

ADSORÇÃO DE H₂ EM CU-BTC: RELEVÂNCIA DA GEOMETRIA E DO TAMANHO DO CLUSTER NOS CÁLCULOS QUÂNTICOS

D. V. GONÇALVES¹, J. ÂNGELO NETO¹, L. T. OLIVEIRA¹ e S. M. P. LUCENA¹

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: danieldivg@live.com

RESUMO – A simulação molecular tem sido bastante utilizada como ferramenta de caracterização de estruturas metalorgânicas (MOFs) para aplicações que envolvem a adsorção. Nos estudos da adsorção através da simulação molecular, os campos de forças convencionais têm sido criticados por falhar na representação das isotermas de adsorção, especialmente, nas MOFs com sítios metálicos abertos. Por outro lado, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) pode ser utilizada para determinar parâmetros de campo de força mais precisos. Em geral, como os cálculos quânticos exigem um alto custo computacional, utiliza-se clusters (agrupamentos contendo o sítio metálico) para a determinação destes parâmetros. Neste trabalho, calculou-se os parâmetros de campo de força para a interação entre o H₂ e o Cu presente na MOF Cu-BTC através da utilização de clusters de diferentes geometrias e tamanhos. A partir dos parâmetros calculados, isotermas de adsorção de H₂ em Cu-BTC a 77 K foram simuladas (método de Monte Carlo no ensemble grande canônico) e comparadas com dados experimentais. A geometria demonstrou ser um fator negligenciável no cálculo da interação. A isoterma calculada a partir dos parâmetros de interação provenientes do menor cluster foi similar a aquela proveniente do maior cluster e a partir de uma redução linear, coincidiu com a experimental.

1. INTRODUÇÃO

As estruturas metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks* ou MOFs) são uma classe de materiais porosos formados a partir da conexão de agrupamentos metálicos com ligantes orgânicos. Estes materiais têm apresentado propriedades químicas e estruturais bastante favoráveis ao processo de adsorção, como por exemplo, a elevada área superficial. Estas características tornam-nos materiais promissores para a separação e para o armazenamento de gases. Algumas MOFs são caracterizadas ainda pela presença de sítios metálicos insaturados que favorecem a adsorção de gases (Chen *et al.* 2012).

A simulação molecular tem sido utilizada como ferramenta de estudo da adsorção em MOFs. Em particular, o método de Monte Carlo aplicado ao ensemble grande canônico (GCMC) é capaz de calcular a quantidade de moléculas adsorvidas em sistema a uma dada temperatura e

pressão. Como ocorre em diversas aplicações de simulação molecular, as interações fluido-fluido e sólido-fluido presentes no sistema são calculadas a partir de uma equação de potencial de interação. O potencial de interação mais comumente utilizado é o de Lennard-Jones (LJ) e os parâmetros geralmente são provenientes de campos de forças genéricos, como o UFF. Embora esses campos de forças descrevam bem a adsorção em algumas MOFs, ultimamente, o seu uso tem sido criticado por falhar na representação da interação do fluido com o sítio metálico. Por outro lado, métodos quânticos, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), têm sido aplicados para descrever esta interação com uma maior precisão.

A Cu-BTC é uma estrutura metalorgânica a base de cobre que apresenta sítios metálicos abertos. Devido à presença desses sítios abertos, esta MOF apresentou uma elevada adsorção de hidrogênio a 1 bar e a 77 K. Fischer *et al.* (2010) não conseguiram reproduzir este dado através de simulações GCMC usando campos de força convencionais, porém conseguiram uma melhora significativa através da utilização de DFT.

Como os cálculos quânticos exigem um alto custo computacional, geralmente, utiliza-se clusters (agrupamentos) para representar o ambiente sentido pela molécula de adsorbato e assim reduzir o tempo de simulação. Neste trabalho, calculou-se os parâmetros de campo de força para a interação entre o H₂ e o Cu presente na MOF Cu-BTC através da utilização de clusters de diferentes geometrias e tamanhos. A partir dos parâmetros calculados, isotermas de adsorção de H₂ em Cu-BTC a 77 K foram simuladas (GCMC) e comparadas com dados experimentais. Uma avaliação da relevância da geometria e do tamanho do cluster nos cálculos quânticos é realizada.

2. METODOLOGIA

2.1 Cu-BTC

A estrutura da Cu-BTC consiste, basicamente, em unidades Cu₂(OOC)₄ conectadas por ligantes btc (1,3,5-benzeno-tricarboxilato). Esta estrutura foi construída a partir dos dados cristalográficos obtidos na literatura (Chui *et al.*, 1999). A célula unitária da Cu-BTC pode ser visualizada na Figura 1.

2.2 Cálculo da energia de interação

A energia de interação entre o hidrogênio e o sítio metálico foi calculada através de cálculos usando a DFT. Para isso, utilizou-se um sistema composto pelo cluster, que contém o sítio metálico, e a pela molécula de hidrogênio. Dois diferentes clusters foram utilizados: Cu₂(fa)₄ e Cu₂(bmc)₄. O Cu₂(bmc)₄ foi utilizado por Fischer *et al.* (2010) na modelagem da adsorção de H₂ e o Cu₂(fa)₄ foi utilizado por Fischer *et al.* (2012) na adsorção de propano/propileno. Os sistemas utilizados, contendo os clusters e a molécula de hidrogênio, podem ser visualizados na Figura 2.

Os cálculos de energia e a otimização das geometrias foram realizadas no código Gaussian 09 (Frisch *et al.*, 2009). Utilizou-se o conjunto de bases 6-31G em todos os cálculos. Conforme

Fischer *et al.* (2010), utilizou-se o funcional PBE (Perdew *et al.*, 1996) pois demonstrou uma melhor concordância entre a distâncias de equilíbrio e as energias de ligação calculadas com resultados experimentais. Para construção da curva da energia de interação, variou-se a distância entre a molécula de hidrogênio e o cobre e mediu-se a energia do sistema. A energia de interação foi calculada como a diferença da energia do sistema e a energia do hidrogênio e do cluster calculadas separadamente (Equação 1).

$$E_{int} = E(cluster + H_2) - E(cluster) - E(H_2) \quad (1)$$

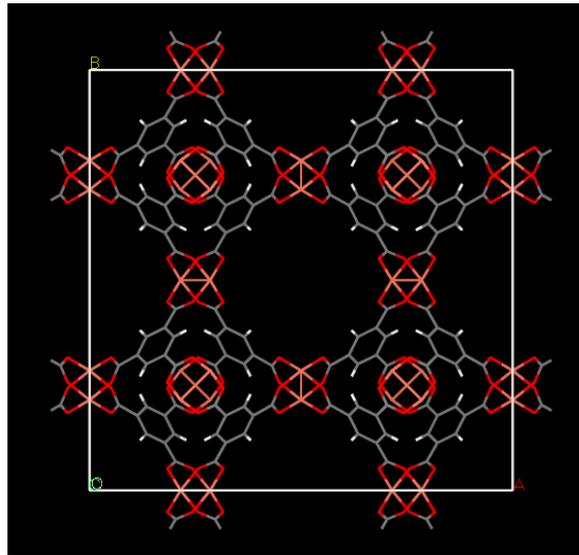


Figura 1 – Célula unitária da Cu-BTC. Hidrogênio (branco), Carbono (cinza), Oxigênio (vermelho) e Cobre (laranja).

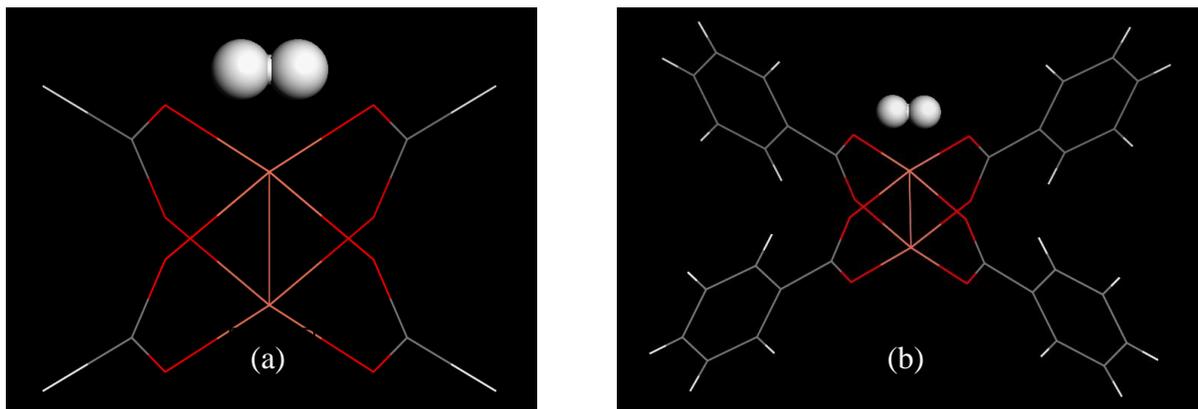


Figura 2 – Sistemas contendo os diferentes clusters: (a) $Cu_2(fa)_4$, e (b) $Cu_2(bmc)_4$. Hidrogênio (branco), Carbono (cinza), Oxigênio (vermelho) e Cobre (laranja).

2.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram simuladas através do método de Monte Carlo aplicado ao ensemble grande canônico. Estas simulações foram realizadas no código MUSIC (Gupta *et al.*, 2003). As interações fluido-fluido e fluido-sólido foram calculadas utilizando o potencial de Lennard-Jones 12-6 (Equação 2), exceto a interação fluido-metal que foi calculada através do potencial de Morse (Equação 3).

$$U_{LJ}(r_{ij}) = D_0 \left[-2 \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{R_0}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (2)$$

$$U_{Morse}(r_{ij}) = D_0 \left[\exp \left(\alpha \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right) - 2 \exp \left(\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right) \right] \quad (3)$$

Os parâmetros R_0 e D_0 correspondem, respectivamente à distância de equilíbrio e à energia de interação a esta distância. A equação de Morse apresenta ainda um parâmetro adicional α , que está relacionado à resolução do potencial. Esta equação tem sido utilizada em estudos no quais se empregam cálculos quânticos para obtenção de parâmetros de interação.

Os parâmetros da interação H_2 -Cu foram provenientes dos cálculos usando DFT e os outros parâmetros da estrutura foram retirados do campo de força UFF (Rappé *et al.*, 1992). A molécula de hidrogênio foi modelada com os dois átomos de hidrogênio aglutinados em um único centro de massa no modelo de simulação conhecido como átomo-unitário (*united-atom*) sem a presença de cargas (Buch, 1994) Todos os parâmetros estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros do campo de força

Descrição	R_0 , Å	D_0 , kcal/mol
H_2^a	3,3225	0,068
Carbono ^b	3,851	0,105
Hidrogênio ^b	2,886	0,044
Oxigênio ^b	3,5	0,06
Cobre ^b	3,4951	0,005

^aBuch, 1994. ^bRappé et al., 1992.

Dessa maneira, isotermas de adsorção de H_2 em Cu-BTC a 77 K foram simuladas. Utilizou-se um raio de truncamento do potencial (*cutoff distance*) de 15 Å. Para cada pressão, utilizou-se 1×10^6 passos para garantir que o sistema atinja o equilíbrio e 1×10^6 passos de produção para o cálculo das propriedades desejadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Relevância da geometria do cluster nos cálculos quânticos

Inicialmente, avaliou-se a relevância da geometria do cluster nos cálculos quânticos. Dessa forma, comparou-se as energias de interação entre o hidrogênio e o cluster $\text{Cu}_2(\text{bmc})_4$, antes e após uma otimização da geometria. A otimização da geometria do cluster causou uma redução na distância Cu-Cu, de 2,6075 Å para 2,4857 Å. Este valor se aproximou bastante ao medido experimentalmente, que é de 2,5 Å (Prestipino *et al.*, 2006). Ao analisar as energias de interação provenientes de ambos os sistemas, antes e após a otimização, nota-se uma similaridade muito grande entre os valores obtidos (Figura 3). Então, pode-se dizer que, neste caso, a geometria do cluster é um fator negligenciável.

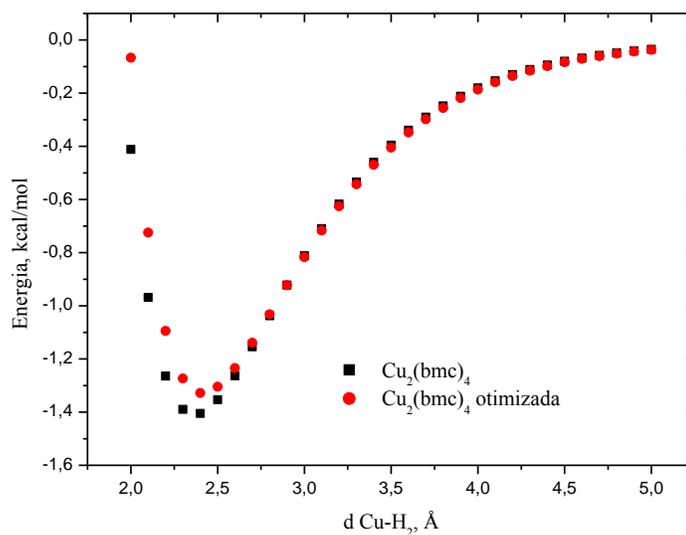


Figura 3 – Energias da interação Cu-H₂ provenientes do cluster $\text{Cu}_2(\text{bmc})_4$ antes e após a otimização da geometria

3.2 Relevância do tamanho do cluster nos cálculos quânticos

Para avaliar a relevância do tamanho dos clusters nos cálculos quânticos, comparou-se as curvas da energia de interação obtidas através dos clusters $\text{Cu}_2(\text{bmc})_4$ e $\text{Cu}_2(\text{fa})_4$, com as geometrias não-otimizadas (Figura 4). A utilização do cluster $\text{Cu}_2(\text{fa})_4$ levou a uma interação Cu-H₂ mais forte que na $\text{Cu}_2(\text{bmc})_4$. Porém, o fato de que as curvas apresentam o mesmo formato implica que o cluster $\text{Cu}_2(\text{fa})_4$ talvez possa ser um modelo razoável para representar a interação, à um menor custo computacional, de modo semelhante ao que ocorreu na modelagem da adsorção de propano/propileno de Fischer *et al.* (2012). Esta similaridade fica evidente quando se analisa os parâmetros estimados do potencial de Morse para a interação nos dois clusters (Tabela 2). Os parâmetros geométricos e as resoluções dos potenciais, respectivamente, R_0 e α , são muito semelhantes e a grande discrepância está presente apenas no parâmetro energético, D_0 .

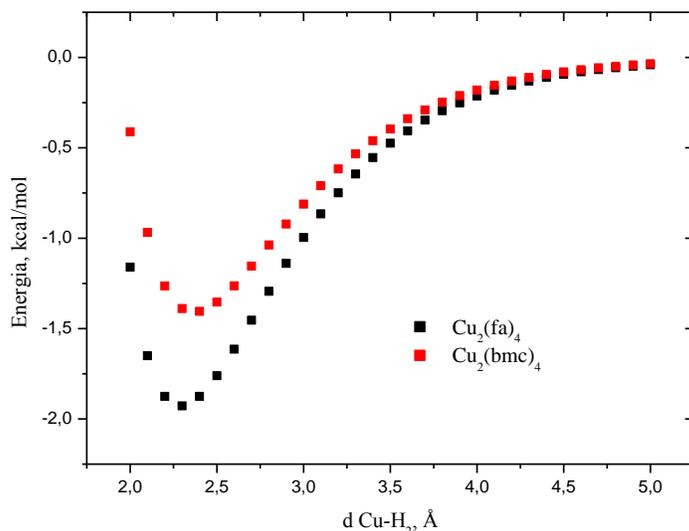


Figura 4 - Energias da interação Cu-H₂ provenientes do cluster Cu₂(bmc)₄ e do Cu₂(fa)₄

Tabela 2 – Parâmetros do potencial de Morse para a interação Cu-H₂

Cluster	R ₀ , Å	D ₀ , kcal/mol	α
Cu ₂ (fa) ₄	2,2917	1,9280	7,688
Cu ₂ (bmc) ₄	2,3670	1,4088	7,8738

Para mensurar a diferença, na adsorção, entre os parâmetros estimados através dos dois modelos, calculou-se as isotermas de adsorção de hidrogênio a 77 K em Cu-BTC (Figura 5). Nota-se que, apesar da diferença razoável entre os parâmetros D₀, as isotermas de adsorção ficaram bem próximas, mas ainda distantes da isoterma experimental de Rowsell e Yaghi (2006). Essa proximidade pode ser justificada pelo fato de que apenas a interação Cu-H₂ foi alterada e o impacto dessa alteração é baixo, devido à menor quantidade de átomos de cobre na célula-unitária em relação aos outros átomos (6%, 48 átomos de cobre de um total de 792 átomos).

Fischer *et al.* (2010), ao utilizar dados energéticos do cluster Cu₂(bmc)₄, aplicaram um fator de redução linear de 66% na isoterma simulada otimizar a coincidência com a isoterma experimental. Realizou-se o mesmo procedimento para a isoterma do cluster Cu₂(fa)₄. Ao aplicar um fator de redução linear de 64,58%, obteve-se uma isoterma parametrizada em boa concordância com a experimental (Figura 5). Utilizando-se um modelo mais simples, com o cluster Cu₂(fa)₄ (menor e com a geometria não-otimizada), obteve-se resultados bem similares aos obtidos por Fischer *et al.* (2010) utilizando um modelo mais complexo, com o cluster Cu₂(bmc)₄, (maior e com a geometria otimizada).

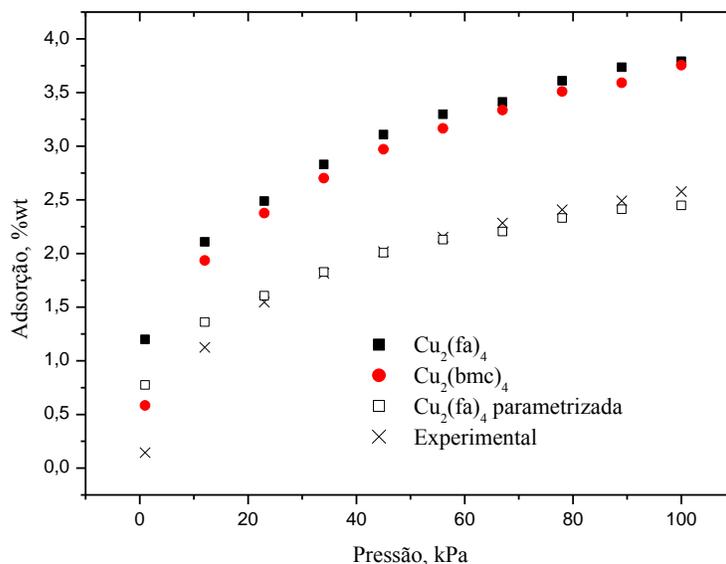


Figura 5 – Isotermas de adsorção de H_2 a 77 K em Cu-BTC

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliou-se o impacto da geometria e do tamanho do cluster utilizado para determinação da interação Cu- H_2 visando à adsorção de H_2 na Cu-BTC. A geometria demonstrou ser um fator negligenciável nos cálculos da energia de interação, uma vez que a curva da energia de interação obtida através do cluster não-otimizado foi similar à do otimizado. O tamanho do cluster utilizado demonstrou ter um efeito significativo na intensidade do potencial, a utilização do cluster $\text{Cu}_2(\text{fa})_4$ levou a uma interação Cu- H_2 mais forte que na $\text{Cu}_2(\text{bmc})_4$. Porém, essa diferença na interação não teve grande impacto na isoterma de adsorção. Aplicou-se um fator de redução linear de 64,58% na isoterma obtida com os parâmetros provenientes da $\text{Cu}_2(\text{fa})_4$ e obteve-se uma coincidência satisfatória com os dados experimentais. Esse fator obtido é similar ao encontrado na literatura com parâmetros provenientes da $\text{Cu}_2(\text{bmc})_4$ com a geometria otimizada. A existência de um cluster mínimo para representar o adsorvente durante os cálculos quânticos, onde o tempo computacional é um fator relevante, é de grande importância.

5. REFERÊNCIAS

- BUCH, V. Path integral simulations of mixed para-D2 and ortho-D2 cluster: The orientational effects. *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 7610–7629, 1994.
- CHEN, L.; MORRISON, C. A.; DUREN, T. Improving predictions of gas adsorption in metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites: model potentials, ab initio parametrization and GCMC simulations. *J. Phys. Chem. C.*, v. 116, p. 18899-18909, 2012.
- CHUI, S.S.Y.; LO, S.M.F.; CHARMANT, J.P.H.; ORPEN, A.G.; WILLIAMS, I.D. A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$. *Science*, v. 283(1999), p.

269-302, 1999.

FISCHER, M.; KUCHTA, B.; FIRLEI, L.; HOFFMANN, F.; FROBA, M. Accurate prediction of hydrogen adsorption in metal-organic frameworks with unsaturated metal sites via a combined density-functional theory and molecular mechanics approach. *J. Phys. Chem. C.*, v. 114, p. 19116-19126, 2010.

FISCHER, M.; GOMES, J. R. B.; FROBA, M.; JORGE, M. Modeling adsorption in metal-organic frameworks with open metal sites: propane/propylene separations. *Langmuir*, v. 28, p. 8537-8549, 2012.

Gaussian 09, Revision A.1, FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUKI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, Jr., J. A.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; REGA, N.; MILLAM, J. M.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R.; STRATMANN, R. E.; YAZYEV, O.; AUSTIN, A. J.; CAMMI, R.; POMELLI, C.; OCHTERSKI, J. W.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, Ö.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOLOWSKI, J.; FOX, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

GUPTA, A.; CHEMPATH, S.; SAMBORN, M.L. CLARK, L.A.; SNURR, R. Q.; Object-oriented programming paradigms for molecular modeling. *Mol. Simulat.*, v. 29, p. 29-46, 2003.

PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ENZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PRESTIPINO, C.; REGLI, L.; VITILLO, J.G.; BONINO, F.; DAMIN, A.; LAMBERTI, C.; ZECCHINA, A. SOLARI, P.L.; KONGSHAUG, K.O.; BORDIGA, S. Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metal-organic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates. *Chem. Mater.*, v. 18, p. 1337-1346, 2006.

RAPPÉ, A.K.; CASEWIT, C.J.; COLWELL, K.S.; GODDARD III, W.A.; SKIFF, W.M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10024-10035, 1992.

ROUSELL, J. L.; YAGHI, O.M. Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 128, p. 1304-1315, 2006.