

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

André Corrêa Souza

**PREVISÕES COMPUTACIONAIS DE REAÇÕES DO FÓSFORO NO MEIO
INTERESTELAR**

Belo Horizonte (MG)

2022

André Corrêa Souza

**PREVISÕES COMPUTACIONAIS DE REAÇÕES DO FÓSFORO NO MEIO
INTERESTELAR**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado como requisito parcial para
a obtenção do título de Bacharel em
Química Tecnológica.**

**Orientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues
Lamaghere Galvão**

**CEFET-MG
Belo Horizonte (MG)**

2022

André Corrêa Souza

**PREVISÕES COMPUTACIONAIS DE REAÇÕES DO FÓSFORO NO MEIO
INTERESTELAR**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado
em Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 12 de janeiro de 2022

**Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão
(orientador – CEFET-MG)**

**Ms. Mateus Augusto Martins de Paiva
(avaliador – UFMG)**

**Prof. Dr. Leonardo Gabriel Diniz
(avaliador – CEFET-MG)**

AGRADECIMENTOS

Durante todo a nossa trajetória existem pessoas que são indispensáveis para que consigamos crescer como seres humanos e possamos nos tornar bons profissionais. Por isso, gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Rogério e Patrícia, que proporcionaram todas as condições e o suporte necessário para que eu pudesse construir toda a base da minha trajetória acadêmica. Sem vocês nada seria possível e tudo que eu consiga alcançar em minha vida será graças a vocês. Não consigo expressar tudo que sinto com palavras, mas posso lembra-los que amo muito vocês.

Além disso, agradeço também a minha namorada Ingrid Amélia pelo apoio emocional, pela companhia e ajuda durante todo o processo de aprendizado e escrita desse trabalho. Gostaria também de agradecer aos meus amigos mais próximos Lucas Bretz e Clara Cardoso por todos os conselhos e conversas. São muitas pessoas que fizeram parte da minha trajetória até aqui e gostaria de expressar toda a minha gratidão, principalmente aos meus colegas e professores da graduação, obrigado Amorim, Sthefany, Josemar, Felipe e tantos outros.

Sou imensamente grato a todo o suporte e orientação feita pelo meu orientador Breno Galvão que foi a pessoa mais importante para a construção do meu conhecimento dentro da área de quântica. Foram muitas reuniões e discussões que me fizeram aprimorar cada vez mais o meu conhecimento e paixão por essa área. Quero agradecer também a todo o grupo QuiTREM que me ajudaram em diversas questões técnicas e compartilharam muitos conhecimentos comigo, com um agradecimento especial ao Matheus Xavier que me forneceu suporte teórico diversas vezes.

No mais, gostaria de agradecer ao CEFET-MG e aos órgãos de fomento CNPq e FAPEMIG que me forneceram apoio financeiro durante a graduação e impactaram indiretamente na possibilidade da realização desse trabalho.

RESUMO

SOUZA, A. C.; GALVÃO, B. R. L. Previsões computacionais de reações do fósforo no meio interestelar

O elemento fósforo faz parte de diversas moléculas que são indispensáveis para a vida como conhecemos. Sendo assim, é importante entender o processo de produção e transporte desse elemento até a formação de planetas, já que, a sua abundância no universo é muito menor que a apresentada nos organismos vivos. Apesar de importante, a química que envolve esse elemento ainda é pobremente elucidada com algumas suposições feitas a partir de abundâncias observadas. Uma dessas suposições é a de que as principais espécies químicas que fazem o papel de reservatório do fósforo são PN e PO. Outra associação importante de ser estudada é com o elemento hidrogênio que é o mais abundante presente no universo. Sendo assim, o presente trabalho realizou a elucidação de dois importantes sistemas reativos um deles contém nitrogênio, oxigênio e fósforo e o outro contém nitrogênio, fósforo e hidrogênio. Os cálculos utilizaram as metodologias CASSCF, DFT e CC com as bases AVTZ, AV(T+d)Z,V(Q)Z-F12 e o funcional M06-2X que fornecem elevado nível de confiabilidade nos resultados obtidos. Observou-se que existe um cruzamento no sistema NPO entre o estado tripleto e o estado singleto e essa relação ajuda a comprovar algumas reações importantes como a conversão da diatômica PO em PN durante uma colisão com o átomo nitrogênio. Apesar disso, verificou-se que é bastante improvável que ocorram colisões com êxito no estado singleto devido à quantidade de energia necessária. Para o sistema HPN foi possível verificar que o hidrogênio é incapaz de destruir a diatômica PN e, em contrapartida, a colisão do nitrogênio com PH e do fósforo com NH geram rapidamente a dissociação do hidrogênio e a formação de PN sem barreiras suficientemente grandes para impedir essa reação.

Palavras-chave: Fósforo. Astroquímica. Meio Interestelar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Representação esquemática de escolha de um espaço ativo. 16
- Figura 2** – Superfície de energia potencial do sistema NPO no estado tripleto. 28
- Figura 3** – Caminho de reação entre o mínimo NPO e seus limites dissociativos N+PO e O+PN. O limite assintótico N+PO foi a estrutura utilizada como referência assumindo o valor de energia igual a zero 0. Essa referência foi utilizada para ambos os gráficos. .. 29
- Figura 4** – Superfície de energia potencial do sistema NPO no estado singleto e o resultado principal do estado tripleto. Todas as estruturas estão calculadas com CASSCF utilizando base AVTZ. O limite assintótico N+PO tripleto foi a estrutura utilizada como referência assumindo o valor de energia igual a zero 0..... 30
- Figura 5** – Cruzamento entre o sistema tripleto e singleto. Todos os cálculos foram feitos utilizando CASSCF com base AVTZ+D e energia no nível MRCI com simetria A'. O limite assintótico N+PO tripleto no referido nível de cálculo foi a estrutura utilizada como referência assumindo o valor de energia igual a zero 0..... 32
- Figura 6** – Curva de energia potencial do sistema HPN utilizando método DFT. 33
- Figura 7** – Curva de energia potencial do sistema HPN utilizando método CCSD(T). 33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AV(5+d)Z	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Quintuple Zeta with function tight d</i>
AV(T+d)Z	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Triple Zeta with function tight d</i>
AV5Z	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Quintuple Zeta</i>
AVTZ	<i>Augment Correlation-Consistent Polarized Valence Triple Zeta</i>
CASSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster with Single and Double and Perturbative Triple excitations</i>
CI	<i>Configuration Interaction</i>
CSF	<i>Configuration State Function</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MCSCF	<i>Complete Active Space Self Consistent Field</i>
MRCI	<i>Multi-Reference Configuration Interaction</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
TS	<i>Transition State</i>
UMIST	<i>University of Manchester Institute of Science and Technology</i>
V(Q+d)Z	<i>Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta with function tight d</i>
VQZ	<i>Consistent Polarized Valence Quadruple Zeta</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1	Ambiente Astroquímico.....	2
2.2	Notação de Dirac.....	3
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer.....	4
2.4	Hartree-Fock.....	6
2.4.1	Método variacional.....	6
2.4.2	Determinante de Slater.....	10
2.4.3	Método Hartree-Fock com campo auto-consistente.....	13
2.5	Métodos Pós Hartree-Fock.....	14
2.5.1	Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF).....	14
2.5.2	Espaço Ativo Completo do Campo Autoconsistente (CASSCF).....	15
2.5.3	Configuração Interação (CI) e Configuração Interação Multireferência (MRCI) 16	
2.6	Método Coupled-Cluster (CC).....	18
2.7	Teoria do funcional da densidade (DFT).....	19
2.8	Funções de base.....	22
3	METODOLOGIA.....	24
3.1	Colisões propostas.....	24
3.1.1	Sistema NPO.....	24
3.1.2	Sistema HPN.....	25
3.2	Programas utilizados.....	26
3.2.1	Molpro.....	26
3.2.2	GAMESS.....	26
3.2.3	wxMacMolPlt.....	26
3.2.4	Gnuplot.....	26
3.2.5	Avogadro.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	Sistema NPO com estado tripleto.....	28
4.2	Sistema NPO com estado singleto.....	30
4.3	Sistema HPN.....	33
5	CONCLUSÃO.....	36

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um importante componente presente em grande parte dos organismos vivos. Esse elemento faz parte de moléculas essenciais para a vida, como por exemplo, o ácido desoxirribonucléico (DNA), ácido ribonucléico (RNA), fosfolipídios e a molécula de trifosfato de adenosina (ATP) (PASEK; LAURETTA, 2005). O entendimento das reações que envolvem o fósforo no meio interestelar ou *interstellar medium* (ISM) pode ajudar em uma melhor compreensão sobre como se deu a formação das primeiras moléculas contendo fósforo o que é de grande interesse para processos prebióticos.

O fósforo presente no ISM é produzido dentro de estrelas massiva no processo de fusão e depois é disponibilizado através de explosões de supernova (KOO et al., 2016). Esse elemento é de difícil detecção no espaço devido a sua constante deposição ou tendência de deposição em grãos de poeira. A depleção é muito associada a perda de água (AGÚNDEZ; WAKELAM, 2013). Atualmente, apesar da detecção de algumas moléculas contendo fósforo, é proposto que os principais reservatórios de fósforo estão na forma das diatômicas PO e PN (LEFLOCH et al. 2016). A conversão entre essas duas espécies é importante para corroborar com os estudos acerca das suas abundâncias no ISM, já que, em posse dos mecanismos de reações é mais fácil explicar as abundâncias detectadas para essas espécies.

Além disso, os elementos hidrogênio e hélio compõem juntos cerca de 98% da matéria presente no espaço, sendo que, o hidrogênio é o elemento mais abundante (YAMAMOTO, 2017). Por esse motivo, é notório a necessidade de se estudar a correlação do hidrogênio com o fósforo e qual é a interferência causada na disponibilidade do fósforo no ISM. Entretanto, as tentativas de detectar moléculas contendo fósforo, como por exemplo PH_3 , não obtiveram êxito (LEFLOCH et al. 2016). Isso deixa em aberto qual é a correlação do hidrogênio com o fósforo.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo calcular os mecanismos de reações resultantes das colisões entre os átomos que contém dois sistemas distintos. Um dos sistemas é composto pelo nitrogênio, oxigênio e fósforo enquanto o outro sistema é composto pelo hidrogênio, nitrogênio e fósforo. O foco do presente trabalho é prever a viabilidade cinética e termodinâmica destas reações. Além disso, também é necessário aferir quais os estados de energia são possíveis dentro do ambiente astroquímico e os estados de simetria. Ademais, é necessário tentar explicar as abundâncias das moléculas contendo fósforo com base nas reações de destruição e formação estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ambiente Astroquímico

A massa do ambiente astroquímico é composta por 95.4% de matéria e energia escura e o restante é composto pela matéria que nós conhecemos, como átomos e moléculas. Esse tipo de matéria é classificado como bariônica. A produção dos elementos químicos que compõem essa matéria iniciou-se basicamente com o hidrogênio e hélio um pouco depois do Big Bang, sendo que, os demais elementos são produzidos dentro de estrelas massiva por meio da fusão e a disponibilização no ISM ocorre através da explosão de supernovas. O conjunto de todos esses elementos deram origem ao universo que conhecemos e cerca de 90% dos bárions está presente nas estrelas com o restante localizado no ISM (YAMAMOTO, 2017).

A matéria presente no ISM é composta predominantemente de poeira e gás, sendo distribuída de forma heterogênea apresentando regiões com maior concentração de matéria denominadas de nuvens que podem ser de diversas formas diferentes, em geral, nuvens moleculares ou difusas. Os radicais e íons detectados no ISM mostra que se trata de um ambiente com baixa densidade e baixas temperaturas que limitam as reações químicas que necessitam de maiores valores de energia para que aconteçam. Além disso, essas condições possibilitam que espécies químicas reativas sobrevivam por um tempo maior que no ambiente terrestre, como alguns íons que se tornam agentes importantes na formação de moléculas dentro das nuvens interestelares (YAMAMOTO, 2017). As nuvens moleculares têm densidades que variam de 10^2 a 10^6 espécies/cm³ e temperatura em torno de 10K. As nuvens difusas, em contrapartida, detêm densidades de 10 a 100 espécies/cm³ e temperaturas entre 20 e 100 K (YAMAMOTO, 2017; TIELENS, 2021).

Vale ressaltar que no ISM existem diversas cadeias carbônicas insaturadas mesmo na presença de grande quantidade de hidrogênio e isso é extremamente importante para a química no meio interestelar, já que, hidrocarbonetos estão diretamente ligados a química orgânica. Algumas moléculas orgânicas já foram detectadas e mostra que as evoluções químicas nas nuvens presentes no ISM são capazes de gerar moléculas com maior grau de complexidade, principalmente em reações que ocorrem na superfície dos grãos. Outro importante aspecto é a presença de gelo de forma dominante nos grãos de poeira. Isso propicia a presença de algumas outras moléculas e grande parte dos estudos astroquímicos se dão na interface sólido-gás (YAMAMOTO, 2017).

2.2 Notação de Dirac

Comumente nas ciências exatas as expressões matemáticas tornam-se longas e complexas, uma forma de tentar simplifica-las é utilizando notações, ou seja, símbolos que descrevem uma determinada sequência de operações ou que representam algum conjunto de informação. Dentro do desenvolvimento teórico e matemático de todos os métodos abordados será utilizado a notação de Dirac ou notação Bra-Ket.

O criador da notação de Dirac foi o físico britânico Paul Adrien Maurice Dirac que a empregou para simplificar a escrita matemática por meio de colchetes e barras. Essa representação foi desenvolvida baseado na ideia da expansão de um vetor em um conjunto base de vetores. Isso é análogo a teoria de séries de Fourier que consiste simplificada na escrita de uma função em um conjunto de combinação linear de cossenos e senos e, com isso, é possível utilizar a notação para simplificar a escrita de vetores, funções e operadores (SZABO; OSTLUND, 1996).

A notação utiliza o Bra representado por $\langle |$ e o Ket representado por $| \rangle$. O Bra é utilizado para representar uma função conjugada enquanto o Ket é utilizado para representar a própria função. Isso pode ser visto, respectivamente, na Equação 2.1 e na Equação 2.2 (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\psi_i(x) \equiv |i \rangle \quad (2.1)$$

$$\psi_i^*(x) \equiv \langle i| \quad (2.2)$$

Com isso, é possível definir o produto escalar entre essas duas funções como é mostrado na Equação 2.3.

$$\int \psi_a^*(x) \psi_b(x) dx \equiv \langle a|b \rangle \quad (2.3)$$

Na Equação 2.4 é possível verificar a notação para o uso de um operador genérico \hat{O} .

$$\int \psi_a^*(x) \hat{O} \psi_b(x) dx \equiv \langle a|\hat{O}|b \rangle \quad (2.4)$$

Além dessas definições é importante destacar duas propriedades do produto escalar aplicáveis a essa notação que são comumente utilizadas. Uma dessas propriedades determina que a troca de posição de duas funções dentro da integral é igual ao conjugado das mesmas (SAKURAI, 1994). Isso está evidenciado na Equação 2.5.

$$\int \psi_a^*(x) \psi_b(x) dx = \int \psi_b^*(x) \psi_a(x) dx = \langle a|b \rangle = \langle b|a \rangle \quad (2.5)$$

A segunda propriedade mostrada na Equação 2.6 é a de que a norma de uma função é sempre maior ou igual a zero.

$$\langle a|a \rangle \geq 0 \quad (2.6)$$

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A resolução da Equação de Schrödinger independente do tempo por qualquer método aproximado perpassa pela construção do operador Hamiltoniano. Neste trabalho, essa construção leva em consideração a aproximação de Born-Oppenheimer, mas o acoplamento spin-orbita e outras interações relativísticas são negligenciadas (LEVINE, 2013).

Para exemplificar a aproximação Born-Oppenheimer é necessário iniciar com o operador molecular Hamiltoniano total como pode ser visto na Equação 2.7.

$$\hat{H}_{total} = \sum_{A=1}^M -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi \epsilon_0 R_{AB}} \quad (2.7)$$

Nesse operador, o índice M e N dos somatórios são, respectivamente, o número de núcleos e o número de elétrons, \hbar é a constante de Planck dividido por 2π , M_A representa a massa do núcleo A, m_e diz respeito a massa do elétron, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B, e é a carga do elétron, r_{iA} representa a distância entre o elétron i e o núcleo A, r_{ij} indica a distância entre os elétrons i e j, R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B e ∇^2 é o operador Laplaciano que realiza a soma de todas as derivadas de segunda ordem nas três coordenadas Cartesianas. Para facilitar a visualização desse operador é

possível convertê-lo para unidades atômicas. Nesse sistema de unidade, de forma simplificada os termos, e , m_e e $4\pi\epsilon_0$ detêm valor unitário e, dessa forma, a Equação 2.7 (Página 4) é escrita na forma da Equação 2.8 (SHERRILL, 2005).

$$\hat{H}_{total} = \sum_{A=1}^M -\frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

Ainda é possível realizar a escrita desse Hamiltoniano de forma mais compacta para que seja visualmente mais fácil de observar qual é a dependência de coordenada de cada termo. Essa forma mais compacta está descrita na Equação 2.9 (SHERRILL, 2005).

$$\hat{H}_{total} = T_n(R) + T_e(r) + V_{ne}(R, r) + V_{ee}(r) + V_{nn}(R) \quad (2.9)$$

Em que, T_n é o termo responsável por apresentar a energia cinética dos núcleos, T_e é o termo que da energia cinética dos elétrons, V_{ne} é a energia potencial de atração entre núcleos e elétrons, V_{ee} é a energia potencial de repulsão entre elétrons e V_{nn} é a energia potencial de repulsão entre núcleos.

Para explicar a aproximação de Born-Oppenheimer é possível iniciar citando o fato de que a massa de um próton é aproximadamente 1836 vezes maior que a massa de um elétron e, por esse motivo, existe uma significativa diferença de energia cinética entre eles (SZABO; OSTLUND, 1996; LEVINE, 2013). O hidrogênio possui a menor diferença de massa quando comparado com um elétron. Sendo assim, enquanto o núcleo do hidrogênio se movimenta cerca de um picômetro em relação a um referencial fixo o elétron, por sua vez, se movimenta um nanômetro (ATKINS; PAULA, 2014). Levando em consideração o limite da massa nuclear infinita podemos considerar que os núcleos estejam em uma posição fixa (SZABO; OSTLUND, 1996; LEVINE, 2013). Essa aproximação permite separar os termos do operador Hamiltoniano total. Os termos que envolvem a parte eletrônica são agrupados no Hamiltoniano eletrônico.

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.10)$$

O Hamiltoniano eletrônico na Equação 2.10 (Página 5) contém todos os termos correlacionados com os elétrons e um dos termos relacionados com o núcleo. Além disso, o termo T_n presente na Equação 2.9 (Página 5) que lida com a energia cinética dos núcleos torna-se 0 por que estamos trabalhando no limite com a massa nuclear tendendo ao infinito. Para mais, o termo V_{nn} representa a repulsão núcleo-núcleo. Com essa aproximação empregada, a resolução da Equação de Schrödinger eletrônica gera a energia eletrônica que representa a energia potencial para do movimento dos núcleos. O operador Hamiltoniano eletrônico com a aproximação de Born-Oppenheimer incluindo o termo de repulsão nuclear é apresentado na Equação 2.11 (LEVINE, 2013).

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + V_{nn} \quad (2.11)$$

Em que, \hat{H} é o operador Hamiltoniano eletrônico incluindo a repulsão internuclear. Os autovalores desse operador fornecem a superfície de energia potencial de uma molécula.

2.4 Hartree-Fock

A seguir serão descritos o método variacional e o determinante de Slater que fazem parte do embasamento teórico para a construção do método Hartree-Fock. Em seguida, será apresentado o método Hartree-Fock com campo autoconsistente.

2.4.1 Método variacional

O método variacional é empregado para que seja possível calcular uma energia próxima a real energia do estado fundamental sem ter que resolver a Equação de Schrödinger. Esse método de aproximação é aplicado ao estado fundamental, mas pode ser estendido para estados excitados.

A enunciação de tal metodologia leva em consideração que o Hamiltoniano seja independente do tempo e que uma função genérica ϕ das coordenadas do sistema utilizada como tentativa inicial seja normalizada, unívoca, contínua e quadraticamente integrável. Além disso, a função deve atender a todas as condições de contorno do sistema, com isso temos a Equação 2.12 (LEVINE, 2013).

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (2.12)$$

Em que, E_1 é o menor autovalor do Hamiltoniano.

Esse teorema é utilizado para calcular energias acima da energia do estado fundamental, sendo que, ao utilizarmos a função de onda real o resultado é a própria energia do estado fundamental (SZABO; OSTLUND, 1996). Para provarmos essa inequação é possível considerar a expansão da função de onda genérica (ϕ) em um conjunto completo ortonormal de autofunções do operador hamiltoniano (\hat{H}), em que ψ_k é uma autofunção de estado estacionário. A expansão está descrita na Equação 2.13.

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k \quad (2.13)$$

Em que,

$$\hat{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (2.14)$$

Com isso, é possível substituir a Equação 2.13 na Equação 2.12 (Página 6) e manipular a posição do operador dentro da integral para alcançar a Equação 2.15.

$$\int \phi^* \hat{H}\phi d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \hat{H} \sum_i c_i \psi_i d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_i c_i \hat{H}\psi_i d\tau \quad (2.15)$$

Em seguida, o resultado da Equação 2.14 pode ser substituído dentro da Equação 2.15 e levando-se em consideração a propriedade em que $\sum a \cdot \sum b = \sum \sum a \cdot b$ faz-se a manipulação necessária para obter a Equação 2.16.

$$\begin{aligned} \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_i c_i \hat{H}\psi_i d\tau &= \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_i c_i E_i \psi_i d\tau = \int \sum_k \sum_i c_k^* c_i E_i \psi_k^* \psi_i d\tau \\ &= \sum_k \sum_i c_k^* c_i E_k \int \psi_k^* \psi_i d\tau = \sum_k \sum_i c_k^* c_i E_k \delta_{ik} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Em que, δ_{ik} é o delta de *Kronecker* e, com isso, realizando a soma em termos de i todos os termos em que $k = i$ permanecem e todos os demais são transformados em 0. O resultado está descrito na Equação 2.17.

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_k \sum_k c_k^* c_k E_k = \sum_k \sum_k |c_k|^2 E_k \quad (2.17)$$

Dentre os autovalores de \hat{H} empregado na Equação 2.14 (Página 7) o de menor energia é E_1 e, por isso, $E_k \geq E_1$. Além disso, $|c_k|^2$ é sempre positivo e, portanto, é possível multiplicar esse termo pela inequação sem alterar a sua direção resultando na Equação 2.18 que pode ser generalizada para a Equação 2.19.

$$|c_k|^2 E_k \geq |c_k|^2 E_1 \quad (2.18)$$

$$\sum_k |c_k|^2 E_k \geq \sum_k |c_k|^2 E_1 \quad (2.19)$$

Logo, é possível comparar a Equação 2.19 com a Equação 2.17 e chegar a Equação 2.20.

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_k |c_k|^2 E_k \geq \sum_k |c_k|^2 E_1 = E_1 \sum_k |c_k|^2 \quad (2.20)$$

Sabendo-se que ϕ é normalizada, ou seja, $\int \phi^* \phi d\tau = 1$ podemos realizar um procedimento parecido com o anterior e substituir a expansão dada pela Equação 2.13 (Página 7) diretamente nessa integral. O resultado pode ser visto na Equação 2.21.

$$\begin{aligned} 1 &= \int \phi^* \phi d\tau = \int \sum_k c_k^* \psi_k^* \sum_i c_i \psi_i d\tau = \int \sum_k \sum_i c_k c_i \psi_k^* \psi_i d\tau \\ &= \sum_k \sum_i c_k c_i \int \psi_k^* \psi_i d\tau = \sum_k \sum_i c_k c_i \delta_{ik} = \sum_k |c_k|^2 \end{aligned} \quad (2.21)$$

Logo, utilizando o resultado da Equação 2.21 (Página 8) e substituindo na Equação 2.20 (Página 8) podemos alcançar o teorema variacional descrito na Equação 2.12 (Página 6).

O teorema leva em consideração que as funções utilizadas são normalizadas, sendo assim, para que seja possível generalizar e utilizar funções não normalizadas é necessário que realizemos a normalização da Equação 2.12 (Página 6). Para isso é necessário realizar a multiplicação de uma constante normalizada pela função ($N\phi$) e substituir na Equação 2.12, (Página 6), como pode ser visto na Equação 2.22.

$$\int N \cdot \phi^* \hat{H} N \cdot \phi d\tau \geq E_1 = |N|^2 \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (2.22)$$

Além disso, é possível realizar a substituição também em $\int \phi^* \phi d\tau = 1$, já que, essa é uma condição para que as funções utilizadas sejam quadraticamente integráveis. Isso resulta na Equação 2.23.

$$1 = \int N \cdot \phi^* N \cdot \phi d\tau = |N|^2 \int \phi^* \phi d\tau$$

$$\therefore |N|^2 = \frac{1}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.23)$$

Substituindo a Equação 2.23 na Equação 2.22 é possível alcançar o resultado do teorema variacional expandido para funções que não são previamente normalizadas. Esse resultado está descrito na Equação 2.24.

$$\frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_1 \quad (2.24)$$

Esse resultado obtido na Equação 2.24 é chamado de integral variacional. Utilizando essa inequação é possível utilizar e testar diversas funções de forma que o valor obtido dessa razão seja o menor possível. Com isso, quanto menor a energia mais próxima será do estado fundamental e, conseqüentemente, a função de onda utilizada também será mais próxima da real função de onda do estado fundamental. Entretanto, a energia obtida se aproxima mais

rapidamente da energia do estado fundamental do que a própria função de onda e, por isso, esse método nos fornece uma excelente aproximação da energia com uma aproximação pobre, na maioria das vezes, em relação a função de onda (LEVINE, 2013).

2.4.2 *Determinante de Slater*

Nos anos de 1921 e 1922 Stern e Gerlach conduziram um experimento que relacionava o momento magnético de um átomo que é proporcional ao spin de um elétron com um campo magnético. Nesse experimento conseguiram observar que a componente do momento magnético observada só adquiria dois valores específicos, determinados como + e -, sendo que, esse fenômeno foi chamado inicialmente como “espaço de quantização”. Além disso, os experimentos subsequentes utilizando o mesmo aparato demonstrou que as componentes x, y e z não poderiam ser definidos de forma simultânea, assim como é enunciado pelo princípio de incerteza de Heisenberg (SAKURAI, 1994).

Um pouco mais tarde, em 1925, para explicar algumas das linhas espectrais dos elementos químicos Uhlenbeck e Goudsmit propuseram a existência de um momento angular intrínseco ao elétron que foi denominado de momento angular de spin. Em 1928, Dirac construiu a mecânica quântica relativística que possibilitava o aparecimento do spin de forma natural durante a dedução das fórmulas da mecânica quântica. Porém, para tratamentos não relativísticos torna-se necessário que o spin seja incluído na função de onda para que consiga descrever com melhor precisão as observações (LEVINE, 2013).

Além disso, o número quântico m_s derivado do momento angular de spin ou comumente chamado de spin só pode adquirir valores $\pm \frac{1}{2}$ para elétrons. Sendo assim, para que a função de onda esteja de acordo com esses valores de spin é necessário que a mesma siga o princípio de antissimetria. Esse princípio enuncia que a permutação entre quaisquer duas partículas idênticas deve ser antissimétrica. Essa condição pode ser vista em um exemplo genérico na Equação 2.25 (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (2.25)$$

Onde, $q_i \equiv r_i, \theta_i, \phi_i, \omega_i$ com $1 \leq i \leq n$, em que, para o i -ésimo elétron r_i, θ_i e ϕ_i são as coordenadas espaciais e ω_i é a coordenada de spin.

Ademais, antes de iniciarmos a construção de funções de onda que estão de acordo com o princípio da antissimetria é necessário destacar que quando consideramos o Hamiltoniano

presente na Equação 2.10 (Página 5) que correlaciona a repulsão elétron-elétron a função de onda torna-se não separável e isso faz com que a solução seja extremamente complicada. Para resolver esse problema essa repulsão é inicialmente negligenciada para o tratamento dos átomos e na metodologia discutida na seção 2.4.3 (Página 13) para moléculas também. Isso possibilita que funções de onda possam ser escritas na forma de uma multiplicação de funções de um elétron conhecidas como spin-orbitais e possibilita que o determinante de Slater possa ser construído como será discutido a seguir. A representação dessa função de onda para n elétrons está descrita na Equação 2.26 (LEVINE, 2013).

$$\psi^{(0)} = f_1(q_1)f_2(q_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n, \omega_n) \quad (2.26)$$

Com $\psi^{(0)}$ sendo uma função de onda de primeira ordem indicado pelo número 0 sobrescrito. Portanto, para incorporar antissimetria na função de onda é possível iniciar o raciocínio pensando na função de onda espacial de dois elétrons genéricos $x_1(r_n, \theta_n, \phi_n)$, $x_2(r_n, \theta_n, \phi_n)$ e em seus spin-orbitais genéricos (f_1 e f_2) em que cada spin-orbital é a multiplicação do orbital espacial de um elétron e a função spin de um elétron. Os subscritos são utilizados para diferenciar cada spin-orbital genérico. Dados esses spin-orbitais, para que os elétrons sejam indistinguíveis é necessário levar em consideração as duas possibilidades de função de onda que podem descrever o sistema enunciadas na Equação 2.27a e 2.27b. Caso o sistema seja representado por somente uma dessas funções o elétron é descrito de forma distinguível e essas representações não incluem a antissimetria (SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\psi_{1,2} = f_1(q_1)f_2(q_2) \quad (2.27a)$$

$$\psi_{2,1} = f_1(q_2)f_2(q_1) \quad (2.27b)$$

Sendo assim, para que o sistema possa ser representado corretamente é possível descreve-lo utilizando ambas funções na forma de uma combinação linear como mostrado na Equação 2.28.

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 2^{-\frac{1}{2}}[f_1(q_1)f_2(q_2) - f_1(q_2)f_2(q_1)] \quad (2.28)$$

Nessa equação, o valor $2^{-\frac{1}{2}}$ é a constante de normalização, o sinal de subtração que está dentro dos colchetes é o que possibilita que seja gerado a antisimetria da função quando ocorre a permutação das coordenadas e os elétrons estão descritos de forma indistinguível. Ademais, é possível observar que caso os elétrons ocupem o mesmo spin-orbital automaticamente a função de onda se iguala a zero. Isso mostra que essa função de onda está coerente com o princípio de exclusão de Pauli em que dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin-orbital.

A Equação 2.28 (Página 11) representa um sistema com somente dois elétrons e, por isso, é possível escrevê-la dessa forma. Porém, para sistemas mais complexos a escrita dessa função torna-se complexa e para facilitar existe o recurso matemático de escrever a combinação linear na forma do determinante de uma matriz como mostrado na Equação 2.29 (SZABO; OSTLUND, 1996; LEVINE, 2013).

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = 2^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} f_1(q_1) & f_2(q_1) \\ f_1(q_2) & f_2(q_2) \end{vmatrix} \quad (2.29)$$

Sendo assim, para que possamos generalizar essa matriz é possível escrevê-la na forma da Equação 2.30 que é conhecido como determinante de Slater.

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} f_1(q_1) & f_2(q_1) & \dots & f_n(q_1) \\ f_1(q_2) & f_2(q_2) & \dots & f_n(q_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_1(q_n) & f_2(q_n) & \dots & f_n(q_n) \end{vmatrix} \quad (2.30)$$

Dentro dessa representação o termo $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ diz respeito a constante de normalização em que N é o número de elétrons do sistema, as linhas da matriz representam um mesmo elétron e cada coluna representa um spin-orbital.

Dessa forma, quaisquer mudanças de elétrons dentro das coordenadas da matriz fazem com que o determinante tenha a modificação do seu sinal. Essa mudança de sinal respeita o princípio de antisimetria da função de onda e, ademais, caso alguma das colunas ou linhas sejam idênticas, resulta em um determinante igual a zero que é condizente com o princípio de exclusão de Pauli (SZABO; OSTLUND, 1996).

2.4.3 Método Hartree-Fock com campo auto-consistente

Usando um determinante de Slater como função de onda aproximada, e aplicando o princípio variacional da equação 2.24 (Página 9) tendo como Hamiltoniano a equação 2.10 (Página 5), surge naturalmente, (\hat{H}), um novo operador chamado de operador Fock ou Hartree-Fock que contém termos extras como, por exemplo, as integrais de troca. Com isso, têm-se a equação geral que representa essa metodologia na forma da Equação 2.32 (LEVINE, 2013).

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (2.32)$$

Com, $i = 1, 2, 3, \dots, n$ e onde \hat{F} é o operador Fock, u_i é o i -ésimo spin-orbital e ε_i é a energia do orbital.

A equação 2.32 contém o spin-orbital representado como u_i e a energia como ε_i para mostrar que são spin-orbitais e energias diferentes daquelas do início do processo de cálculo.

Para entender o método Hartree-Fock é possível iniciar destacando que a representação da função de onda na forma de uma multiplicação utilizando orbitais hidrogenoides é excelente para realizar observações qualitativas para átomos e moléculas pequenas, porém detém muito erro quantitativo. Esse resultado pode ser refinado e generalizado para todo tipo de função. Sendo assim, o método Hartree-Fock consiste em utilizar uma função de onda, parecida com a Equação 2.30 (Página 12), em que cada função de um elétron f (orbital) contém a parte radial multiplicada por esféricos harmônicos e pela função de spin. O diferencial do método HF é a inclusão da repulsão eletrônica utilizando a ideia de um campo médio de repulsão de todos os demais elétrons contra um único elétron. Basicamente, a solução final encontrada nesse método obtém orbitais com nós iguais aos orbitais hidrogenoides, porém a parte radial da função lida com a interação de Coulomb de um dos elétrons com uma nuvem de densidade eletrônica (LEVINE, 2013).

Sendo assim, é necessário resolver esse problema radial para 1 elétron utilizando orbitais genéricos como tentativa que resultam em um novo orbital melhorado após variar os coeficientes dos orbitais tentando encontrar a menor energia possível como no princípio variacional. Logo em seguida, é necessário realizar essa mesma metodologia para o elétron 2 que irá utilizar o novo orbital melhorado como tentativa e assim sucessivamente para todos os elétrons. Esse processo é repetido para todos os elétrons quantas vezes forem necessárias até que não exista diferença significativa na solução. Nesse ponto, o conjunto de orbitais encontrados torna-se a função de onda Hartree-Fock com campo autoconsistente em inglês self-

consistent-field (SCF), ou seja, a energia e a função de onda não têm mudança significativa após a realização de novos ciclos (JENSEN, 1999).

O método Hartree-Fock é um método iterativo e autoconsistente porque o operador aplicado sobre a autofunção depende da própria autofunção e, portanto, torna-se necessário a utilização de uma função tentativa para iniciar o processo de cálculo que se repete até a conversão. É importante ressaltar que o cálculo da energia total do método Hartree-Fock é contra intuitivo, já que, o primeiro pensamento que surge é realizar diretamente a soma das energias dos orbitais de cada um dos elétrons. Porém, é necessário que dessa soma das energias dos orbitais seja subtraído a repulsão média dos elétrons dado pelas integrais de Coulomb. Desse modo, é possível obter a energia correta do sistema sem contar as interações de forma duplicada devido ao método iterativo (LEVINE, 2013).

2.5 Métodos Pós Hartree-Fock

O método Hartree-Fock leva em consideração a interação elétron-elétron como um campo médio e, com isso, existe um erro no cálculo da energia total, como por exemplo, na energia de dissociação que é imprecisa, em alguns fenômenos químicos, como sistemas radicalares, estados de transição, fotoquímica, dentre outros. Para descrever sistemas reais é necessário incluir a correlação eletrônica que consiste nas repulsões instantâneas geradas pela movimentação dos elétrons, sendo que, o movimento de um único elétron está correlacionado com o movimento de todos os outros elétrons. Portanto, para solucionar esse problema são implementados métodos que incluem a interação elétron-elétron de forma correlacionada que serão discutidos brevemente a seguir.

2.5.1 *Campo Autoconsistente Multiconfiguracional (MCSCF)*

Um dos métodos pós Hartree-fock é o campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF). Esse método baseia-se na escolha de possíveis configurações eletrônicas de um sistema que possam ou não incluir elétrons no estado excitado e, para cada estado excitado diferente, é utilizado um determinante de Slater para representa-lo. A combinação linear desses determinantes é a função de onda e, no caso em que a configuração utilizada não contenha elétrons excitados a função de onda MCSCF se iguala à função de onda HF com somente um determinante de Slater. A introdução de vários determinantes de Slater tem o efeito de incluir configurações degeneradas ou próximas a degenerescência que significa incluir a correlação eletrônica estática (BORIN; ARAÚJO, 2015).

No MCSCF têm-se a otimização dos coeficientes de expansão dos spin-orbitais dentro do método variacional assim como no método Hartree-Fock, mas como grande diferença está a otimização dos coeficientes que acompanham cada um dos determinantes de Slater (SZABO; OSTLUND, 1996).

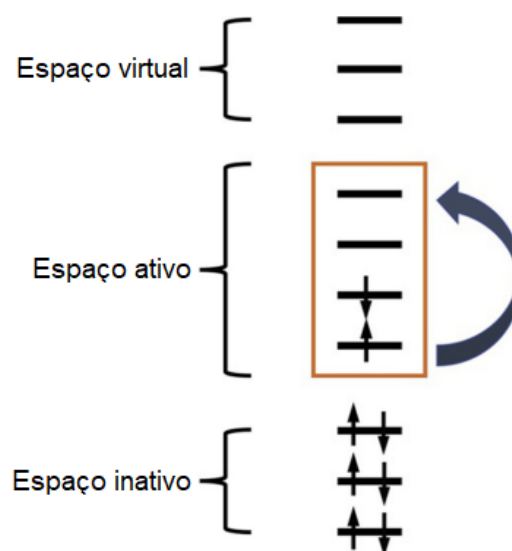
Além disso, dentro desse método são levados em consideração 3 possíveis formas de ocupação eletrônica do espaço dos orbitais, sendo esse espaço dividido em ativo, inativo e virtual. O espaço virtual é aquele em que a ocupação é igual a zero, o espaço inativo é aquele que compõe o cerne do átomo abaixo da camada de valência e a sua ocupação eletrônica é igual a 2 e o espaço ativo é o espaço com ocupação maior que zero e menor que dois. É necessário destacar que configurações próximas a ocupação zero ou dois devem ser incluídas dentro dos seus respectivos subespaços. A construção desses espaços de forma correta é de suma importância para que o método consiga descrever o sistema de forma mais fidedigna (BORIN; ARAÚJO, 2015).

2.5.2 Espaço Ativo Completo do Campo Autoconsistente (CASSCF)

O método MCSCF consiste em utilizar somente alguns dos determinantes de Slater para descrever o espaço ativo escolhido que descreve o sistema, sendo assim, uma das abordagens que podem ser utilizadas é o espaço ativo completo do campo autoconsistente ou CASSCF. Essa metodologia tem como ideia principal a utilização de todos os determinantes possíveis para descrever o espaço ativo escolhido e, por esse motivo, nenhum estado excitado dentro do espaço ativo é negligenciado como acontece no método MCSCF.

Basicamente, essa metodologia inicia-se na escolha de um espaço ativo e é isso que gerará para o método todas as possíveis configurações eletrônicas, portanto, contém os orbitais com ocupação entre 0 e 2 e isso pode incluir alguns orbitais virtuais em que ocorrem as excitações dos elétrons. O espaço inativo, contém os orbitais que fazem parte do cerne do átomo e todos os orbitais virtuais que não são ocupados. Sendo assim, existe uma divisão dos orbitais moleculares entre os subespaços ativo e inativo. Vale ressaltar que os orbitais ocupados mais altos (próximo ao HOMO) e os orbitais não ocupados mais baixos (próximo ao LUMO) são normalmente os orbitais que compõem esse subespaço ativo (JENSEN, 1999). Uma representação da escolha desse espaço poder ser visto na Figura 1 (Página 16).

Figura 1 – Representação esquemática de escolha de um espaço ativo.



Fonte: Modificado de TOWNSEND; KIRKLAND; VOGIATZIS, 2019

Sendo assim, é necessário que o espaço ativo seja escolhido manualmente levando em consideração o sistema que está sendo analisado e, com isso, o CASSCF torna possível configurar o cálculo de uma forma em que ele consiga fornecer as informações necessárias sobre o sistema, sendo que, quanto maior a quantidade de informações necessárias mais orbitais serão empregados no método e, conseqüentemente, mais custoso esse cálculo será justamente por causa do uso de todos os determinantes possíveis dentro do espaço determinado (JENSEN, 1999).

Uma das variações do CASSCF é o *Full-Valence-CASSCF* em que o espaço ativo utiliza todos os elétrons presentes na camada de valência e, com isso, gera estruturas extremamente fiéis a realidade apesar de ter um custo computacional elevado. O método convencional que não utiliza todos esses elétrons pode levar a resultados que superestimam alguns tipos de ligações (JENSEN, 1999).

2.5.3 Configuração Interação (CI) e Configuração Interação Multireferência (MRCI)

A construção da função de onda no método CI utiliza funções de base para realizar o processo de SCF e obter orbitais moleculares, assim como é feito no método HF. Esses orbitais moleculares por sua vez são utilizados para gerar as configurações de funções de estado (CSFs), sendo que, o primeiro CSFs corresponde ao estado não excitado e os demais CSFs são as excitações subseqüente simples, duplas, triplas, etc. Em seguida, a função de onda molecular é escrita como uma combinação linear dos CSFs e seus coeficientes são determinados utilizando

o método variacional. O resultado desse processo dá origem a função de onda CI mostrado na Equação 2.33 (LEVINE, 2013). Os índices dos somatórios indicam qual é o tipo de excitação a qual eles se relacionam, sendo S para simples, D para dupla, T para tripla e assim sucessivamente.

$$\Psi_{CI} = a_0 \Phi_{SCF} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots = \sum_{i=0} a_i \Phi_i \quad (2.33)$$

Caso seja possível preencher a Equação 2.33 com todas as excitações possíveis o método CI passa a receber o nome de *Full-CI* que é o seu limite. Além disso, caso a construção dos CSFs sejam feitos com funções de base completas o método obtém a função de onda e a energia real do sistema. Entretanto, por se tratar de matrizes extremamente grandes torna-se necessário que a expressão seja truncada no terceiro termo gerando assim uma função restrita as duas primeiras excitações (LEVINE, 2013).

O método CI implementa a correlação eletrônica dinâmica enquanto os métodos MCSCF e CASSCF descritos anteriormente implementam a correção eletrônica estática. Sendo assim, para que seja possível reunir essas duas correlações surge o método MRCI que é o próprio método CI, mas que usa a função de onda CASSCF como base para montar os CSFs. Desse modo, o método MRCI que também é geralmente truncado consegue obter energias que contém o conceito de espaço ativo do método MCSCF e as características de correlação dinâmica gerado pelo método CI (LEVINE, 2013).

O *Full-CI* é um método *size consistent*, ou seja, em um sistema contendo diversos átomos em que um deles está suficientemente afastado é possível realizar o cálculo de energia desse átomo e somar com o resultado de outro cálculo que inclua os demais átomos. A energia obtida desse procedimento deve ser igual a energia obtida para um cálculo em que inclua ao mesmo tempo todos os átomos desse sistema com um dos átomos de forma suficientemente afastada. Essa característica permite, portanto, que o sistema seja dividido em diversos cálculos ou seja calculado em um único cálculo. Infelizmente, na prática os métodos não são *Full-CI* porque são truncados e, com isso, perde-se essa característica gerando um problema em que muitos casos é necessário que o limite assintótico seja calculado como um sistema completo (SZABO; OSTLUND, 1996).

2.6 Método Coupled-Cluster (CC)

Assim como os métodos pós Hartree-Fock descritos anteriormente, o método Coupled-Cluster também inclui a correlação eletrônica e utiliza a função de onda Hartree-Fock como base. Esse é um método de perturbação que adiciona várias correções de diversas ordens a uma função de onda de referência, nesse caso HF, e isso na prática equivale a adicionar ao cálculo os estados excitados: primeiro, segundo, terceiro, etc. A equação fundamental dessa metodologia pode ser vista na Equação 2.33 (JENSEN, 1999).

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.33)$$

Sendo que, ψ é a função de onda eletrônica molecular não relativística do estado fundamental exata, Φ_0 é a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental normalizada e $e^{\hat{T}}$ é um operador definido com uma expansão de série de Fourier como pode ser visto na Equação 2.34.

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{K!} \quad (2.34)$$

O operador \hat{T} é o operador de cluster e não tem relação nenhuma com a energia cinética. A forma expandida desse operador está representada na Equação 2.35.

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n \quad (2.35)$$

Em que cada termo o termo \hat{T}_1 é o operador de excitação de uma partícula, T_2 é o operador de excitação de duas partículas e assim sucessivamente até o n-ésimo estado excitado.

Para entender esses operadores é possível, utilizando a Equação 2.34 (Página 17) e 2.35 (Página 17) escrever o operador exponencial como descrito na Equação 2.36.

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left(\hat{T}_3 + \hat{T}_2 \hat{T}_1 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) \left(\hat{T}_4 + \hat{T}_3 \hat{T}_1 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2 \hat{T}_1^2 + \frac{1}{24} \hat{T}_1^4 \right) + \dots \quad (2.36)$$

Esse operador quando aplicado sobre a função de onda Hartree-Fock do estado fundamental normalizada gera todos os determinantes de Slater excitados. Sendo assim, o primeiro termo da aplicação desse operador é a função de onda do estado fundamental, enquanto o termo seguinte fornece todas as primeiras excitações do sistema e assim por diante (JENSEN, 1999).

O operador $e^{\hat{T}}$ na Equação 2.33 (Página 17) tem função de expressar ψ como uma combinação linear de determinantes de Slater que incluem a função de onda HF do estado fundamental e todas as possíveis excitações dos elétrons dos seus orbitais preenchidos para os orbitais virtuais. Como resultado disso, a correlação entre todos os elétrons é levada em consideração (LEVINE, 2013).

O cálculo Coupled Cluster é feito de forma que sejam calculados somente os coeficientes gerados na aplicação do operador $e^{\hat{T}}$, sendo que, os coeficientes presentes na combinação linear dos spin-orbitais não são otimizados. Em posse desses coeficientes, a função de onda não relativística exata passa a ser conhecida. Entretanto, para que esses cálculos sejam realizados é necessário que sejam seguidas duas premissas (LEVINE, 2013).

A primeira delas é que sejam utilizadas funções de bases finitas para representar os spin-orbitais na função de onda dos orbitais moleculares produzidos com o processo SCF. Isso é necessário para que o cálculo seja computacionalmente possível.

A segunda premissa é a de que sejam usados somente alguns termos do operador de cluster descrito na Equação 2.35 (Página 17) porque a cada novo termo adicionado o esforço computacional requerido é extremamente ampliado. Comumente, são utilizados até o termo \hat{T}_2 , já que, a teoria mostra que a contribuição desse termo é aproximadamente igual a contribuição do operador completo (\hat{T}), sendo que, o termo passa a ter a sigla CCSD. Também é comum o uso do terceiro termo, mas de forma perturbativa que leva a sigla CCSD(T) (LEVINE, 2013; JENSEN, 1999).

2.7 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade (DFT) surgiu da pesquisa para descobrir funções com menor quantidade de variáveis e que sejam capazes de calcular a energia e algumas propriedades de forma mais direta (LEVINE, 2013).

Sendo assim, Pierre Hohenberg e Walter Kohn, em 1964, provaram que existe uma correlação direta entre a densidade eletrônica e a energia de um sistema e, com isso, a energia

de um estado eletrônico fundamental pode ser completamente calculada utilizando a densidade eletrônica ρ , nos casos em que o estado fundamental não é degenerado. A obtenção da energia do estado fundamental desse modo tem uma grande vantagem. Esta consiste no fato de que a densidade eletrônica é calculada utilizando somente 3 variáveis espaciais independentemente da quantidade de elétrons que o sistema contém. Sendo assim, o DFT pode ser formulado isento do problema de aumento de complexidade que ocorre com funções de onda a medida que existem mais elétrons no sistema (JENSEN, 1999).

A conexão entre a densidade eletrônica e a energia do sistema é obtida através de um funcional, em que, uma função é utilizada para se obter uma constante. Esses funcionais não são conhecidos e, portanto, um objetivo do método DFT é conseguir construí-los para um sistema de interesse (JENSEN, 1999). Esse processo é comparável com a abordagem de função de onda, já que, em geral o funcional deve ser dividido em três grandes partes, como visto na Equação 2.10 (Página 5): energia cinética (T_e), energia potencial de atração elétron-núcleo (V_{ne}) e energia potencial de repulsão entre elétrons (V_{ee}) (JENSEN, 1999; LEVINE, 2013).

Hohenberg e Kohn, conseguiram provar que V_{ne} é correlacionado com a função densidade e com o potencial externo em termos das coordenadas como visto na Equação 2.37.

$$\bar{V}_{Ne} = \langle \psi_0 | \sum_{i=1}^n v(r_i) | \psi_0 \rangle = \int \rho_0(r) v(r) dr \quad (2.37)$$

Entretanto, os funcionais para V_{ee} e T_e não são conhecidos e, portanto, a energia do estado fundamental pode ser escrito na forma da Equação 2.38.

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] = \int \rho_0(r) v(r) dr + F[\rho_0] \quad (2.38)$$

Em que, E_v tem o subscrito v para evidenciar a dependência em relação ao potencial externo sofrido pelo elétron, as barras acima de cada funcional representam média e $F[\rho_0] \equiv \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0]$.

A Equação 2.38 não é solucionada de forma prática porque o funcional $F[\rho_0]$ não é conhecido, sendo assim, para contornar esse problema é necessário realizar mais duas

considerações. Uma dessas considerações é o teorema variacional provado por Hohenberg e Kohn e uma aproximação desenvolvida por Kohn e Sham.

O teorema variacional enuncia que toda função de densidade de teste $\rho_{tr}(r)$ a qual consiga satisfazer as seguintes condições para todo r : $\rho_{tr}(r) \geq 0$ e $\int \rho_{tr}(r) dr = n$ torna-se uma função que respeita a inequação $E_0 \leq E_v[\rho_{tr}]$. $E_v[\rho_{tr}]$ é o funcional de energia na Equação 2.38 (Página 20), quando $E_0 = E_v[\rho_0]$ com ρ_0 sendo a densidade eletrônica do verdadeiro estado fundamental. Essa densidade eletrônica verdadeira consegue minimizar o funcional de energia de forma similar ao que acontece no método variacional (LEVINE, 2013).

A aproximação de Kohn-Sham consiste em considerar um sistema de elétrons que não interagem entre e si, mas recebem influência de energia potencial externa. Sendo assim, também foi definido que o funcional de energia cinética pode ser dividido em uma parte que tem solução exata e outra parte que é um termo de correção (JENSEN, 1999; LEVINE, 2013).

Portanto, a energia fornecida pelo DFT contém uma pequena diferença em relação a real energia cinética do sistema e essa energia restante está descrita dentro do termo de troca-correlação. A energia DFT pode ser escrita, portanto, como pode ser visto na Equação 2.39 (JENSEN, 1999).

$$\hat{E}_{DFT}[\rho] = \hat{T}_S[\rho] + \hat{V}_{ne}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (2.39)$$

Em que, T_S é o funcional de energia cinética, J é o funcional de Coulomb e E_{xc} é o funcional de troca-correlação.

O termo de troca-correlação é o termo que fornece a maior contribuição de energia, mas é de difícil construção e torna-se um dos objetivos de ser encontrado no método DFT. Além disso, para que seja possível resolver a Equação 2.38 (Página 20) e encontrar a energia é necessário saber esse funcional e realizar a construção de spin-orbitais utilizando um método iterativo para encontrar a energia mínima.

Essa construção leva aos spin-orbitais de Kohn-Sham e as equações de Kohn-Sham que podem ser escritas como na Equação 2.40 (JENSEN, 1999).

$$h_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (2.40)$$

Portanto, em posse dos funcionais é possível resolver a Equação 2.40 de forma iterativa para obter a densidade eletrônica e, posteriormente, resolver a Equação 2.38 (Página 19) e obter a energia do sistema.

2.8 Funções de base

Inicialmente o método Hartree-Fock produzia, utilizando cálculos numéricos, diversos orbitais. Sendo assim, Roothan, em 1951, propôs representar esses orbitais como combinações de conjuntos completos de funções já conhecidas e isso foi determinado com as funções de base (LEVINE, 2013). Os principais tipos de bases que foram empregados são *Slater-type orbitals* (STO) que é basicamente um conjunto de base com diversos exponenciais variáveis e o *Gaussian-type orbitals* (GTO) que é um conjunto de base composto por distribuições radiais que não decaem conforme uma função Gaussiana (GALVÃO, 2012).

Existem alguns problemas com ambos os tipos de base e, para corrigir isso, a construção dos conjuntos de base utilizados no método HF consistem em encontrar contrações de Gaussianas primitivas que conseguem obter funções de Slater otimizadas. Porém, para métodos pós-HF torna-se necessário apresentar excitações que necessitam de uma representação adequada dos espaços virtuais de forma que seja possível recuperar grande parte da energia de correlação. Os orbitais virtuais otimizados no método HF não são adequados para esse propósito (GALVÃO, 2012).

Sendo assim, Dunning em 1989 propôs a separação do conjunto de bases de modo que uma parte seja otimizada para apresentar de forma precisa o estado fundamental atômico HF que representa os orbitais ocupados e a outra parte seja otimizada para que seja alcançado a maior contribuição possível da energia de correlação. Desse modo, estabeleceu-se também que funções Gaussianas primitivas são eficientes para realizar a representação da correlação e utilizando um pequeno conjunto de GTO's é possível manter uma elevada precisão sem que haja o aumento excessivo da demanda computacional (DUNNING, 1989; GALVÃO, 2012; GONÇALVES, 2018).

Essas funções são chamadas de *correlation-consistent polarized valence basis set* com o acrônimo cc-pVXZ onde X representa a hierarquia adquirida a partir dos orbitais ocupados em que são adicionadas funções para cada momento angular com o limite $l = X$ (JENSEN, 1999; DUNNING, 1989). Para cada nível incrementado no tamanho da base de Dunning são adicionados conjuntos de funções de polarização de maior ordem, sendo que, Z representa a letra *zeta* que diz respeito a constante de decaimento da Gaussiana em questão. Os conjuntos de funções de polarização são aqueles que possuem o número de orbitais angulares maior que o número dos orbitais ocupados (GALVÃO, 2012). Essa ordem é seguida incluindo funções que contribuem com quantidade parecida de energia no mesmo estágio, independentemente do tipo de função, isso recebe o nome de *correlation-consistent* (JENSEN, 1999; DUNNING, 1989).

Além disso, o termo *valence* indica que o aumento de funções é aplicado somente aos orbitais de valência, e a representação dos orbitais do núcleo permanecem somente com uma função. Para que seja recuperada a energia de correlação do núcleo é possível utilizar uma extensão dessas funções denominada de *correlation-consistent polarized core-valence basis set* com o acrônimo cc-pCVXZ, em que, os expoentes são otimizados para que as funções Gaussianas sejam mais “apertadas” e assim descrevam com maior qualidade a energia de correlação do núcleo. Para incluir de forma otimizadas as interações de longa distância é possível incluir funções difusas otimizadas resultando em bases de Dunning com o nome *augmented correlation-consistent polarized core-valence basis set*, sendo seu acrônimo aug-cc-pVXZ. Ademais, para corrigir alguns erros no cálculo utilizando a base Dunning para os elementos da terceira linha da tabela periódica, alumínio até argônio, é possível adicionar uma função extra do tipo *tight d*, com o acrônimo final reduzido AV(X+d)Z (JENSEN, 1999; DUNNING; PETERSON; WILSON, 2001).

3 METODOLOGIA

3.1 Colisões propostas

3.1.1 Sistema NPO

Para o cálculo de todas as geometrias das estruturas do sistema NPO proposto foi utilizado o método CASSCF com as bases de Dunning AV(T+d)Z e os cálculos foram realizados levando em consideração o estado singleto A'. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Molpro. Utilizou-se os orbitais de valência como espaço ativo para o cálculo de otimização totalizando 16 elétrons para as estruturas com os 3 átomos. Os 14 elétrons restantes para completar os 30 elétrons do sistema não foram incluídos no espaço ativo.

Dado que o presente trabalho propôs o estudo de átomos e moléculas no contexto astroquímico, consideramos que, em geral essas espécies químicas se apresentam no seu estado fundamental. Levando em consideração essa característica foi proposto as colisões da seguinte forma: $P(^4S)+NO(^2\Pi)$, $O(^3P)+PN(^1\Sigma^+)$, $N(^4S)+PO(^2\Pi)$, sendo que, todas as espécies estão no estado fundamental.

Inicialmente, realizou-se cálculos de otimização de cada uma das diatômicas para aferir qual era a distância de ligação ideal dentro do nível de cálculo CASSCF com a base AV(T+d)Z.

Em posse desses valores, montou-se *inputs* (arquivos de entrada do programa), com a primeira sequência de cálculos que consistia, a partir do limite dissociativo, aproximar o átomo isolado à respectiva diatômica. Realizou-se essa aproximação em passos com tamanho de 0,1 angstrom, ângulos preestabelecidos de 0° até 90° com a otimização da distância interatômica em cada passo. Esse processo foi realizado para as três colisões estudadas neste trabalho.

Na sequência, os resultados foram plotados em gráficos utilizando o programa Gnuplot e, por meio desses, foi possível verificar as estruturas de transição de estado (TS) e as estruturas de mínimo. Cada uma dessas estruturas foram otimizadas em nível CASSCF com todas as variáveis livres utilizando a base AV(T+d)Z.

Realizou-se o cálculo de dissociação do mínimo NPO para os limites $O(^3P)+PN(^1\Sigma^+)$ e $N(^4S)+PO(^2\Pi)$ com otimização da estrutura tripleto e cálculo da energia singleto, sendo que, para o singleto os limites dissociativos detém o átomo isolado em seu estado excitado, ou seja, $O(^1D)+PN(^1\Sigma^+)$, $N(^2D)+PO(^2\Pi)$. Utilizou-se passos de 0,05 angstrom e otimizou-se o restante das variáveis. O resultado obtido foi utilizado para a construção de um gráfico que mostra o cruzamento de estados.

3.1.2 Sistema HPN

A metodologia seguida para o sistema HPN foi escolhida com o intuito de obter resultados robustos com menor tempo e esforço computacional quando comparado com o sistema anterior. Por esse motivo, utilizou-se resultados anteriores de *Benchmark* que demonstraram que os resultados obtidos utilizando DFT são qualitativamente compatíveis com MRCI para o sistema trabalhado. Além disso, o uso do CCSD(T) para refino das energias foi escolhido por se tratar de um método que consome muito menos tempo para ser realizado.

Para o cálculo de otimização das geometrias das estruturas do sistema HPN utilizou-se o método DFT com a base de Dunning AV(T+d)Z e o funcional M06-2X no programa GAMESS. Além disso, para realizar a exploração do sistema utilizou-se DFT com a mesma base e mesmo funcional, porém empregando o programa Molpro.

De forma comparativa com a metodologia utilizada no sistema NPO singlete é possível indicar que nos cálculos do sistema HPN foram utilizados todos os elétrons do sistema totalizando 23 elétrons para as estruturas contendo os 3 átomos.

Levando em consideração o contexto astroquímico que, em geral, apresenta moléculas e átomos no estado fundamental foi proposto a colisão entre três sistemas, são eles: $P(^4S)+NH(^3\Sigma^-)$, $H(^2S)+PN(^1\Sigma^+)$, $N(^4S)+PH(^3\Sigma^-)$. Para todos os cálculos DFT foi utilizado a base AV(T+d)Z e o funcional DFT com a base AV(T+d)Z e o funcional M06-2X.

Inicialmente, realizou-se a otimização de todas as três diatômicas e a energia dos átomos isolados utilizando DFT. O resultado foi empregado para calcular a energia associada ao limite dissociativo. Os valores obtidos das distâncias interatômicas das diatômicas foram utilizados como referência para montar as estruturas genéricas contendo os três átomos e, posteriormente, realizou-se o cálculo de otimização DFT.

A partir das estruturas de mínimo encontradas, realizou-se o distanciamento de um dos átomos até o limite dissociativo em passos com tamanho de 0,1 angstrom, otimizando o ângulo e a diatômica a cada passo. Esse processo foi realizado utilizando DFT. Com os resultados obtidos do processo de distanciamento plotou-se um gráfico. Utilizando o gráfico, constatou-se a presença de estados de transição e realizou-se a otimização dessas estruturas utilizando o DFT.

Em posse de todas as estruturas otimizadas em DFT construiu-se um diagrama correlacionando-as. Para refinar os resultados, realizou-se a otimização no nível CCSD(T) com a base AV(T+d)Z e calculou-se a energia em CCSD(T) com a base VQZ-F12. Com os valores de otimização no nível CCSD(T) construiu-se outro diagrama correlacionando cada uma das estruturas.

3.2 Programas utilizados

A realização dos cálculos propostos necessita do uso de programas que apliquem a teoria de forma eficiente e confiável, além disso, é necessário o uso de programas auxiliares para que seja possível a interpretação dos dados obtidos.

3.2.1 *Molpro*

O software *ab initio* MOLPRO foi o principal programa utilizado na realização dos cálculos. Utilizou-se a versão 2015. Esse é um programa desenvolvido e mantido por H.-J. Werner e P. J. Knowles junto com diversos outros autores e tem como foco inicial o cálculo com alta precisão de funções de onda de pequenas moléculas. O programa atende as necessidades dos cálculos realizados pois é capaz de tratar estados eletrônicos excitados com o uso de CASSCF e MRCI (WERNER et al., 2011; WERNER et al., 2020).

3.2.2 *GAMESS*

O software General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) é um software de com licença gratuita para pesquisadores e para a indústria. Esse programa foi desenvolvido e é mantido grupo Gordon e é capaz de executar diversos cálculos como RHF, UHF, ROHF, GVG, MCSCF, DFT, CC, dentre outros. O programa é bem otimizado para o cálculo de DFT e foi utilizado com esse intuito (SCHMIDT, 1993).

3.2.3 *wxMacMolPlt*

O software wxMacMolPlt é um software de visualização de estruturas químicas de código aberto para diversos sistemas operacionais. Esse software é otimizado para que consiga visualizar output's do GAMESS de forma facilitada, sendo possível abrir estruturas de outros software também (BODE; GORDON, 1998).

3.2.4 *Gnuplot*

O software Gnuplot é um programa de distribuição livre para a construção de gráficos no ambiente Linux utilizando linhas de comando (WILLIAMS; KELLEY, 2017). Foi utilizada a versão 5.2 para a construção de todos os gráficos presentes nesse trabalho.

3.2.5 *Avogadro*

O software Avogadro é um modelador, editor e visualizador de moléculas químicas com código aberto (AVOGADRO, 2018). Foi utilizada a versão 1.2 para a análise e modelação de todas as moléculas trabalhadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

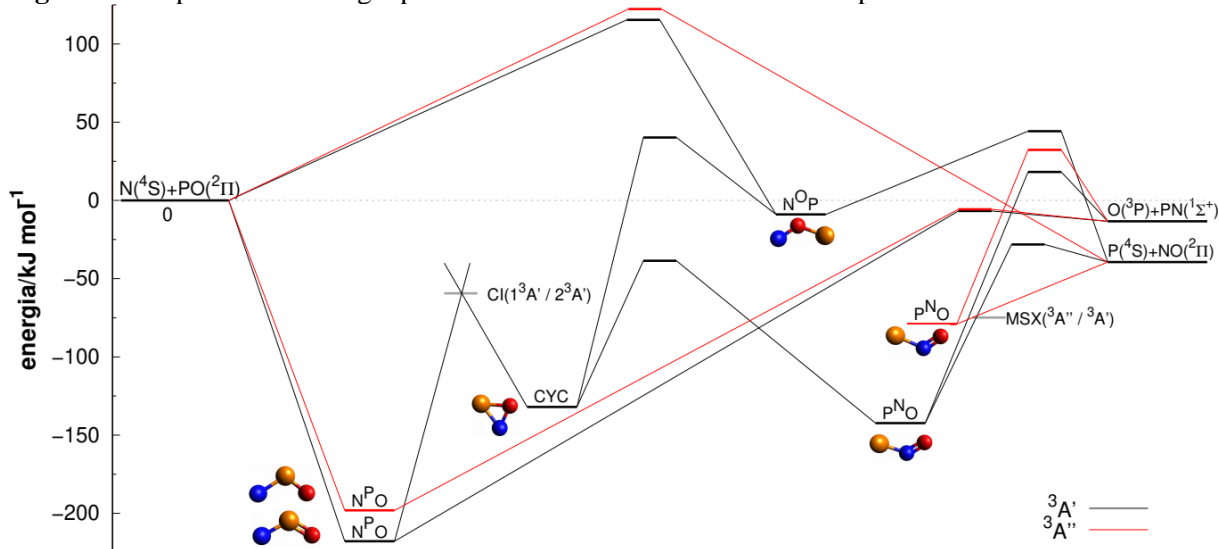
O presente trabalho tem como objetivo realizar a análise das reações dos sistemas NPO e HPN no ambiente astroquímico. Inicialmente, em um projeto de iniciação científica, realizado pelo mesmo autor do presente trabalho, iniciou-se um estudo acerca do sistema NPO com estruturas tripleto que gerou um artigo e foi apresentado na SBQT 2021 (SOUZA; SILVA; GALVÃO, 2021). Esse estudo deu origem a esse trabalho de conclusão de curso e serve como base para a discussão sobre o mesmo sistema, mas com estruturas singleto que foram calculadas para o presente trabalho.

Os resultados obtidos para o sistema NPO tripleto serão brevemente discutidos para gerar o embasamento necessário que possibilita correlacionar o sistema NPO singleto estudado no presente trabalho com o sistema NPO tripleto e em seguida será abordado o sistema HPN que ainda não foi publicado.

4.1 Sistema NPO com estado tripleto

O estudo do NPO com estruturas tripleto foi realizado com uma metodologia parecida com a descrita no presente trabalho, porém houve um refinamento na energia das estruturas realizando um cálculo de único ponto (*single point*) utilizando MRCI(Q), sendo Q a indicação da correção de Davidson, com base AV(5+d)Z. Todos os limites dissociativos encontrados detinham a diatômica e o átomo nos seus estados fundamentais. A superfície de energia potencial obtida pode ser vista na Figura 2.

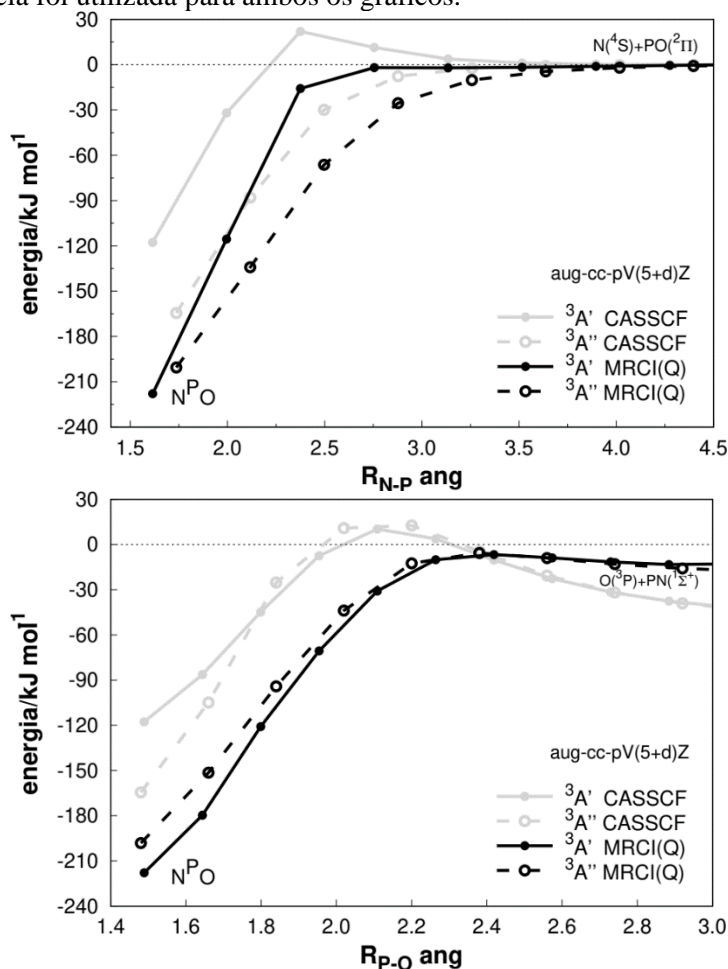
Figura 2 – Superfície de energia potencial do sistema NPO no estado tripleto.



Fonte: SOUZA; SILVA; GALVÃO, 2021

Dentre os diversos caminhos de reações presentes no diagrama da Figura 2 (Página 28) o de maior interesse é: $N(^4S)+PO(^2\Pi) \rightarrow N^P O \rightarrow O(^3P)+PN(^1\Sigma^+)$. Os cálculos CASSCF com refinamento de energia MRCI(Q) mostraram que a interação N+PO ocorre sem qualquer barreira e resulta no nitreto de fosforila (NPO) que é um mínimo global na simetria A' e também existe um mínimo com energia bem próxima com simetria A''. Inicialmente, os cálculos utilizando somente o nível CASSCF previam uma pequena barreira nessa reação de cerca de $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Entretanto, a aplicação de um cálculo com alta precisão como o MRCI(Q) mostrou que essa barreira não existia e a reação é direta, esse resultado pode ser visto com mais detalhe no primeiro gráfico da Figura 3. Além disso, a dissociação do oxigênio perpassa por uma pequena barreira de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em relação ao limite O+PN, mas a reação permanece sendo exotérmica e tende a ocorrer de forma espontânea no ambiente astroquímico, essa reação pode ser verificada no segundo gráfico da Figura 3 (SOUZA; SILVA; GALVÃO, 2021).

Figura 3 – Caminho de reação entre o mínimo NPO e seus limites dissociativos N+PO e O+PN. O limite assintótico N+PO foi a estrutura utilizada como referência assumindo o valor de energia igual a zero. Essa referência foi utilizada para ambos os gráficos.



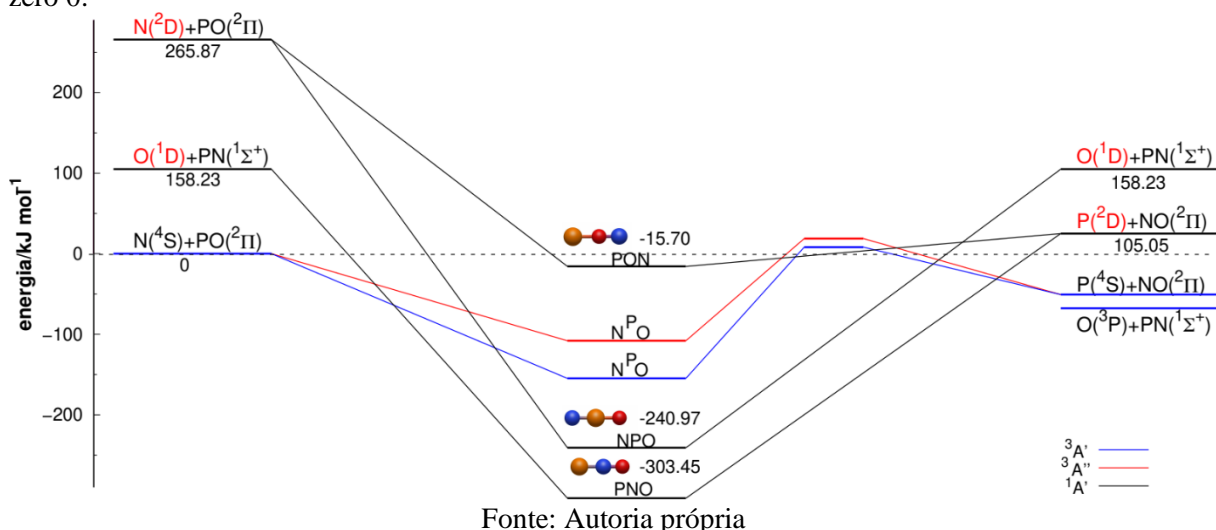
Fonte: SOUZA; SILVA; GALVÃO, 2021

4.2 Sistema NPO com estado singlete

Inicialmente, ao realizar os cálculos de colisão observou-se que para o sistema singlete os limites dissociativos estavam com os átomos no estado excitado e as diatômicas no estado fundamental. Com isso, a nova proposta de colisão é dada por: $P(^2D)+NO(^2\Pi)$, $O(^1D)+PN(^1\Sigma^+)$, $N(^2D)+PO(^2\Pi)$.

Foram encontrados três mínimos lineares com estado singlete, sendo que, cada um deles detém um dos átomos no centro diferenciando-os, são eles: PON, NPO e PNO. O caminho de reação entre os limites dissociativos e os seus respectivos mínimos não contém nenhuma estrutura de transição e, portanto, são reações que ocorrem sem barreira de ativação. Todos esses resultados podem ser verificados por meio do diagrama da superfície de energia potencial construído na Figura 4.

Figura 4 – Superfície de energia potencial do sistema NPO no estado singlete e o resultado principal do estado tripleto. Todas as estruturas estão calculadas com CASSCF utilizando base AVTZ. O limite assintótico N+PO tripleto foi a estrutura utilizada como referência assumindo o valor de energia igual a zero 0.



A colisão $N(^2D)+PO(^2\Pi)$ ocorre preferencialmente com o ataque do nitrogênio diretamente ao fósforo, já que, esse caminho de reação passa por um mínimo com menor energia. A diferença de energia entre os dois mínimos, NPO e PON, é de aproximadamente 225 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Essa expressiva diferença mostra que a formação do intermediário PON é termodinamicamente desvantajosa. Por esse motivo, a tendência é que em um ambiente rico em nitrogênio ocorra a colisão desse com a diatômica PO gerando uma estrutura de mínimo NPO seguido da liberação do oxigênio com formação de PN. Assim ocorre a conversão de PO em PN. Esse resultado está de acordo com o banco de dados UMIST (MCELROY et al., 2013) que detém coeficientes empregados para a dissociação do oxigênio uma ordem de grandeza maior

quando comparado com a do fósforo, se levarmos em consideração todo o conjunto no estado fundamental. Esse resultado, portanto, complementa o resultado encontrado para o estado tripleto e mostra que mesmo em um sistema com o átomo em sua primeira excitação é mais provável ocorrer a produção de PN. Apesar disso, é necessário esclarecer que essa reação tende a ocorrer no estado tripleto com os reagentes no estado fundamental devido às condições encontradas no meio interestelar.

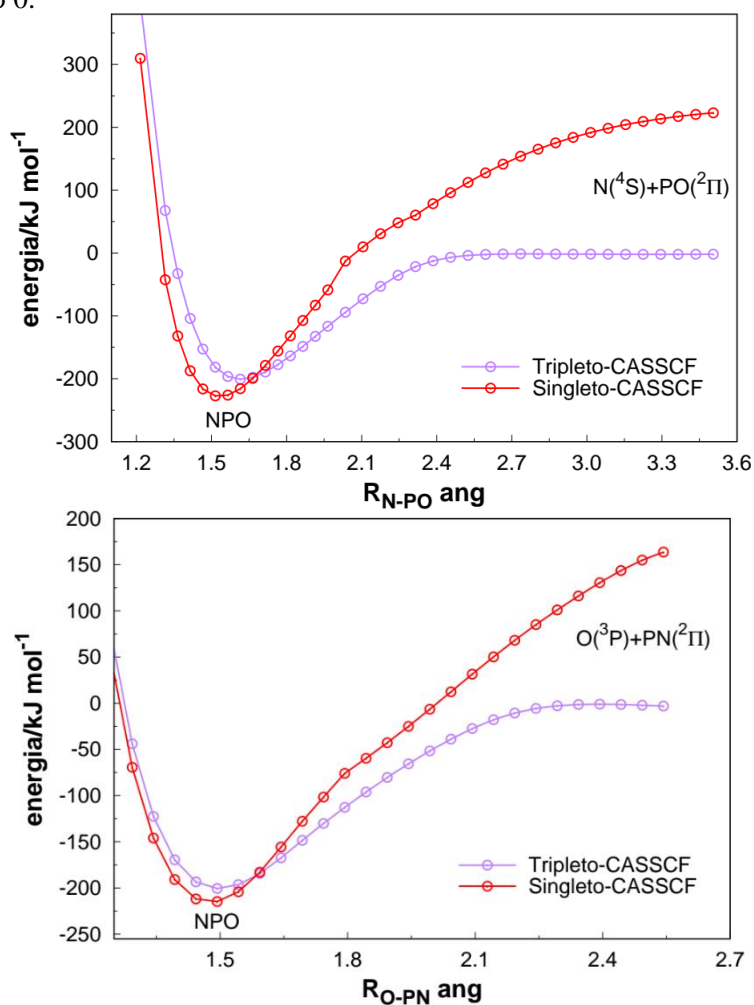
A colisão $O(^1D)+PN(^1\Sigma^+)$ por outro lado ocorrerá preferencialmente com ataque do oxigênio ao nitrogênio, já que, esse ataque perpassa pelo mínimo PNO que detém menor energia quando comparado ao mínimo NPO. A diferença de energia entre essas duas estruturas é de aproximadamente 62 kJ.mol^{-1} e isso possibilita que exista um equilíbrio entre as duas possibilidades de colisão, mas com maior tendência ao produto mais termodinamicamente favorável. Portanto, no caso de um ambiente rico em oxigênio e com energia suficiente a diatômica PN pode ser convertida em NO, com liberação do fósforo (majoritário) ou em PO, com dissociação do nitrogênio (minoritário). Esse resultado mostra que por se tratar de um sistema com o oxigênio no seu estado excitado torna-se possível a destruição de PN que é difícil de ocorrer no sistema tripleto que contém menor energia associada e uma barreira de ativação. Sendo assim, esse resultado corrobora com os modelos astroquímicos que preveem que a destruição de PN deve ocorrer em reações íon-molécula (MILLAR; BENNETT; HERBST, 1987). Apesar da possibilidade de ocorrência por ser uma reação exotérmica sem barreira, o ataque no oxigênio tende a não ocorrer porque demanda um sistema com uma energia que não é encontrada no meio interestelar, somente em ambientes de choques suficientemente quentes (AOTA; AIKAWA, 2012).

Para a colisão $P(^2D)+NO(^2\Pi)$ é possível citar que a reação pode passar por dois resultados possíveis são eles o mínimo PON e PNO que detém um diferença de energia de 287 kJ.mol^{-1} , como pode ser visto na Figura 4 (Página 30). Essa diferença é acentuada e faz com que o mínimo PON, mais alto em energia, seja um caminho improvável para a reação e sua ocorrência tende a zero. A reação tende majoritariamente a perpassar pelo mínimo PNO que é também o mínimo global do sistema. Trata-se de uma reação energeticamente desfavorável porque os possíveis produtos são endotérmicos no estado singleto.

As estruturas em azul e vermelho são representações dos resultados obtidos na colisão $N(^4S)+PO(^2\Pi)$ do sistema tripleto, sendo que, azul representa estruturas com simetria A' e vermelho estruturas com simetria A'' . Essas estruturas foram inseridas com a energia utilizando a base AV(T+d)Z para que seja comparável ao nível de cálculo do sistema tripleto e, por esse motivo, existe uma diferença de posição dessas estruturas quando comparado ao nível MRCI

com base AV(5+d)Z presente na Figura 2 (Página 28). Esse resultado é importante porque mostra que existe uma possibilidade de cruzamento dos estados singlete e tripleto na colisão do nitrogênio com o diatômica PO e na colisão do oxigênio com a diatômica PN. Isso pode ser verificado na Figura 5 onde é exposto o cruzamento entre os dois sistemas durante ambas as colisões.

Figura 5 – Cruzamento entre o sistema tripleto e singlete. Todos os cálculos foram feitos utilizando CASSCF com base AVTZ+D e energia no nível MRCI com simetria A'. O limite assintótico N+PO tripleto no referido nível de cálculo foi a estrutura utilizada como referência assumindo o valor de energia igual a zero 0.



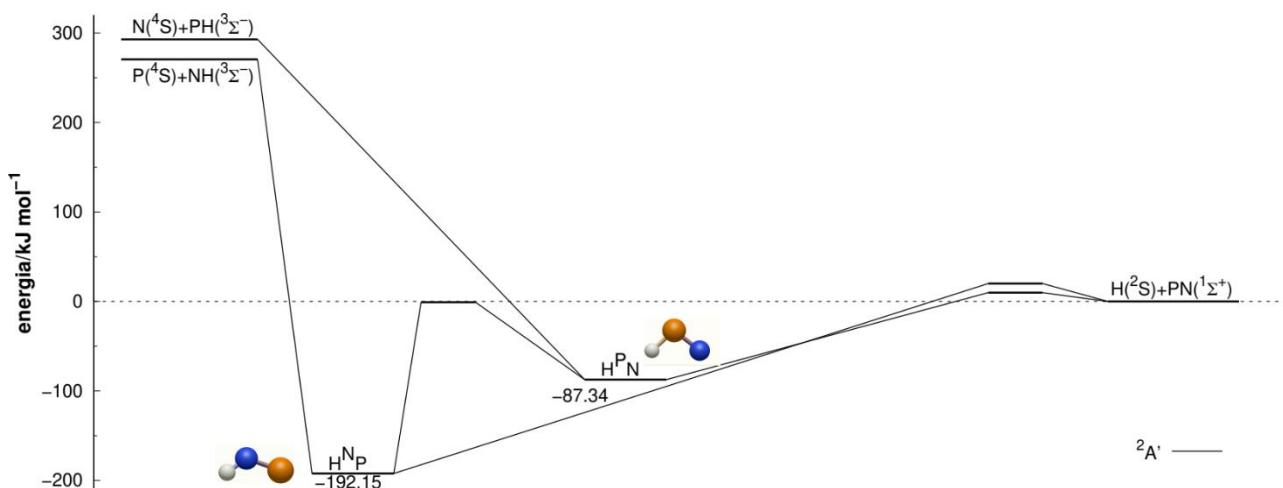
Fonte: Autoria Própria

Sendo assim, como esse cruzamento é favorável energeticamente, apesar de improvável porque é proibido por spin, é possível que a colisão $\text{N}(^4\text{S})+\text{PO}(^2\Pi)$ e $\text{O}(^3\text{P})+\text{PN}(^1\Sigma^+)$ no estado tripleto resulte em uma troca de spin, levando a mínimo linear NPO no estado singlete com energia menor que no estado tripleto e, na sequência, ocorra a dissociação do oxigênio no estado tripleto que é o caminho energeticamente favorável, ou seja, como já foi proposto no sistema tripleto, a colisão do oxigênio com PN não é efetiva.

4.3 Sistema HPN

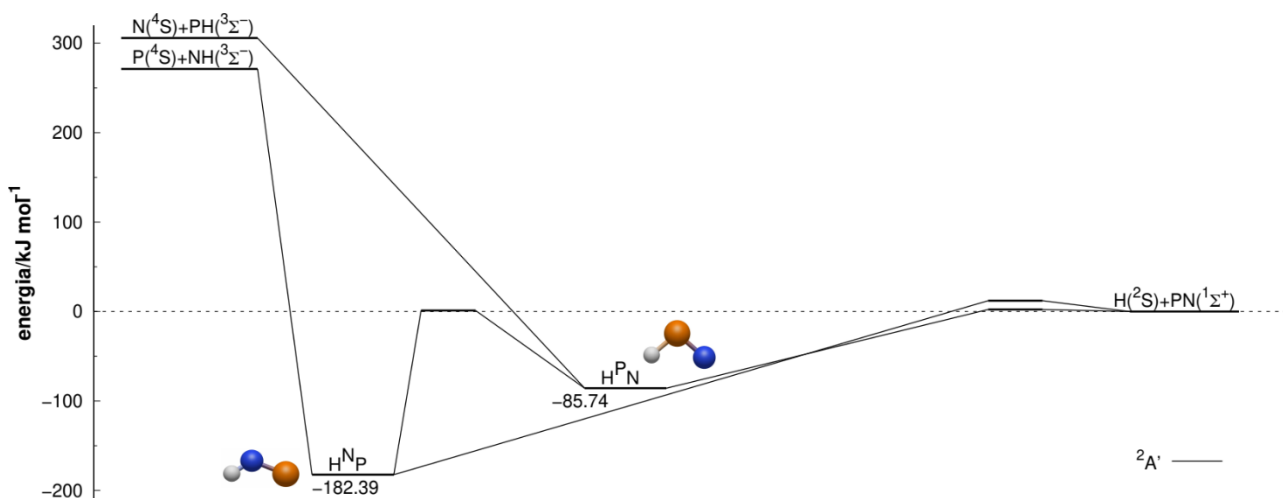
Os resultados obtidos pelos cálculos DFT e CCSD(T) para o sistema HPN estão sintetizados em forma de uma curva de energia potencial apresentada na Figura 6 e Figura 7, respectivamente.

Figura 6 – Curva de energia potencial do sistema HPN utilizando método DFT.



Fonte: Autoria Própria

Figura 7 – Curva de energia potencial do sistema HPN utilizando método CCSD(T).



Fonte: Autoria Própria

O método CCSD(T) mostra algumas diferenças para o sistema HPN em relação ao mesmo sistema tratado com DFT. Existem pequenas diferenças nas energias de cada uma das estruturas conforme pode ser visto nas Figuras 6 e 7 que contém informações sobre cada estrutura. Todos os valores detêm a mesma ordem de grandeza. Portanto, ambas as metodologias apresentaram o mesmo resultado qualitativamente. O método CCSD(T) é mais

preciso que o DFT e, por isso, será utilizado como referência para a discussão a seguir de forma qualitativa e quantitativa.

No diagrama apresentado na Figura 7 (Página 33) é possível observar que a colisão $H(^2S)+PN(^1\Sigma^+)$ detém uma pequena barreira de iniciação que é permissiva dentro do contexto astroquímico. Apesar disso, tende a não ser efetiva porque mesmo que momentaneamente exista a formação de uma estrutura de mínimo (HPN), esse dá origem à dissociação do próprio hidrogênio, ou seja, o sistema tende a permanecer com a diatômica PN intacta na presença abundante de hidrogênio. Esse resultado corrobora com a suposição de que a depleção da diatômica PN no seu estado fundamental singleto só ocorra através de reações íon-molécula (MILLAR; BENNETT; HERBST, 1987).

Em contrapartida, a colisão $N(^4S)+PH(^3\Sigma^-)$ ocorre inicialmente sem nenhuma barreira passando por uma estrutura de mínimo HPN que pode gerar a perda do hidrogênio de duas formas distintas. Uma delas ocorre diretamente por uma pequena barreira de $2,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$ em relação ao produto final e é o caminho mais favorável energeticamente. O outro caminho de dissociação do hidrogênio pode ocorrer através da isomerização do mínimo HPN para o mínimo HNP por uma barreira de energia menor que o produto final seguido da dissociação do hidrogênio. Porém, esse caminho deve ser menos provável, por necessitar primeiro de uma isomerização pela migração do átomo de hidrogênio, para a subsequente dissociação. Entretanto, seriam necessários cálculos de dinâmica molecular para avaliar a proporção entre as duas possibilidades. A destruição de PH em uma reação neutra-neutra com nitrogênio está disponível no UMIST (MCELROY et al., 2013) e é apresentada na forma $N+PH \rightarrow H+PN$. Além disso, os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com a suposição de que essa reação deve ser rápida em baixas temperaturas, já que, é conhecidamente rápida em temperatura ambiente no ambiente terrestre (SMITH; HERBST; CHANG, 2004).

A colisão $P(^4S)+NH(^3\Sigma^-)$ também ocorre inicialmente sem nenhuma barreira e perpassa pela estrutura HNP que é o mínimo global de sistema. A reação pode continuar de duas formas diferentes a partir dessa estrutura. Uma delas é uma dissociação do hidrogênio de forma direta através de uma barreira de $12,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ em relação ao produto final. O outro caminho possível que é energeticamente mais favorável é por meio da conversão da estrutura HNP em HPN através de um TS com energia menor que o produto final seguido da liberação do hidrogênio com barreira de $2,36 \text{ kJ.mol}^{-1}$. A destruição de NH por fósforo é uma reação, que leva à formação de PN que não está disponível em nenhum banco de dados e, portanto, é um importante resultado para a elucidação da química do fósforo. Essa reação poderá ser incluída

nas bases de dados de astroquímica para melhorar o entendimento acerca da formação de PN no ISM.

5 CONCLUSÃO

Por meio da utilização de uma metodologia robusta de cálculos teóricos realizou-se a elucidação das colisões que envolvem o sistema NPO no estado singleto e o sistema HPN. Para ambos os sistemas foram encontrados mínimos de energia potencial, estados de transição, energia dos limites dissociativos e o cruzamento entre estados. Com isso, foi possível descrever os mecanismos de reações e suas viabilidades termodinâmicas e cinéticas, bem como, explicar as abundâncias observadas para algumas espécies químicas que contém o fósforo. A elucidação desses dois sistemas é de extrema importância para ajudar na construção do conhecimento acerca da química do fósforo no meio interestelar.

Foi possível verificar que as colisões no estado singleto do sistema NPO são improváveis de ocorrer nas condições normais do ISM devida a grande quantidade de energia associada aos reagentes em estados excitados, mas existe um cruzamento com o estado tripleto que reforça o resultado obtido da conversão direta entre a diatômica PO em PN sem a presença de barreiras de ativação. Esse resultado corrobora com as observações de abundância dessas duas diatômicas. Apesar de improváveis, foram encontradas rotas para todas as colisões que são possíveis caso exista energia suficiente para sua ocorrência.

O estudo do sistema HPN corrobora com a suposição que a destruição da diatômica PN só ocorre, em fase gasosa, por meio de uma reação íon-molécula, já que, a colisão com o hidrogênio é termodinamicamente impedida em condições normais do ISM. Além disso, foi possível concluir que as colisões do nitrogênio com PH e do fósforo com NH resultam diretamente no produto H+PN sem a presença de barreira que impeça a reação, sendo que, a colisão P+NH não está descrita nos bancos de dados astroquímicos e, portanto, é um resultado de grande importância. Esses resultados corroboram com a observação de que PN é uma espécie contendo fósforo com maior abundância no ISM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

AGÚNDEZ, M.; WAKELAM, V. Chemistry of Dark Clouds: Databases, Networks, and Models. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 113, n. 12, p. 8710–8737, 7 out. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr4001176>.

AOTA, T.; AIKAWA, Y. Phosphorus chemistry in the shocked region 11157 b1. **The Astrophysical Journal**, [S.l.], v. 761, n. 1, p.74-84, 10 dez. 2012. DOI: 10.1088/0004-637X/761/1/74.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry: thermodynamics, structure, and change**. 10. ed. New York: W. H. Freeman And Company, 2014. 1035 p.

AVOGADRO CHEMISTRY. **Avogadro**.. Disponível em: <https://avogadro.cc/>. Acesso em: 21 mar. 2021.

BODE, B. M.; GORDON, M. S. MacMolPlt: a graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, [S.l.], v. 16, n. 3, p. 133–138, jun. 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00002-9](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00002-9).

BORIN, A. C.; ARAÚJO, A.V. S. Dicas sobre a construção do espaço ativo em cálculos multiconfiguracionais: um estudo de casos. **Química Nova**, [S.l.], v. 38, n. 5, p. 738-748, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20150054>.

DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. **The Journal of chemical physics**, [S.l.], v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.456153>.

DUNNING, T. H. Jr., PETERSON, K. A., WILSON, A. K. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. x. the atoms aluminum through argon revisited. **The Journal of Chemical Physics**, v. 114, n. 21, p. 9244–9253, 21 mai. 2001. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1367373>.

GALVAO, B. R. L. **Potential energy surfaces and dynamics of atmospheric reactions**. 2012. 200 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Universidade de Coimbra, Coimbra, 2012.

GONÇALVES, C. E. M. **Estudos ab initio de alta precisão aplicados à pequenas moléculas**. 2018. 89 f. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Belo Horizonte- MG, 2018.

JENSEN, F. **Introduction to Computational chemistry**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1999.

KOO, B. C.; LEE, Y. H.; MOON, D. S.; YOON, S. C.; RAYMOND, J. C. Phosphorus in the Young Supernova Remnant Cassiopeia A. **Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society**, [S.l.], v. 462, n. 4, p.3937-3944, 2 ago. 2016. DOI: 10.1126/science.1243823.

LEFLOCH, B.; VASTEL, C.; VITI, S.; SERRA, I. J.; CODELLA, C.; PODIO, L.; CECCARELLI, C.; MENDOZA, E.; LEPINE, J. R. D.; BACHILLER, R. Phosphorus-bearing molecules in solar-type star-forming regions: first PO detection. **Monthly Notices Of The**

Royal Astronomical Society, [S.l.], v. 462, n. 4, p. 3937-3944, 2 ago. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/mnras/stw1918>.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7. ed. New York: Pearson, 2013. 714 p.

MCELROY, D.; WALSH, C., MARKWICK, A. J.; CORDINER, M. A.; SMITH, K.; MILLAR, T. J. The UMIST database for astrochemistry 2012. **Astronomy & Astrophysics**, [S.l.], v. 550, n. 36, p.1-13, 22 jan. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201220465>.

MILLAR, T. J.; BENNETT, A.; HERBST, E. An efficient gas phase synthesis for interstellar PN. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v. 229, n. 1, p.41-44, 1 nov. 1987. DOI: <https://doi.org/10.1093/mnras/229.1.41P>.

PASEK, M. A.; LAURETTA, D. S. Aqueous Corrosion of Phosphide Minerals from Iron Meteorites: a highly reactive source of prebiotic phosphorus on the surface of the early earth. **Astrobiology**, [S.l.], v. 5, n. 4, p. 515-535, ago. 2005. Mary Ann Liebert Inc. DOI: <http://dx.doi.org/10.1089/ast.2005.5.515>.

SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. [S.L]: Addison-Wesley Publishing Company, 1994. 635 p. Disponível em: http://www.ariel.unir.br/uploads/74428165/arquivos/Modern_Quantum_Mechanics_and_solutions_for_the_exercices___J_155568673.pdf. Acesso em: 06 abr. 2021.

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOSEKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M.; MONTGOMERY, J. A. Jr. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, [S.l.], v. 14, n. 11, p. 1347-1363, nov. 1993. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.

SHERILL, C. D. **The Born-Oppenheimer Approximation**. 2005. Disponível em: <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/bo/bo.pdf>. Acesso em: 01 abr. 2021.

SMITH, I. W. M.; HERBST, E.; CHANG, Q. Rapid neutral-neutral reactions at low temperatures: a new network and first results for TMC-1. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, [S.l.], v. 350, n. 1, p.323-330, 01 mai. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2004.07656.x>.

SOUZA, A. C.; SILVA, M. X.; GALVÃO, B. R. L. Interconversion mechanisms of PN and PO in the interstellar medium through simple atom-diatom collisions. **Monthly Notices of The Royal Astronomical Society**, v. 507, p.1899-1903, 05 ago. 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/mnras/stab2255>.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**: Introduction to advanced electronic structure theory. New York : Dover Publications, 1996. 479 p.

TIELENS, A.G.G.M. **Molecular astrophysics**. New York: Cambridge University Press, 2021.

TOWNSEND, J.; KIRKLAND, J. K.; VOGIATZIS, K. D. **Mathematical Physics in Theoretical Chemistry**: Developments in Physical & Theoretical Chemistry. In: *Post-*

Hartree-Fock methods: configuration interaction, many-body perturbation theory, coupled-cluster theory. Elsevier, 2019. 63-117 p.

WERNER, H-J.; KNOWLES, P. J.; KNIZIA, G.; MANBY, F. R.; SCHÜTZ, M. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, [S.l.], v. 2, n. 2, p. 242-253, 21 jul. 2011. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.82>.

WERNER, H-J.; KNOWLES, P. J.; MANBY, F. R.; BLACK, J. A.; DOLL, K.; HEßELMANN, A.; KATS, D.; KÖHN, A.; KORONA, T.; KREPLIN, D. A. The Molpro quantum chemistry package. **The Journal of Chemical Physics**, [S.l.], v. 152, n. 14, p. 144107, 14 abr. 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/5.0005081>.

WILLIAMS, T.; KELLEY, C. **Gnuplot homepage**. Version 5.2.8, 2017. Disponível em: <http://www.gnuplot.info/>. Acesso em: 21 mar. 2021.

YAMAMOTO, Satoshi. **Introduction to Astrochemistry: Chemical Evolution from Interstellar Clouds to Star and Planet Formation**. 2017^a.ed. Tokyo: Springer, 2017. 1-7 p.