



Priscila Sarcinelli dos Santos

**Estudo dos mecanismos de formação das
espécies PN e NS no meio interestelar, em
cometas e atmosferas planetárias**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. André Silva Pimentel

Rio de Janeiro, fevereiro de 2009



Priscila Sarcinelli dos Santos

**Estudo dos mecanismos de formação das
espécies PN e NS no meio interestelar, em
cometas e atmosferas planetárias.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação
em Química do Departamento de Química da PUC-Rio
como requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Química.

Prof. André Silva Pimentel

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Roberto de Barros Faria

Instituto de Química – UFRJ

Prof. Luiz Guilherme M. de Macedo

Departamento de Química – UNESP, Bauru

Prof. Enio Frota da Silveira

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do CTC – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 16 de fevereiro de 2009

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Priscila Sarcinelli dos Santos

Graduou-se em Química, bacharelado e licenciatura, na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 2007. Ainda em 2007, iniciou seu Mestrado na PUC-Rio, em Química Inorgânica, desenvolvendo projeto na área de Química Teórica.

Ficha catalográfica

Santos, Priscila Sarcinelli dos

Estudo dos mecanismos de formação das espécies PN e NS no meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias / Priscila Sarcinelli dos Santos ; orientador: André Silva Pimentel. – 2008.

134 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Química planetária. 3. Química interestelar. 4. Cálculos quânticos. 5. Química do nitrogênio. 6. Química do fósforo. 7. Reações proibidas por spin. I. Pimentel, André Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Aos meus pais, Uilson e Gleicimar, pelo amor e carinho.

Ao William, pelo amor, apoio, estímulo e paciência.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, sou grata a Deus e aos meus pais, Uilson dos Santos e Gleicimar Sarcinelli, por todo amor que me dedicam.

Agradeço também a toda minha família que de forma direta ou indireta me ajudaram a estar aqui hoje.

Agradeço ao meu orientador Professor André Silva Pimentel pelo aprendizado, ajuda e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao William, meu amor, por todo carinho, apoio e incentivo.

Às amigas Alessandra, Sabrina e Renata, Maria Clara e Giselle pela companhia e amizade durante esses dois anos na PUC.

À amiga Tarcila pela amizade e incentivo durante toda minha vida.

Agradeço ao Pesquisador Dr. Luiz Guilherme M. de Macedo pela ajuda na realização de alguns cálculos.

A CAPES e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

À Fátima, da secretaria da Pós-graduação, por sempre estar disposta a ajudar todos os alunos.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

Enfim, obrigada a esta Universidade e a todos os professores, técnicos e funcionários que dela fazem parte.

Resumo

Santos, Priscila Sarcinelli; Pimentel, André Silva. **Estudo dos mecanismos de formação dos radicais PN e NS no meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias.** Rio de Janeiro, 2009. 134p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta dissertação investiga os mecanismos de formação das espécies PN e NS no meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias. Os cálculos foram realizados utilizando os níveis de teoria CCSD/6-311++G(d,p) e CCSD(T)/6-311++G(3df,3pd). Foram feitos cálculos de otimização de geometria, de frequências e de energia *single-point* para propor os diagramas de energia e assim os possíveis mecanismos de formação. Com os mecanismos de formação das espécies PN e NS, as estruturas de estados de transição foram propostas e suas energias calculadas. Para a formação da espécie PN foram feitas dez propostas partindo de espécies que também foram identificadas no meio interestelar. De acordo com essas propostas, a molécula PN pode ser formada pelas reações ${}^2\text{NH}_2 + {}^2\text{PH}_2$, ${}^3\text{NH} + {}^3\text{PH}$, ${}^2\text{NH}_2 + {}^3\text{PH}$, ${}^4\text{N} + {}^3\text{PH}$, ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$ e ${}^4\text{P} + {}^2\text{NH}_2$, sendo que as reações ${}^4\text{N} + \text{PH}_3$ e ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2$ são proibidas por spin. Usando a Teoria de Landau-Zenner, as probabilidades de transição entre as duas superfícies de energia potencial são desprezíveis. Para a espécie NS foram feitas sete propostas. Em relação à sua formação, as reações mais favoráveis de acontecer são: ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH}$, ${}^3\text{S} + {}^2\text{NH}_2$ e ${}^1\text{NH} + {}^1\text{H}_2\text{S}$. A reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH} \rightarrow {}^1\text{NSH}$ é proibida por spin e sua probabilidade de transição entre as superfícies de energia potencial é também desprezível. O mecanismo químico para a formação das espécies PN e NS é apresentado em detalhes, o que é de grande importância para o entendimento de sua química do meio interestelar, em cometas e atmosferas planetárias.

Palavras-chave

Química Planetária, Química Interestelar, cálculos quânticos, química do nitrogênio, química do fósforo, reações proibidas por spin.

Abstract

Santos, Priscila Sarcinelli; Pimentel, André Silva. **Mechanism study of the PN and NS formation in the interstellar, cometary and planetary medium.** Rio de Janeiro, 2009. 134p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study investigates the chemical mechanisms of PN and NS formations in the interstellar medium, comets and the atmosphere of giant planets such as Saturn and Jupiter. The quantum chemical calculations were performed by using the CCSD and CCSD(T) levels of theory. The basis sets used in this study were 6-311++G(d,p) and 6-311++G(3df,3pd). Geometry optimizations, frequencies and single-point energies were calculated to propose energy diagrams for the chemical mechanisms of PN and NS formations. Transition states were proposed for these chemical mechanisms and their energies calculated. The chemical reaction paths were proposed for the PN formation. The PN molecule may be formed by the $^2\text{NH}_2 + ^2\text{PH}_2$, $^3\text{NH} + ^3\text{PH}$, $^2\text{NH}_2 + ^3\text{PH}$, $^4\text{N} + ^3\text{PH}$, $^4\text{P} + ^3\text{NH}$ and $^4\text{P} + ^2\text{NH}_2$ reactions. The $^4\text{N} + \text{PH}_3$ and the $^4\text{N} + ^2\text{PH}_2$ reactions are spin-forbidden. Their probabilities of hopping between the two potential energy surfaces are insignificant by using the Landau-Zenner Theory. For the NS formation, the following chemical reaction paths are energetically favorable: $^1\text{NH} + ^2\text{SH}$, $^3\text{S} + ^2\text{NH}_2$ and $^1\text{NH} + ^1\text{H}_2\text{S}$ reactions. The $^4\text{N} + ^2\text{SH} \rightarrow ^1\text{NSH}$ reaction is spin-forbidden. Using the Landau-Zenner Theory, the probability of hopping between the two potential energy surfaces is unimportant. The chemical mechanisms for the PN and NS formations are presented, which is important for the understanding about the chemistry of the interstellar medium, comets and atmosphere of giant planets.

Keywords

Planetary chemistry, Interstellar chemistry, quantum calculations, nitrogen chemistry, phosphorus chemistry, spin-forbidden reactions.

Sumário

1. Introdução	13
1.1. Astroquímica	14
1.2. As espécies nitreto de fósforo e sulfeto de nitrogênio	18
2. Mecânica Quântica	22
2.1. Equação de Schrödinger	23
2.2. Método Hartree-Fock-Roothaan	26
2.2.1. Conjunto de base	31
2.3. Métodos para tratamento da correlação eletrônica	34
2.3.1. Interação de Configuração (CI)	35
2.3.2. Complete Active Space SCF (CASSCF)	36
2.3.3. Multireference configuration Interaction (MRCI)	39
2.3.4. Coupled-cluster (CC)	40
2.4. Teoria do Funcional de densidade	42
2.5. Estados de Transição	46
3. Reações Proibidas por Spin	48
4. Objetivos e Motivações	53
5. Metodologia	54
5.1. Otimização de geometria	56
5.2. Cálculo de frequências	57
6. Resultados e Discussão	59
6.1. Espécie PN	59
6.1.1. Geometrias e frequências das espécies do sistema PN	59
6.1.2. Mecanismos de formação da molécula PN	62
6.2. Espécie NS	80
6.2.1. Geometrias e frequências das espécies do sistema NS	80
6.2.2. Mecanismos de formação do radical NS	83
7. Conclusões	97
8. Trabalhos futuros	99
9. Referências bibliográficas	100
Anexo	109

Lista de figuras

Figura 1 – Representação do espaço ativo	37
Figura 2 - Esquema mostrando o cruzamento de duas superfícies de diferentes estados de spin	50
Figura 3 - Estruturas das espécies do sistema PN Otimizadas	60
Figura 4 - Diagrama de energia partindo das reações ${}^2\text{NH}_2 + {}^2\text{PH}_2$ e $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH}$	64
Figure 5 - O diagrama de energia partindo da reação ${}^3\text{NH} + {}^3\text{PH}$	66
Figura 6 - O diagrama de energia partindo das reações ${}^4\text{N} + \text{PH}_3$, ${}^2\text{NH}_2 + {}^3\text{PH}$ e ${}^4\text{P} + \text{NH}_3$	68
Figura 7 - Diagrama de energia partindo das reações ${}^4\text{N} + {}^3\text{PH}$ e ${}^4\text{P} + {}^3\text{NH}$	69
Figura 8 - Diagrama de energia partindo da reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2$	70
Figura 9 - Diagrama de energia partindo da reação ${}^4\text{P} + {}^2\text{NH}_2$	71
Figura 10 - Estruturas otimizadas dos estados de transição do sistema PN.	71
Figura 11 - Cruzamento das superfícies para a reação $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH} \rightarrow {}^1\text{HPNH}_3$	74
Figura 12 – Equação da reta para as superfícies da reação $\text{NH}_3 + {}^3\text{PH} \rightarrow {}^1\text{HPNH}_3$	75
Figura 13 - Cruzamento das superfícies para a reação ${}^4\text{N} + {}^1\text{PH}_3 \rightarrow {}^2\text{H}_3\text{PN}$	76
Figura 14 – Equação da reta para as superfícies da reação ${}^4\text{N} + {}^1\text{PH}_3 \rightarrow {}^2\text{H}_3\text{PN}$	76
Figura 15 - Cruzamento das superfícies para a reação $\text{NH}_3 + {}^4\text{P} \rightarrow {}^2\text{PNH}_3$	77

Figura 16 – Equação da reta para as superfícies da reação $\text{NH}_3 + {}^4\text{P} \rightarrow {}^2\text{PNH}_3$	77
Figura 17 - Cruzamento das superfícies para a reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$	78
Figura 18 – Equação da reta para as superfícies da reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{PH}_2 \rightarrow {}^1\text{H}_2\text{PN}$	79
Figura 19 - Estruturas das espécies otimizadas do sistema NS	81
Figura 20 - Diagrama de energia partindo das reações ${}^1\text{NH} + {}^2\text{SH}$, ${}^3\text{S} + \text{NH}_2$ e ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S}$	85
Figura 21 - Diagrama de energia partindo das reações ${}^2\text{NH}_2 + {}^2\text{SH}$ e ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3$	87
Figura 22 - O diagrama de energia partindo da reação ${}^1\text{NH} + {}^1\text{H}_2\text{S}$	88
Figura 23 - Diagrama de energia partindo da reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH}$	89
Figura 24 - Estruturas otimizadas dos estados de transição do sistema NS	89
Figuras 25 - Cruzamento das superfícies para a reação ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow {}^2\text{NSH}_2$	92
Figura 26 – Equação da reta para as superfícies da reação ${}^4\text{N} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow {}^2\text{NSH}_2$	93
Figura 27 - Cruzamento das superfícies para a reação ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3 \rightarrow {}^1\text{H}_3\text{NS}$	94
Figura 28 – Equação da reta para as superfícies da reação ${}^3\text{S} + {}^1\text{NH}_3 \rightarrow {}^1\text{H}_3\text{NS}$	94
Figura 29 - Cruzamento das superfícies para a reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH} \rightarrow {}^1\text{NSH}$	95
Figura 30 – Equação da reta para as superfícies da reação ${}^4\text{N} + {}^2\text{SH} \rightarrow {}^1\text{NSH}$	95

Lista de tabelas

Tabela 1 - Espécies químicas detectadas	17
Tabela 2 - Reações que envolvem as espécies PN e NS	21
Tabela 3 - Espaço ativo utilizado para os cálculos CASSCF e MRCI	56
Tabela 4 - Frequências vibracionais, ν , em cm^{-1} , das espécies estudadas	62
Tabela 5 - Frequências imaginárias, ν , em cm^{-1} , dos estados de transição (TS)	72
Tabela 6 - Barreiras de energia para as reações estudadas	73
Tabela 7. Acoplamento spin-órbita (H_{12}) e probabilidade de salto (<i>hopping</i>) (p_h)	80
Tabela 8 - Frequências vibracionais, ν , em cm^{-1} , das espécies estudadas	83
Tabela 9 - Frequências imaginárias, ν , em cm^{-1} , dos estados de transição (TS)	90
Tabela 10 - Barreiras de energia para as reações estudadas	91
Tabela 11 - Acoplamento spin-órbita (H_{12}) e probabilidade de salto (<i>hopping</i>) (p_h)	96