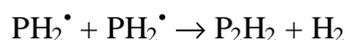
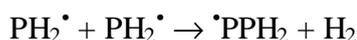


ESTUDO DA REAÇÃO $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$

Aluna: Érica Silva da Costa
Orientador: André S. Pimentel

Introdução

Os radicais fosfino (PH_2^\bullet) e amidogênio (NH_2^\bullet) são muito importantes em várias áreas da química, tais como combustão, nanotecnologia, semicondutores e química atmosférica. O radical PH_2^\bullet reage com ele mesmo para produzir uma seqüência de reações complexas de difícil realização experimental [Ref.1]. As reações elementares do radical PH_2^\bullet encontram-se a seguir:



O radical NH_2^\bullet também reage da mesma forma que o radical PH_2^\bullet [Ref. 2]. No entanto, não existe nenhum estudo experimental ou teórico na literatura da reação do radical PH_2^\bullet com o radical NH_2^\bullet . Existem indícios de que esta reação não acontece experimentalmente, pois Ferris e Khwaja (1985) não detectaram as espécies NH_2PH_2 , PN ou mesmo $(\text{PN})_x$ através da fotólise de uma mistura de NH_3 e PH_3 [Ref. 3]. Esse fato é muito intrigante do ponto de vista experimental e teórico, pois não existe uma explicação plausível para tal resultado. A motivação para a realização deste projeto é a falta de informação referente à reação entre PH_2^\bullet e NH_2^\bullet . Como estes dois radicais são altamente reativos, não existe uma explicação teórica ou experimental para o resultado encontrado por Ferris e Khwaja (1985) [Ref. 3]. Então, tal estudo promoverá um maior conhecimento da Química Inorgânica destes radicais importantes do ponto de vista científico e tecnológico. Também, este projeto será importante para a nucleação de um grupo, o Grupo de Química Atmosférica e Estudo Cinético de Processos Químicos, no Departamento de Química da PUC-Rio em uma área carente do Brasil.

Objetivos

Realizar um estudo teórico da reação do radical PH_2^\bullet com NH_2^\bullet , que é importante para melhorar o conhecimento da Química Inorgânica destes radicais de grande interesse nas áreas de combustão, nanotecnologia, semicondutores e química atmosférica. Neste trabalho, pretende-se calcular as propriedades termodinâmicas do sistema reacional descrito acima.

Metodologia

O sistema reacional $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$ será estudado utilizando-se métodos de Química Quântica através do software computacional Gaussian 2003. Neste projeto, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) será utilizada empregando-se o funcional híbrido B3LYP com

funções de base gaussianas 6-311++G(d,p). Métodos mais sofisticados de cálculo, tais como coupled clusters com excitações simples e duplas (CCSD) e interação de configurações quadráticas com excitações simples e duplas (QCISD) serão também utilizados de acordo com o andamento do projeto. A geometria otimizada e as frequências vibracionais dos reagentes e produtos serão calculadas para se estimar as propriedades termodinâmicas do sistema em questão. A geometria e a frequência imaginária de possíveis estados de transição das reações serão calculadas para se obter uma estimativa do coeficiente de velocidade das reações do sistema $\text{PH}_2^\bullet + \text{NH}_2^\bullet$ utilizando-se a Teoria do Estado de Transição (TST).

Conclusões

O projeto teve início em maio de 2007 quando a pesquisa bibliográfica foi iniciada. Em Junho de 2007, iniciou-se o treinamento para utilização do software Gaussian 2003. Em seguida, as estruturas otimizadas e frequências vibracionais dos reagentes e produtos foram calculadas com a metodologia básica descrita anteriormente. Os primeiros cálculos termodinâmicos serão realizados em breve. Finalmente, os estados de transição das reações propostas serão procurados para encerramento da primeira etapa deste projeto.

Referências

- [1] Pimentel, A. S.; Viana, R. B. Chem. Phys. 2007, 334, 85.
- [2] Stothard, N.; Humpfer, R.; Grotheer, H. H. Chem. Phys. Lett. 1995, 240, 474.
- [3] Ferris, J. P.; Khwaja, H. Icarus 1985, 62, 415.