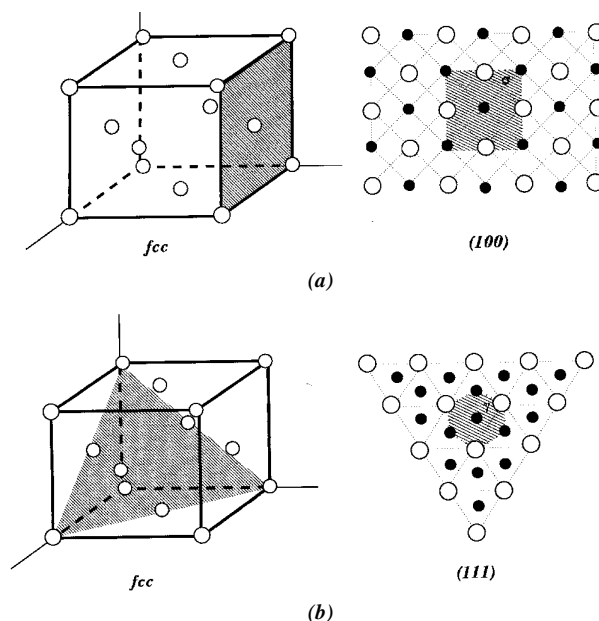


Figura 1. Estrutura cristalina (*fcc*) do Xe sólido e planos que definem as faces: (a) (100) e (b) (111).

3. Construção da superfície de energia

Definido a matriz de Xe e as superfícies adsorventes - planos (100) e (111) - otimizou-se a separação entre o He e estas superfícies. A construção das superfícies de energia para o sistema He/Xe_n foi obtida a nível MP2//ECP/MCG, situando-se o átomo de He em plano paralelo a estas superfícies (β) e deslocando-o nas direções x e y ao longo destes planos, como mostra a figura 2, para o caso (100).

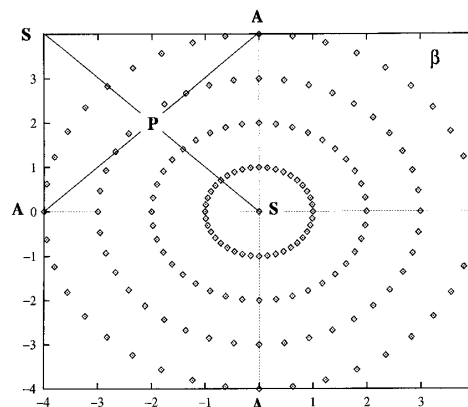


Figura 2. Conjuntos de pontos que definem o processo de deslocamento de He ao longo do plano b paralelo à face (100).

Os cálculos das energias permitem a construção das superfícies de adsorção e linhas equipotenciais para as faces estudadas. Alguns pontos destas superfícies são destacáveis: os pontos A indicam as posições dos átomos de Xe na superfície adsorvente (planos σ e γ da Fig. 1); os pontos S são os centros geométricos dos arranjos de átomos de Xe nos planos sigma ou γ e os pontos P são posições médias entre dois átomos de Xe adjacentes nestes planos.

RESULTADOS

O MCG tem proporcionado um modo simples e eficiente para adaptar conjuntos de funções de base, a fim de torná-los

compactos e de boa qualidade, permitindo a obtenção de cálculos em níveis mais altos de teoria. Partindo-se de um conjunto de funções de base do tipo (18s/12p/11d) para o átomo de Xe¹², obteve-se os novos parâmetros de discretização reotimizados listados abaixo:

orbital	Ω_0	$\Delta\Omega$
s	-1,971	0,996
p	-1,756	0,927
d	-0,500	0,812

A energia obtida para o estado fundamental do átomo de Xe, a partir deste conjunto destes novos parâmetros ótimos, é -7231,92678 hartree, ou seja, 0,4 hartrees menor que a obtida pela base universal de da Silva co-autores¹², estando apenas 0,2 hartrees do limite Hartree-Fock, mostrando a boa qualidade da base obtida. Porém, por limitações computacionais o tamanho deste conjunto de base mostrou-se inadequado para os objetivos deste trabalho. Assim, utilizando-se a técnica desenvolvida em trabalhos anteriores¹³, tornou-o mais compacto através do uso com pseudopotencial¹⁰ na representação dos elétrons internos. A observação do comportamento das funções peso dos orbitais atômicos mostra (Fig. 3) a necessidade de correção do caráter difuso, através da adição de funções extras (s e p), principalmente para os orbitais de valência.

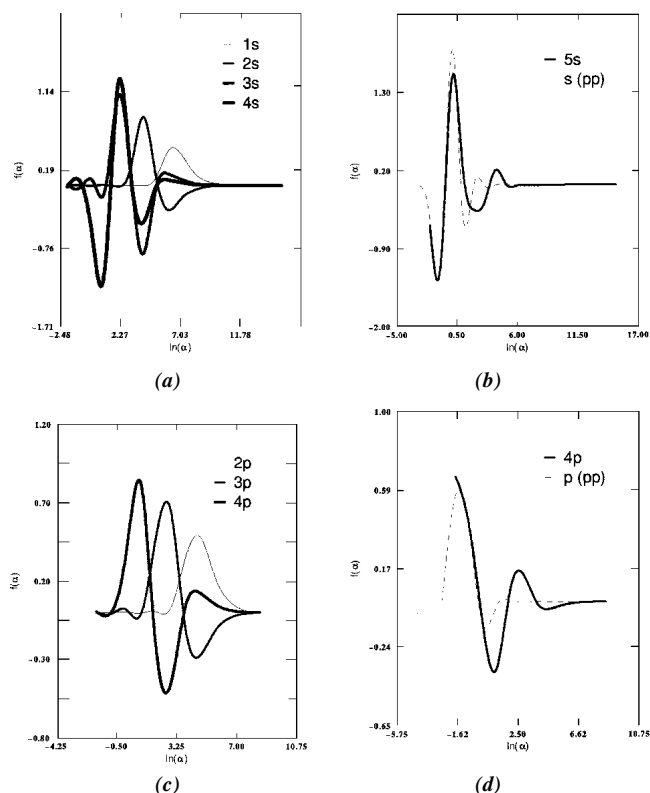


Figura 3. Funções peso para orbitais do tipo s: (a) e (b) e p: (c) e (d). Em (b) e (d) estão as funções pesos dos orbitais mais externos de simetrias s e p, respectivamente com a representação dada pelo pseudopotencial (pp).

Nas figuras 3.a-d têm-se os desenhos das funções peso para os orbitais atômicos de simetria s e p do átomo de Xe em sistemas com todos os elétrons e com o uso de pseudopotencial (pp). Já nas figuras 3.a e 3.c observa-se as características corretas desejadas para a boa representação das funções peso, ou seja, contínuas e convergentes, tanto para os orbitais mais internos quanto para os de valência. Nas figuras 3.b e 3.d, ambos os orbitais mais externos apresentam uma descrição inadequada na região de valência (menores valores de $\ln(\alpha)$), isto indica a necessidade da

adição de funções extras (como descrito anteriormente). Com o uso de pseudopotencial é possível, graças à análise das funções peso destes orbitais, definir o ponto de corte $f(\alpha) \ll 0$, e com o acréscimo de funções difusas observar o comportamento convergente na região mais externa. Para uma análise mais ampla consultar Morgon e co-autores¹³.

A correção e o corte na definição do conjunto de funções de base do tipo d foi feita, como descrito em trabalhos anteriores¹⁴, ressaltando-se que as funções peso para os orbitais d no sistema com todos os elétrons estão bem descritas, assim como a função peso para o átomo de He.

O conjunto de base resultante definido para os átomos de Xe está na tabela 1. Para o átomo de He o conjunto de base é obtido a partir dos parâmetros $\Omega_0 = -2,847$, $\Delta\Omega = 1,015$ com 10 funções primitivas s.

Tabela 1. Conjuntos de funções de base ECP/MCG para o átomo de Xe.

s	p	d
0,05145		
0,13931	0,02708	
0,37717	0,06841	
1,02116	0,17280	
2,76465	0,43649	0,26927
7,48495	1,10253	0,60636
20,26457	2,78489	1,36548

Tendo-se definido os conjuntos de funções de base, a otimização completa do sistema Xe₁₄ a nível MP2/(ECP/MCG) resulta num parâmetro de rede de 6,56Å, muito próximo do valor de 6,13Å obtido pelo modelo contendo 125 celas unitárias usando dinâmica molecular¹⁵ e de dado experimental de 6,24Å⁵. Considerando-se que no sólido real, ou num sistema com um número grande de celas unitárias, exista um maior empacotamento, o que não é observado no presente modelo (sólido finito), o resultado é bastante satisfatório.

As distâncias do plano de deslocamento do He (plano β) sobre as faces (100) e (111) foram encontradas através da minimização da energia eletrônica total de interação entre o He, colocado sobre o centro destas faces, e os átomos de Xe que as definem. Os valores obtidos foram 2,55 e 2,60Å, respectivamente. Ricca e co-autores⁵ usando funções de Bloch e potencial empírico de Morse encontraram valores de 2,71 e 2,94Å, respectivamente.

As figuras 4 e 5 mostram as superfícies de energias da interação do átomo de He com as superfícies de Xe definidas pelas faces (100) e (111), respectivamente. A tabela 2 apresenta os valores das energias eletrônicas totais de um átomo de He adsorvido nas faces (100) e (111) do Xe cristalino, nas distâncias de separação citadas acima. Ao longo do segmento \overline{SA} ocorre a máxima interação calculadas nos pontos **S**, **P** e **A**. A interação é de caráter repulsivo no ponto **A** e atrativo nos pontos **S** e **P**. Nos centros das faces (100) e (111) encontram-se os sítios de adsorção do sistema He/Xe_n (ponto **S**), onde as energias totais obtidas são iguais a -5,40 kJ/mol para (100) e -4,19 kJ/mol para (111). Ao longo do segmento \overline{SP} está o caminho preferencial para a difusão do gás pela superfície da matriz de Xe, pois existe a menor repulsão entre as nuvens eletrônicas dos átomos He e Xe. Nesta direção a barreira a ser superada é 2,07 kJ/mol e 0,16 kJ/mol, respectivamente para as faces (100) e (111). Nota-se também que o gás tem maior mobilidade sobre a superfície (111), em concordância com trabalho de Steele¹⁶, que fornece um valor de $\blacktriangle 0,80$ kJ/mol. Por outro lado, para difusão no caminho \overline{SA} , a barreira é de cerca de 30 kJ/mol, para a distância de separação entre o plano β e a face considerada, pois nesta direção existe a máxima interação eletrônica do par He-Xe.

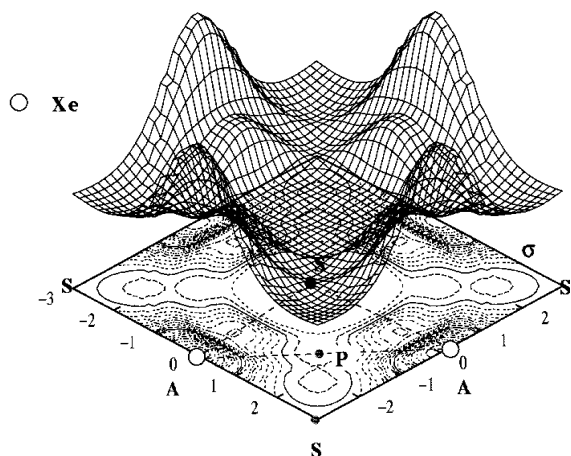


Figura 4. Superfície de energia para o processo de adsorção física do He em Xe_n na face (100).

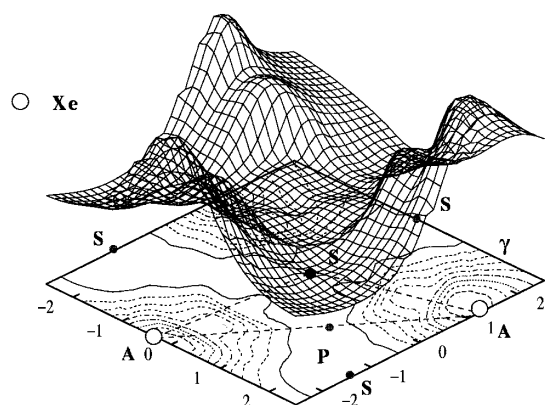


Figura 5. Superfície de energia para o processo de adsorção física do He em Xe_n na face (111).

Tabela 2. Valores de energia eletrônica total^(a) (em kJ/mol) para o átomo He adsorvido nas faces (100) e (111) da matriz de Xe.

Face ^(b)					
(100)			(111)		
S	P	A	S	P	A
-5,40	-3,33	26,06	-4,19	-4,03	26,13

^(a)Energia com relação ao He a uma distância infinita da matriz de Xe.

^(b)S: Centro de uma face quadrada (100) ou triangular (111), na superfície definida pelos átomos de Xe;

P: Entre átomos adjacentes de Xe ("ponto de cela").

A: Posição sobre um átomo na superfície de Xe.

Cálculos de mecânica molecular e informações experimentais mostram que interação para He...Xe ocorre a distância de aproximadamente $4,0\text{Å}$ ¹⁷ o que reforça o caráter repulsivo a distâncias menores, como observado pelos cálculos, nas vizinhanças do ponto A.

Interações entre sistemas envolvendo gases nobres, principalmente a longas distâncias, são interações de natureza muito fraca. Deste modo, os conjuntos de funções de base devem ter flexibilidade suficiente para a descrição adequada, além de serem de boa qualidade para evitar erros de sobreposição (*Basis Set Superposition Error* - BSSE). Análise de BSSE usando o esquema de Boys e Bernardi¹⁸ mostra uma correção de menos que 0,5 kJ/mol em ambas interações nas faces (100) e (111).

CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma maneira simplificada de estudar o processo de adsorção física, utilizando um átomo de He e uma matriz de Xe para a representação do sistema gás/sólido. Os resultados de cálculos *Ab initio* mostraram que o modelo pode ser útil no estudo de outros sistemas mais complexos que envolvam adsorção física, como por exemplo: no processo de separação de componentes de misturas gasosas em peneiras moleculares e processos de catálise heterogênea. O processo de adsorção do He deslocando-se sobre a superfície definida pelo plano (111) de Xe, assemelha-se ao modelo de estudo de adsorção de gases em microporos de carvão, onde os sítios de adsorção são representados por planos basais de grafite. Assim, este modelo serve para a obtenção de experiência e, posteriormente, na aplicação em sistema mais complexos. Trabalho envolvendo estudo da separação de misturas gasosas em peneiras moleculares de carvão encontra-se em andamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-SP) as facilidades computacionais, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, e aos assessores pelos comentários e sugestões.

REFERÊNCIAS

- Richter, E.; Harder, K.; Knoblauch, K.; Jüntgen, H.; *Chem. Tech.* **1984**, 56, 684.
- Jüntgen, H.; *Fuel* **1986**, 65, 1436.
- Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M.; *Carbon* **1996**, 34, 1.
- Rao, M.; Sircar, S.; *Separation Science and Technology* **1993**, 28, 1837.
- Ricca, F.; Pisani, C.; Garrone, E.; *Adsorption-Desorption Phenomena*, Proc. 2nd Intern. Conf. 1971, p 111.
- Greg, S. J.; Sing, K. S. W.; *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2nd. Ed., Academic Press, Inc, London 1982.
- Freindorf, M.; Gao, J.; *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 386.
- (a) Custodio, R.; Goddard, J.D.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 580. (b) Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard, J. D.; *Int. J. Quantum Chem.* **1992**, 42, 411.
- (a) Mohallem, J. R.; Dreizler, R. M.; Trsic, M.; *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1986**, 20, 45. (b) Mohallem, J. R.; *Z. Physik D* **1989**, 3, 339.
- Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 70.
- Gaussian/94 - Revision D.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Head-Gordon, M.; Gill, P. M. W.; Wong, M. W.; Foresman, J.; Johnson, B. G.; Schlegel, H.; Robb, M. A.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Andres, J. L.; Raghavachari, K.; Binkley, J. S.; Gonzalez, C.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Defrees, D. J.; Baker, J. Stewart, J. J. P.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, 1994.
- Silva, A. F.; Costa, H. F. M.; Trsic, M.; *Mol. Phys.* **1989**, 68, 433.
- Morgon, N. H.; Custodio, R.; Riveros, J. M.; *Chem. Phys. Letters* **1995**, 235, 436.
- (a) Morgon, N. H.; Custodio, R.; Tostes, J. G. R.; Taft, C. A.; *J. Molec. Struct. (THEOCHEM)* **1995**, 335, 11. (b) Morgon, N. H.; Linnert, H. V.; Riveros, J. M.; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 11667.
- Raff, L. M.; *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 3160.
- Steele, W. A., *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*, Pergamon Press. Oxford; London 1974, p 13.
- Halgren, T. A.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7827.
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.