

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA – CEFET

Henrique da Cruz Queiroga

**ESTUDO TEÓRICO DE MOLÉCULAS CONTENDO FÓSFORO NO MEIO
INTERESTELAR**

**Belo Horizonte
2025**

HENRIQUE DA CRUZ QUEIROGA

**ESTUDO TEÓRICO DE MOLÉCULAS CONTENDO FÓSFORO NO MEIO
INTERESTELAR**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado no Curso de Graduação em Química Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Oliveira Alves
Coorientador: Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvão.

Henrique da Cruz Queiroga

**Estudo teórico de moléculas contendo fósforo no meio interestelar
Estudo computacional**

Trabalho de Conclusão de curso apresentado no
Curso de Graduação em Química Tecnológica de
Minas Gerais, como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Química
Tecnológica

Belo Horizonte, 07 de fevereiro de 2025

Banca Examinadora

Dr. Márcio Oliveira Alves - Orientador

Dr. Breno Rodrigues Lamagherre Galvão - Coorientador

Dr. Mateus Augusto Martins de Paiva

Dr. Mateus Xavier Silva

“O sucesso nasce do querer,
da determinação e persistência
em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo,
quem busca e vence obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meu mais sincero agradecimento a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho. Em primeiro lugar, agradeço profundamente aos meus familiares: ao meu pai Edson e à minha mãe Jane, que sempre reconheceram a importância da educação e me apoiaram desde a infância; ao meu irmão Hudson, que se dispôs a ajudar sempre que necessário, incentivando-me a continuar os estudos e buscar a excelência; e à minha irmã Junia, que constantemente me motivou a persistir no aprendizado.

Agradeço também ao meu orientador, Dr. Márcio Oliveira, por sua disponibilidade, por esclarecer dúvidas e por indicar leituras essenciais para a construção e desenvolvimento deste trabalho, bem como ao meu coorientador, Dr. Breno Galvão, cujo papel foi fundamental através de aulas claras e inspiradoras, facilitando a compreensão e a visão necessária para a elaboração deste projeto.

Estendo minha gratidão aos coordenadores do curso de Química Tecnológica, Dra. Janice Cardoso e Dr. Márcio Basílio, que, ao longo dos anos, encontraram soluções para os desafios enfrentados e transmitiram lições valiosas para minha formação pessoal e profissional.

Aos colegas que se tornaram amigos – como Fábio Silmarovi, Maria Eduarda, Omar, Luã Torres, Maria Clara, Paulo Salles, entre outros – que me ofereceram suporte, alegria nos momentos difíceis e inspiração para seguir adiante. Inclusive, a Camila Dias, Flávio, Imara, que são amigos de fora da instituição e que sempre me apoiou.

Por fim, expresso minha sincera gratidão a todos os professores e às equipes de apoio da CEFET-MG, desde a equipe de limpeza, que mantém o ambiente organizado, até a equipe do restaurante, que fornece alimentos saudáveis, e aos demais setores que garantem o pleno funcionamento da instituição.

RESUMO

A diversidade de moléculas detectadas no meio interestelar por meio de técnicas espectroscópicas tem levantado questões sobre os mecanismos de formação e destruição dessas espécies nesse ambiente. Entre essas moléculas, destacam-se aquelas contendo fósforo, devido à sua importância na formação da vida. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo investigar, por meio de cálculos computacionais de estrutura eletrônica, duas reações que ocorrem no meio interestelar: i) a formação e decomposição da fosfina (PH_3) a partir das espécies $\text{PH}_2 + \text{H}$ e ii) a formação da molécula CCP a partir das espécies C_2H e CP. Para isso, foram empregados métodos como DFT (Density Functional Theory) e UCCSD(T)-F12 (Unrestricted Coupled Cluster with Single, Doubles and perturbative Triples excitations), permitindo traçar duas rotas reacionais para a formação e destruição da fosfina, bem como investigar a possível formação da molécula CCP. No caso da primeira reação, uma na superfície singleto e outra na tripleto, sendo possível concluir que a fosfina na configuração eletrônica singleto é energeticamente mais estável do que todas as outras espécies químicas envolvidas. Para a segunda reação, constatou-se que a formação da molécula CCP é um processo endotérmico, indicando que a formação dessa espécie é pouco provável nesse ambiente a partir desses reagentes.

Palavras-chave: *Astroquímica, fósforo, estrutura eletrônica.*

ABSTRACT

The diversity of molecules detected in the interstellar medium through spectroscopic techniques has raised questions about the mechanisms of formation and destruction of these species in such environment. Among these molecules, those containing phosphorus stand out due to their importance in the formation of life. In this context, the present work aims to investigate, through computational electronic structure calculations, two reactions occurring in the interstellar medium: (i) the formation and decomposition of phosphine (PH_3) from the species $\text{PH}_2 + \text{H}$ and (ii) the formation of the CCP molecule from the species C_2H and CP. For this purpose, methods such as DFT (Density Functional Theory) and UCCSD(T)-F12 (Unrestricted Coupled Cluster with Single, Doubles, and Perturbative Triple Excitations) were employed, allowing the identification of two reaction pathways for the formation and destruction of phosphine, as well as the potential formation of the CCP molecule. For the first reaction, the results indicated the existence of two reaction pathways, one on the singlet surface and another on the triplet surface, with the conclusion that phosphine in its singlet electronic configuration is energetically more stable than all other chemical species involved. For the second reaction, it was found that the formation of the CCP molecule is an endothermic process, suggesting that its formation is unlikely in this environment from these reactants.

Keywords: *Astrochemistry, phosphorous, electronic structure.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – As diferentes classificações de nuvens interestelares de acordo com a sua densidade e temperatura.....	3
Figura 2 - Diagrama de energia entre as espécies envolvidas na reação contendo os dois métodos, DFT e UCCSD(T)-F12.....	18
Figura 3 - Afastamento do hidrogênio da molécula de fosfina nos estados (a) singlete (b) tripleto.....	20
Figura 4 - Energia de formação do hidrogênio molecular a partir da fosfina utilizando nível de DFT, funcional M06-2X e base aug-cc-pV(T+d)Z (a) Singlete (b) Tripleto.....	21
Figura 5 - Diagrama de energia entre as espécies envolvidas na reação para formação do CCP pelo métodos UCCSD(T)-F12.....	23
Figura 6: Energia de (a) formação do intermediário linear singlete (b) formação do intermediário linear tripleto (c) decomposição do intermediário linear singlete (d) decomposição do intermediário linear tripleto.....	24
Figura 7 - Geometrias otimizadas das espécies envolvidas na rota reacional (a) Molécula de hidrogênio singlete (b) Molécula de PH ₂ duplete (c) Molécula de PH singlete (d) Molécula de PH tripleto (e) Molécula de PH ₃ Singlete (f) Molécula de ³ PH ₃ Tripleto (g) Estado de transição presente na formação da fosfina tripleto e na sua decomposição e (h) Estado de transição presente na sua decomposição.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia das espécies envolvidas nas reações para formação e decomposição da fosfina.	18
Tabela 2 - Energia das espécies químicas presentes na rota reacional singleto.	21
Tabela 3 - Energia relativa das espécies químicas envolvidas com base no método DFT e UCCSD(T)-F12.	22
Tabela 4 - Energia das espécies envolvidas nas reações para formação do CCP.	24
Tabela 5 - Características das espécies químicas envolvidas nas duas rotas reacionais propostas.	30
Tabela 6: Características dos estados de transição encontrados na rota reacional tripleto.	32

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Composição e estrutura do universo.....	2
2.1.1. Identificação das moléculas presentes no meio interestelar.....	4
2.1.2. Formação de moléculas no meio interestelar.....	5
2.1.3. Importância do fósforo no meio interestelar.....	6
2.2. Mecânica quântica e estrutura eletrônica.....	7
3. OBJETIVO.....	14
4. METODOLOGIA.....	15
4.1. Reação de formação e decomposição da fosfina.....	15
4.2. Reação de formação da molécula de CCP.....	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
5.1. Reação de formação e decomposição da fosfina.....	17
5.2. Reação de formação do CCP.....	22
6. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	26
REFERÊNCIAS.....	27
ANEXO I.....	30
ANEXO II.....	32
ANEXO III.....	33

1. INTRODUÇÃO

A astroquímica é uma ciência que une a química e a astronomia para investigar a formação, evolução e destruição de espécies químicas no espaço. O estudo de moléculas presentes no meio interestelar (ISM, do inglês *Interstellar Medium*) é fundamental para entender as condições químicas e físicas do universo, bem como para explorar os processos que podem levar ao surgimento da vida. Entre os elementos químicos de interesse, o fósforo se destaca por seu papel essencial nos sistemas biológicos e sua relevância no contexto da astrobiologia. Moléculas contendo fósforo, como a fosfina (PH_3), têm despertado atenção devido ao seu potencial como biomarcadores devido a sua presença em atmosferas planetárias e regiões interestelares (MOLPECERES, 2021).

Além disso, o fósforo é um elemento extremamente importante para a manutenção da vida como a conhecemos, devido à sua presença em moléculas como o ácido desoxirribonucleico (DNA), ácido ribonucleico (RNA), fosfolípidos e a adenosina trifosfato (ATP). Essas moléculas são fundamentais nas atividades celulares, tais como a transferência de energia, divisão celular e replicação. Sendo assim, a importância de estudar a abundância e as reações químicas deste elemento é justificada devido a sua participação em diversas rotas metabólicas, dando relevância para a área da astroquímica e astrobiologia. Além de ser uma peça essencial para descobrir como ocorre o surgimento da vida no universo (FONTANI, 2024).

No meio interestelar, as condições extremas de temperatura e pressão, aliadas à intensa radiação cósmica, desafiam o entendimento dos mecanismos de formação e decomposição de moléculas. Embora mais de 241 moléculas tenham sido identificadas nesse ambiente, muitas questões permanecem sobre os processos que regulam a química do fósforo (MCGUIRE; 2021). Nesse contexto, estudos teóricos baseados em métodos de química computacional, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o Método de Coupled Cluster (CCSD(T)), desempenham um papel crucial. Essas abordagens permitem simular interações moleculares e prever propriedades químicas e energéticas de espécies de difícil detecção experimental.

O presente trabalho tem como objetivo investigar, de forma teórica, as reações químicas envolvendo moléculas contendo fósforo no meio interestelar, seus intermediários e seus estados de transição. Utilizando cálculos de estrutura eletrônica, buscou-se compreender as rotas reacionais, identificar estados de transição e caracterizar as espécies intermediárias em condições interestelares. Este estudo contribui para um entendimento mais aprofundado da química do fósforo no espaço e seus impactos na evolução molecular em ambientes astronômicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

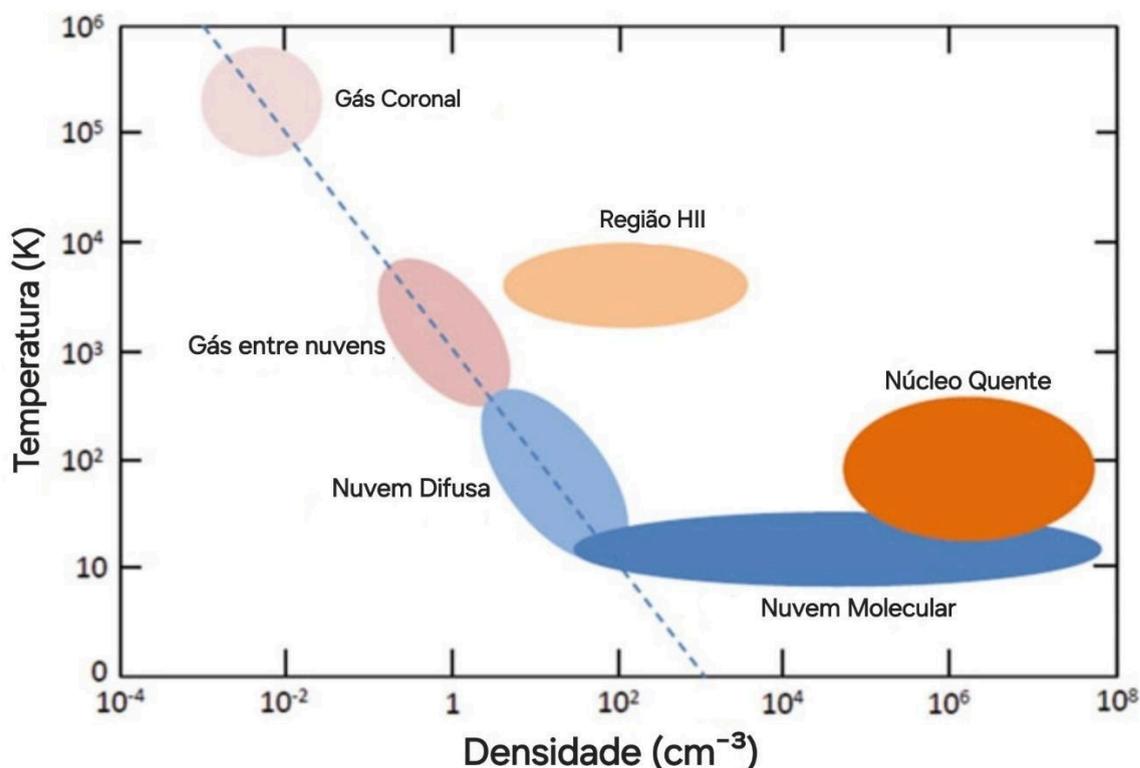
2.1. Composição e estrutura do universo

Estima-se que 95,4% da massa do universo seja composta por energia e matéria escuras, de origem desconhecida. Por outro lado, os 4,6% restantes correspondem à matéria bariônica, composta por átomos, moléculas e estruturas como estrelas, planetas e galáxias. Na Via Láctea, cerca de 90% da massa de matéria bariônica está presente na região estelar, enquanto o restante está disperso no meio interestelar no estado gasoso e partículas sólidas de poeira, sendo composto por silicatos e carbonáceos com tamanhos próximos de 0,1 μm . Dentre esses dois estados, a maior parte está na forma gasosa, cuja massa é 100 vezes maior do que a massa de partículas sólidas na vizinhança solar (HINSHAW, 2013).

Sabe-se que cerca de 98% da massa bariônica do Universo é composta por hidrogênio (H) e hélio (He), enquanto os elementos mais pesados da tabela periódica, como carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e outros, representam apenas os 2% restantes. Essa predominância de hidrogênio e hélio é explicada pela teoria do Big Bang, que produziu primordialmente H, deutério (D), hélio (He) e pequenas quantidades de lítio (Li). Posteriormente, a formação das primeiras estrelas, impulsionada pela ação gravitacional, iniciou o processo de nucleossíntese estelar, responsável pela criação de elementos mais pesados. No interior das estrelas, ocorre a fusão nuclear devido às altíssimas pressões geradas pela gravidade, que permitem a união dos núcleos atômicos para formar elementos mais pesados. Esse processo, sendo exotérmico, libera grandes quantidades de energia na forma de radiação eletromagnética e calor. Por fim, esses elementos formados no interior das estrelas são espalhados pelo universo em explosões de supernovas e processos de perdas de massa de estrelas no estágio tardio até o presente momento. Além de contribuir para o espalhamento dos elementos pelo universo, a explosão de supernova libera energia o suficiente para a produção de elementos que possuem um processo endotérmico na sua formação. (YAMMOTO, 2017).

As espécies presentes no meio interestelar estão distribuídas em aglomerados e filamentos de várias escalas que são denominadas como nuvens interestelares, ou seja, a distribuição da matéria bariônica está concentrada em certas regiões do espaço e essas nuvens são classificadas conforme as suas densidades e temperatura. Essas nuvens possuem uma evolução com o passar do tempo, como pode ser visto na Figura 1, existe uma tendência linear entre a densidade e temperatura das nuvens difusas, nuvens interestelares de gás, Gás Coronal e algumas nuvens moleculares. As exceções que não seguem a linearidade são a região H II, que estão na vizinhança de estrelas supermassivas e que são compostos por prótons em sua maioria, e a outra parte das nuvens moleculares que estão sofrendo uma contração devido a ação da gravidade, consequentemente, aumentando sua densidade (YAMMOTO, 2017).

Figura 1 – As diferentes classificações de nuvens interestelares de acordo com a sua densidade e temperatura.



Fonte: Adaptado de YAMMOTO, 2017

As nuvens difusas formam-se quando os prótons presentes no gás coronal e no gás entre as nuvens se combinam com elétrons, originando átomos de hidrogênio (H). Nessas condições, coexistem átomos de hidrogênio e moléculas de hidrogênio (H₂). Com a redução gradual da temperatura e o aumento da densidade, as nuvens difusas tornam-se opacas à radiação ultravioleta. Esse bloqueio permite que as moléculas de hidrogênio se tornem predominantes, transformando as nuvens difusas em nuvens moleculares (FONTANI, 2024). As nuvens moleculares, por sua vez, são os berços estelares, onde ocorrem o nascimento de estrelas e a formação de sistemas planetários, reiniciando o ciclo estelar.

Devido à enorme variedade de condições físicas e composição química, o estudo das reações no meio interestelar é desafiador. Principalmente, quando se referem às nuvens moleculares, onde o elemento hidrogênio (H) está presente na forma de hidrogênio molecular (H₂). Dessa forma, como se pode observar no gráfico, a sua densidade varia entre 10² à 10⁸ cm⁻³ e a sua temperatura pode variar de 10 até 100 K (DRAINE, 2011; FONTANI, 2024). Isto é, um intervalo considerável nos dois parâmetros, temperatura (T) e densidade (D). Obviamente, as condições físicas influenciam as interações entre as moléculas e as suas reações, propiciando uma grande variedade de composição química dessas nuvens.

Sendo assim, a evolução das condições físicas dessas nuvens, influencia na composição do material que irá dar origem a estrelas e sistemas solares. Dessa forma, torna-se importante para entender como é a evolução da química das espécies presentes nessas nuvens que darão origem a novos astros (CASELLI, 2012; JØRGENSEN, 2020). Uma das tecnologias que contribuiu para avanços significativos na composição desses ambientes são os novos e poderosos radiotelescópios que tiveram melhorias na sua sensibilidade e resolução angular

nas últimas décadas. As contribuições foram tantas que, aproximadamente, 240 moléculas foram detectadas até o ano de 2022 (FONTANI, 2024; MCGUIRE, 2022).

2.1.1. Identificação das moléculas presentes no meio interestelar

A detecção de moléculas no ISM é desafiadora devido às condições específicas do ambiente interestelar. A identificação de moléculas contendo fósforo na sua composição, como monóxido de fósforo (PN), fosfoacetileno (HCP) e fosfina (PH₃), é possível graças às transições rotacionais detectadas por radiotelescópios operando em comprimentos de onda na região do rádio. Este processo é facilitado pelas características fundamentais dos estados rotacionais moleculares, que são dominantes nas condições de baixa temperatura do ISM (FONTANI, 2024; YAMMOTO, 2017).

Devido às baixas temperaturas locais, as moléculas permanecem predominantemente em seus estados eletrônicos e vibracionais fundamentais, de menor nível de energia. Nessas condições, a emissão e absorção de radiação ocorrem apenas em transições entre estados rotacionais. A energia associada a essas transições é determinada pelo momento de inércia da molécula e pela sua geometria. Para moléculas contendo fósforo, a energia rotacional (E_J) é descrita pela Equação 2.1, a Equação 2.2 revela a constante rotacional do rotor rígido (B_{rot}) (TOWNES, 2013; FONTANI, 2024).

$$E_J = hB_{rot}J(J + 1) \quad (2.1)$$

$$B_{rot} = \frac{h}{8\pi^2I} \quad (2.2)$$

Onde pode ser observado a constante de Planck (h), a constante rotação do rotor rígido (B_{rot}), que depende do momento de inércia da molécula, o número quântico rotacional (J). Dessa forma, a constante rotacional tem unidade de frequência, sendo representada por, s⁻¹ ou hertz (Hz) (TOWNES, 2013; FONTANI, 2024). Este modelo mostra que moléculas mais pesadas ou com ligações mais longas possuem menores valores de constante rotacional do rotor rígido (B_{rot}) e, conseqüentemente, menores níveis energéticos rotacionais, pois a constante rotacional é diretamente proporcional à energia rotacional, conforme pode ser visto na Equação 2.1 e 2.2. Isso porque, o momento de inércia pode ser expresso matematicamente conforme a Equação 2.3 (SEARS, 2008).

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \quad (2.3)$$

Onde pode ser observado, o somatório do produto da massa (m_i) e o quadrado da distância perpendicular ao eixo de rotação (r_i) determina a grandeza momento de inércia de um sistema (SEARS, 2008). Ademais, baseando-se na energia rotacional, é possível obter uma expressão que associa a frequência da radiação com a transição rotacional, representada pela Equação 2.4 (TOWNES, 2013; FONTANI, 2024).

$$\nu = 2B_{rot}(J + 1) \quad (2.4)$$

Como a frequência da radiação é diretamente proporcional a constante rotacional do rotor rígido (B_{rot}), então moléculas mais pesadas e ligações mais longas diminuem a frequência da radiação, assim como a sua energia (TOWNES, 2013; FONTANI, 2024).

A presença de radicais e íons moleculares que são espécies altamente reativas nas nuvens interestelares sugere que o meio reacional está em pressões e temperaturas extremamente baixas em comparação com as temperaturas presentes no nosso planeta. Por esse motivo, espécies químicas altamente reativas conseguem existir por tempo suficiente para serem detectadas. Outro fator importante, a presença de espécies iônicas sugere que as nuvens interestelares são plasmas fracamente ionizados (YAMMOTO, 2017).

Os radiotelescópios modernos, como o Atacama Large Millimeter Array (ALMA), são fundamentais para a detecção de moléculas no meio interestelar. Eles capturam as assinaturas espectrais dessas transições rotacionais em altíssima resolução. As moléculas com momento de dipolo elétrico (μ) maior tem emissões mais intensas, e conseqüentemente, são mais fáceis de serem detectadas. No entanto, moléculas simétricas ou quase simétricas, como PH_3 , apresentam apenas transições vibracionais ou eletrônicas detectáveis, tornando difícil a sua detecção no ISM que é baseado nas transições rotacionais devido às condições temperatura extremamente baixa (FONTANI, 2024).

2.1.2. Formação de moléculas no meio interestelar

Embora já se conheçam as espécies presentes no meio interestelar, é fundamental compreender as interações entre essas espécies, assim como os processos pelos quais elas se formam e se destroem (PIMENTEL, 2006). Nesse contexto, modelos têm sido desenvolvidos para aprimorar o entendimento das reações químicas que ocorrem nesse ambiente. Um desses modelos descreve as reações que podem ocorrer na fase gasosa, enquanto outro foca nas reações que acontecem nas superfícies dos grãos de poeira (VIANA, 2015).

Atualmente, os modelos que descrevem reações na fase gasosa são mais amplamente estudados devido à sua simplicidade. Em contrapartida, os modelos que abordam as reações nas superfícies dos grãos de poeira, por apresentarem maior complexidade, são menos explorados no contexto das reações nas nuvens interestelares. Ambos os modelos, no entanto, fazem uso de estudos experimentais combinados com simulações computacionais para proporcionar uma compreensão mais aprofundada dos processos reacionais (YAMMOTO, 2017).

Sendo assim, diversos elementos químicos que estão presentes na tabela periódica podem ser encontrados no meio interestelar que interagem entre si em condições de baixa pressão e temperatura para formar moléculas mais complexas. Tais elementos, como o carbono, oxigênio, hidrogênio, enxofre, nitrogênio e fósforo desempenham vários papéis fundamentais para a manutenção da vida como a conhecemos, pois estão presentes em diversas biomoléculas importantes. Entretanto, de todos esses elementos químicos, o fósforo é um dos que possuem menor abundância relativa, sendo que apenas 7 moléculas contendo fósforo em sua composição foram detectadas no ISM (FONTANI, 2024). Além disso, a

abundância relativa do fósforo em relação ao hidrogênio (P/H) é de cerca de $2,57 \times 10^{-7}$ na atual vizinhança do nosso sistema solar, Enquanto que os outros elementos citados anteriormente, importantes para a vida, tem uma abundância relativa superior; (YAMMOTO, 2017; ASPLUND, 2009).

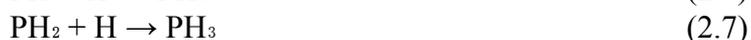
A baixa intensidade das emissões de moléculas contendo fósforo exige telescópios altamente sensíveis e melhorias contínuas na instrumentação, incluindo maior cobertura de largura de banda e avanços em receptores. Além disso, a integração de observações astronômicas, modelagem teórica e experimentos laboratoriais é essencial para refinar os parâmetros espectroscópicos dessas moléculas e prever novas assinaturas a serem detectadas no futuro (FONTANI, 2024). Assim, o estudo de transições rotacionais em moléculas contendo fósforo não apenas enriquece a compreensão sobre a química do meio interestelar, mas também contribui para o desenvolvimento de tecnologias de observação avançadas, consolidando a importância da astroquímica no entendimento do universo.

2.1.3. Importância do fósforo no meio interestelar

O fósforo é o 18º elemento mais abundante no meio interestelar, mas seu ciclo nesse ambiente ainda é pouco compreendido. Até 1987, apenas a molécula de PN havia sido identificado na fase gasosa. Estima-se que uma fração do fósforo se condense na forma do mineral schreibersita, $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, encontrado em certos tipos de meteoritos. Apesar da existência da condensação do fósforo para um sólido, ainda foram detectadas muitas atividades do fósforo em meio gasoso. Ao longo do desenvolvimento da astroquímica, foram detectadas substâncias contendo fósforo em sua composição em diversas regiões do espaço, como as moléculas PN e monóxido de fósforo (PO), em uma supergigante vermelha rica em oxigênio VY CMa no ano de 2007. Além da nebulosa protoplanetária rica em carbono CRL, onde foram detectadas as moléculas de PN e HCP (LODDERS, 1999; HALFEN, 2008; PASEK, 2005).

Além disso, o fósforo é um elemento extremamente importante ao campo da astrobiologia, isso porque ele se encontra na estrutura de macromoléculas importantes na bioquímica como ácido desoxirribonucleico (DNA), ácido ribonucleico (RNA), adenosina trifosfato (ATP), fosfolipídios entre outras moléculas com importância para manutenção da vida. Esses foram alguns exemplos que apontam a importância das moléculas contendo o átomo de fósforo (P) (MOLPECERES, 2021; FONTANI, 2024).

Dentre as diversas espécies de fósforo presentes no meio interestelar, a fosfina (PH_3) é a que mais chama a atenção. Sua formação pode ocorrer por meio de reações de hidrogenação subsequente, que acontecem na superfície dos grãos de poeira interestelar, conforme representado nas Equações 2.5, 2.6 e 2.7. Devido ao tunelamento quântico, a fosfina não necessita de irradiação energética para reagir a baixas temperaturas com um átomo de hidrogênio (H), formando o hidrogênio molecular (H_2) e o radical (PH_2). Este último (PH_2) promove a dessorção química de outra molécula de fosfina (PH_3) após reagir com um átomo de hidrogênio, liberando assim a fosfina para a fase gasosa (MOLPECERES, 2021).



A fosfina (PH_3) pode gerar outras moléculas contendo fósforo por meio de interações com análogos de raios cósmicos (MOLPECERES, 2021; TURNER, 2015). Uma classe dessas moléculas é formada pelos monohalogenados de fosfina, como o fluoreto de fosfina (PH_2F). Esta molécula é formada pela reação entre a fosfina (PH_3) e o flúor (F_2) em uma matriz de argônio e foi detectada por Andrew e Withnall em 1989. Outro exemplo é o cloreto de fosfina (PH_2Cl), cuja formação na fase gasosa foi atribuída a um mecanismo distinto, revelando mais uma via potencial para a química envolvendo fósforo no meio interestelar (VIANA, 2016).

O estudo da evolução química e física do fósforo é essencial para viabilizar futuras detecções de moléculas contendo esse elemento no meio interestelar. Além disso, é fundamental para compreender o comportamento de radicais como PH , H e PH_2 , que apresentam alta reatividade e tempos de meia-vida curtos, tornando sua detecção direta desafiadora. Por isso, as reações de formação e decomposição desses radicais desempenham um papel crucial na compreensão de sua dinâmica no meio interestelar. Uma abordagem promissora para aprofundar esse entendimento é o uso de simulações computacionais de estrutura eletrônica. Essas simulações permitem uma descrição detalhada e precisa dos mecanismos reacionais, fornecendo informações que complementam as observações experimentais e ajudam a decifrar os processos químicos do fósforo nesse ambiente.

Outra categoria de moléculas que desperta grande interesse são as espécies químicas presentes em ambientes circumstelares, como os envelopes de estrelas evoluídas ricas em carbono, que fornecem informações cruciais para a compreensão dos processos de nucleossíntese estelar e a evolução química do meio interestelar. Dentre essas espécies, o radical fosfeto de dicarbono (CCP) tem atraído atenção, e este estudo foca nos mecanismos propostos para sua formação. Modelos convencionais de ambientes circumstelares não previam a abundância observada de CCP, o que torna a investigação de mecanismos de formação plausíveis essencial. Nesse contexto, foram propostas duas rotas reacionais para a formação do CCP a partir de moléculas neutras, com o monofosforeto de carbono (CP) e outros radicais contendo carbono, como CCH e C_3H , atuando como reagentes, conforme ilustrado nas Equações 2.8 e 2.9 (HALFEN; 2008).



Devido à natureza radicalar dos reagentes, as taxas dessas reações podem ser relativamente altas, com $k \sim 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (HALFEN; 2008).

2.2. Mecânica quântica e estrutura eletrônica

O estudo da mecânica quântica teve início no fim do século XIX, pois cientistas ficaram perplexos com as observações experimentais que envolviam a relação da matéria e as ondas eletromagnéticas. Sendo assim, iniciou uma tentativa da compreensão da natureza do elétron e da radiação eletromagnética por meio da mecânica clássica, elaborada por Isaac Newton, em sua obra *Philosophiæ Naturalis Principia Mathematica* (Princípios Matemáticos da Filosofia Natural) que foi publicado em 1687. Embora a sua obra tenha contribuído de maneira significativa para o entendimento de fenômenos que acontecem em proporções

macro, quando foi aplicada para explicar as observações experimentais em escalas subatômicas, apresentou diversas divergências com as informações observadas (FLOWERS, 2019).

Devido ao caráter ondulatório da matéria, tornou-se necessário aprofundar as teorias a respeito desse aspecto. Dessa forma, o Erwin Schrödinger, um cientista austríaco, realizou grande contribuição para a mecânica quântica ao propor uma equação diferencial que as suas soluções são funções de onda de uma partícula, em 1927, onde o seu comportamento não se trata de um objeto pontual em que tem uma trajetória bem definida, mas sim, uma função matemática em que os seus valores variam com a posição. Essa equação está sendo representada na Equação 2.10, onde pode ser visto os operadores que são aplicados na função de onda (Ψ), conhecidos como energia cinética, potencial e total, sendo representados separadamente na Equação 2.11 e 2.12 (JENSEN, 1999; ATKINS, 2014)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.10)$$

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \psi(r) \quad (2.11)$$

$$\hat{V} = V(r)\psi(r) \quad (2.12)$$

Nessas equações, o \hbar a constante de Planck reduzida que é a constante de Planck dividida por 2π , m é a massa da partícula, Ψ a função de onda em função das coordenadas espaciais, $V(r)$ o potencial associado ao sistema e E a energia total do sistema. Podendo ser subdivididos o termo T que é referente a energia cinética e o termo V referente a energia potencial.

A principal função da equação de Schrodinger é calcular a função de onda (Ψ) e a sua energia (E) correspondente de um sistema composto por multi partículas subatômicas. Além disso, o físico alemão Max Born foi capaz de propor uma interpretação física para as funções de onda obtidas como resultados após os cálculos, em que o quadrado da função de onda é proporcional a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula naquela região. Dessa forma, pode-se obter uma região do espaço onde se tem a probabilidade de se encontrar uma partícula, uma nuvem de probabilidades

Uma alternativa à Equação 2.10 é reescrevê-la considerando o operador Hamiltoniano H , derivado da função hamiltoniana da mecânica clássica. Esse operador representa a soma dos termos de energia cinética T e energia potencial V na equação de Schrödinger, permitindo que a expressão seja apresentada de forma mais simplificada, como demonstrado na Equação 2.13 (LEVINE, 2013; HOLLAUER 2008).

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.13)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(r) + V(r)\psi(r) \quad (2.14)$$

Essa simplificação de notação se torna muito importante quando se estuda sistemas multieletrônicos, onde existe uma maior quantidade de partículas envolvidas e suas respectivas interações. Além das simplificações com a substituição de termos complexos para notações, os cientistas criaram um novo sistema de unidade, visto que o Sistema de Unidade

Internacional (SI) oferecia números muito pequenos, pois as variáveis e constantes são representados por números muito pequenos no SI. Sendo assim, criou-se Unidade Atômica (UA) que baseou a carga elementar (e), massa do elétron (m_e), constante de Planck reduzida (\hbar) e a constante de Coulomb ($1/4\pi\epsilon_0$) tendo valores unitários, ou seja, todas essas constantes mencionadas anteriormente valem 1 na UA. Isso facilita os cálculos e expressões, tornando mais fácil o desenvolvimento e o processamento dessas informações. Para o estudo de sistemas químicos, o Hamiltoniano total no SI é dado pela Equação 2.15 (ATKINS, 2014; LEVINE, 2013; JENSEN, 1999).

$$\widehat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \quad (2.15)$$

No operador, o índice N e M que estão presentes nos somatórios são o número de elétrons e de núcleos, respectivamente. Também está presente a constante de Planck reduzida (\hbar), a massa do núcleo (M_A), a massa do elétron (m_e), a permissividade no vácuo (ϵ_0), número atômico dos núcleos A (Z_A) e B (Z_B), carga elementar (e), representação da distância entre o elétron i e o núcleo A (r_{iA}), a distância entre os elétrons (r_{ij}), a distância entre os núcleos (r_{AB}) e o operador Laplaciano que é a soma de todas as derivadas parciais nas 3 dimensões das coordenadas cartesianas. Nesse operador, seria aplicado para sistemas quânticos que contém mais de um núcleos e elétron, sendo o somatório responsável por somar todos os núcleos e elétrons presentes no sistema. Dessa forma, é possível imaginar a complexidade envolvida para se resolver a equação de Schrödinger utilizando essa expressão (HOLLAUER 2008; SHERRILL, 2005).

O hamiltoniano dado na Equação 2.15 pode ser simplificado usando unidades atômicas (UA) e reescrito como na Equação 2.16

$$\widehat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.16)$$

Assim, para se montar um operador de um sistema eletrônico precisa considerar todas as partículas e as suas interações. Sendo assim, quanto mais elétrons e núcleos presentes, maior será a expressão matemática para descrevê-lo, e conseqüentemente, maior a complexidade dos cálculos a serem feitos para resolver o sistema. Portanto, é muito importante realizar as simplificações necessárias para melhorar a análise dos termos, torna-se possível compactar mais a expressão se usarmos as notações apropriadas para descrever esse conjunto de operações, a Equação 2.17 mostra as expressões com os operadores substituindo cada conjunto de operações, ou seja, o operador molecular Hamiltoniano total expresso como a soma de vários operadores (LEVINE, 2013; HOLLAUER 2008).

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n(R) + \widehat{T}_e(r) + \widehat{V}_{ne}(R, r) + \widehat{V}_{ee}(r) + \widehat{V}_{nn}(R) \quad (2.17)$$

Neste operador, olhando os termos da esquerda para a direita, vemos que os dois primeiros termos são referentes à energia cinética de todos os núcleos ($T_n(\mathbf{R})$) e o de todos os elétrons ($T_e(\mathbf{R})$). Enquanto, o restante refere-se a energia potencial atração eletrostática entre os núcleo e os elétrons ($V_{ne}(\mathbf{R},\mathbf{r})$), energia potencial de repulsão entres os elétrons ($V_{ee}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) e a energia potencial de repulsão entre os núcleos ($V_{nn}(\mathbf{R},\mathbf{r})$).

A aproximação de Born-Oppenheimer tornou mais simples a resolução da equação de Schrödinger de sistemas multieletrônicos, e a sua base, aproveita a diferença de massa entre os núcleos dos átomos ou moléculas e o elétron. Sendo a massa do núcleo bem maior que a massa do elétron, a aproximação consiste em considerar que os núcleos são estáticos em relação aos elétrons. Permitindo que ocorra mais simplificação na expressão, conforme pode ser visto na Equação 2.18 (LEVINE, 2013; HOLLAUER 2008).

$$\widehat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2.18)$$

Essa aproximação facilita agrupar todos os termos eletrônicos da expressão, gerando o operador Hamiltoniano eletrônico que é um operador que é composto apenas pela parte eletrônica, e apenas um termo de repulsão nuclear fica presente. Sendo a Equação 2.19 a representação simplificada.

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{el} + \widehat{V}_{nn} \quad (2.19)$$

Para sistemas polieletrônicos, esta equação não possui solução analítica e para isto torna-se necessário empregar aproximações e métodos numéricos para ter uma solução mais próxima da realidade. A principal solução para este tipo de sistema é o método de Hartree-Fock, que busca resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas polieletrônicos. Sua principal aproximação reside no tratamento da interação intereletrônica como um campo médio. Cada elétron é considerado movendo-se sob a influência de um campo eletrostático médio gerado pelos demais elétrons, negligenciando a correlação eletrônica instantânea (GOMES, 2021; SOUZA, 2022).

No entanto, as coordenadas eletrônicas por si só não são suficientes para descrever adequadamente um átomo, uma vez que é essencial considerar o momento de spin dos elétrons. Essa propriedade foi descoberta por meio do experimento de Stern e Gerlach, no qual se observou que o momento magnético dos elétrons assume apenas dois valores discretos, um positivo e outro negativo, fenômeno inicialmente denominado "quantização espacial". Em 1925, Wolfgang Pauli formulou o princípio da exclusão de Pauli, uma regra fundamental que rege os elétrons e os orbitais, afirmando que dois elétrons só podem ocupar o mesmo orbital se tiverem spins emparelhados. Essa descoberta tornou indispensável a incorporação do spin ao modelo de mecânica quântica. Para isso, a função de onda deve obedecer ao princípio da antissimetria, o qual estabelece que a permutação de quaisquer duas partículas deve resultar em uma inversão de sinal, como ilustrado na Equação 2.20 (SAKURAI, 2020; LEVINE, 2013; HOLLAUER 2008).

$$\Psi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_n) = -\Psi(q_2, q_1, q_3, \dots, q_n) \quad (2.20)$$

Em que, $q_i \equiv r_i, \theta_i, \phi_i, \omega_i$ onde $1 \leq i \leq n$ para o i -ésimo elétron, vemos que as variáveis são referente as coordenadas polares (r_i, θ_i, ϕ_i). Entretanto, foi acrescentada uma variável referente a coordenada spin (ω_i). Dessa forma, uma maneira de incorporar a antissimetria na função de onda é utilizando o determinante de Slater, onde as linhas representam os elétrons e as colunas correspondem aos spin-orbitais (LEVINE, 2013; HOLLAUER, 2008). Matematicamente, a função de onda do sistema é aproximada por um determinante de Slater, que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli.

O princípio variacional é uma ferramenta matemática que estabelece que a energia de qualquer função de onda normalizada escolhida como aproximação para o estado fundamental, sempre irá fornecer uma energia igual ou maior ao do estado fundamental, isso pode ser descrito matematicamente pela Equação 2.21

$$E_{var} = \frac{\langle \Psi_{teste} | H | \Psi_{teste} \rangle}{\langle \Psi_{teste} | \Psi_{teste} \rangle} \geq E_0 \quad (2.21)$$

Onde a energia variacional (E_{var}) é a energia média calculada com a função de onda de teste (ψ_{teste}), onde é a função de onda normalizável utilizada como aproximação para o estado fundamental que possuem um valor maior ou igual a energia exata do estado fundamental (E_0). Sendo assim, ao utilizar o determinante de Slater junto com o princípio variacional, torna-se possível obter o operador Fock ou Hartree-Fock, onde possui termos extras. Desta forma, a Equação 2.22 representa a formalismo do método Hartree-Fock (SOUZA, 2022)

$$\hat{F}u_i = \varepsilon_i u_i \quad (2.22)$$

Em que o operador Fock (F) é aplicado ao i -ésimo spin-orbital (u_i), obtendo-se o produto energia correspondente e o i -ésimo spin-orbital. Embora o método HF obtém-se a inclusão de repulsão eletrônica utilizando a ideia de um campo médio de repulsão de todos os elétrons com um único elétron, ainda assim é composto por uma aproximação, e ainda obtém um valor longe do que seria real. Desta forma, foram desenvolvidos métodos pós HF para se aproximar os cálculos ao máximo da realidade, e assim, obter resultados compatíveis com os dados experimentais (SOUZA, 2022).

O CCSD é um método pós-HF que busca recuperar explicitamente a correlação eletrônica, considerada na principal limitação do HF. O método utiliza o formalismo de cluster acoplado, que inclui excitações eletrônicas dos orbitais ocupados para os virtuais. O CCSD considera excitações simples e duplas, oferecendo alta precisão, geralmente superior à DFT, para diversas propriedades moleculares (LEVINE, 2013; HOLLAUER 2008). Sendo assim, tendo como base o resultado do método HF, o método CCSD utiliza um operador para corrigir os erros causados pela interação de campo médio. Desta forma, utiliza o operador de expansão de série de Fourier que pode ser visto na Equação 2.23.

$$\Psi = e^{\hat{T}} \Phi_0 \quad (2.23)$$

Em que, a função de onda molecular não relativística do estado fundamental (Ψ) é igual ao operador expansão de série de Taylor ($e^{\hat{T}}$) aplicado à função de onda Hartree-Fock (Φ). Dessa forma, surge um operador cluster (\hat{T}) em que gera excitações eletrônicas, onde essas excitações podem ser simples, duplas, triplas, a depender do nível de exatidão do cálculo. Entretanto, torna-se mais trabalhoso, exigindo maiores recursos de processamento dos computadores à medida que se aumenta as excitações. Sendo a expansão do operador representado na Equação 2.24.

$$e^{\hat{T}} \equiv 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!} \quad (2.24)$$

Em contraste com o HF, que se baseia na função de onda, a DFT (Density Functional Theory) fundamenta-se na densidade eletrônica do sistema. Os teoremas de Hohenberg-Kohn estabelecem que todas as propriedades do estado fundamental de um sistema são unicamente determinadas por sua densidade eletrônica. O DFT busca, portanto, encontrar um funcional que relaciona a densidade eletrônica com a energia do sistema. Primeiramente, o modelo foi desenvolvido por Thomas-Fermi, entretanto, acabou falhando no desenvolvimento do modelo, mas inspirou a criação do teorema de Hohenberg-Kohn por Pierre Hohenberg e Walter Kohn, em 1964. Este teorema foi importante, pois definiu que a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ está relacionado com a potencial externo $v_{(ext)}(\mathbf{r})$, entre outras propriedades fundamentais (SOUZA, 2022)

Entretanto, o teorema não mostrou como chega ao resultado, apenas garantia a existência de um funcional. Entretanto, um ano após o teorema, a resposta veio por meio das equações de Kohn e Sham (KS). Nessa equação, problemas com muitos corpos elétricos foram resolvidos com apenas 3 coordenadas sob efeito de um potencial externo, ou seja, sob efeito de partículas externas, como por exemplo, o núcleo. Isso foi expresso matematicamente pela Equação 2.25 (PAIVA, 2024)

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{(ext)}\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

Nela, vemos que a energia como um funcional da densidade eletrônica ($E[\rho]$) é igual a soma entre um funcional universal da densidade ($F[\rho]$) e a integral do produto entre o espaço do potencial externo $v_{(ext)}(\mathbf{r}_i)$ e a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Após a realização de diversas operações matemáticas, é possível obter o operador KS que fornece a energia KS, onde representa as energias do orbital KS ocupados por partículas KS. O operador KS pode ser visto na Equação 2.26, onde a Equação 2.27 mostra a sua expansão

$$\hat{H}^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle = \varepsilon_i^{KS} |\varphi_i^{KS}\rangle \quad (2.26)$$

$$\hat{H}^{KS} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + v_{ext} + v_H + v_{xc} \quad (2.27)$$

Entretanto, para se calcular a energia total do sistema utilizando o método DFT, utiliza a Equação 2.28, logo após se obter os orbitais KS a partir dos quais se calcula a densidade eletrônica.

$$E_0[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho'(r')}{|r-r'|} - \int v_{(ext)}(r_i)\rho(r)dr + E_{xc} \quad (2.28)$$

Por esse método, é capaz de se obter a energia de um sistema quântico considerando a densidade eletrônica, ao invés de calcular a função de onda com grande quantidade de elétrons, tornando o cálculo trabalhoso.

A escolha entre HF, DFT e CC depende do sistema em estudo, das propriedades de interesse e dos recursos computacionais. O HF serve como uma aproximação inicial e base para métodos mais avançados. A DFT oferece um bom balanço entre precisão e custo computacional, sendo amplamente utilizada para uma vasta gama de aplicações. O CC, por sua vez, é a escolha adequada quando alta precisão é requerida, mesmo que à custa de um maior esforço computacional. O avanço contínuo na química computacional proporciona o desenvolvimento de novos métodos e aprimoramentos dos existentes, expandindo as possibilidades de estudo e compreensão dos fenômenos químicos (PAIVA, 2024; SOUZA, 2022)

3. OBJETIVO

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo investigar, por meio de cálculos computacionais de estrutura eletrônica, duas reações que ocorrem no meio interestelar: i) a formação e decomposição da fosfina (PH_3) a partir das espécies $\text{PH}_2 + \text{H}$ e ii) a formação da molécula CCP a partir das espécies C_2H e CP .

4. METODOLOGIA

4.1. Reação de formação e decomposição da fosfina

Primeiramente, utilizou-se o software do Avogadro para obter as coordenadas cartesianas geradas das espécies estudadas, tais como, hidrogênio molecular (H_2), hidrogênio atômico (2H), fosfina singleto e tripleto (1PH_3 ; 3PH_3), radicais (1PH ; 3PH ; 2PH_2).

Logo após, partindo das coordenadas geradas pelo Avogadro, realizou-se uma otimização pelo software MOLPRO (WERNER, 2015) utilizando dois métodos, DFT (Density Functional Theory) e UCCSD(T)-F12 (Unrestricted Coupled Cluster with Single Doubles and perturbative triples excitations). Para o método DFT foi utilizado o funcional M06-2X, com funções de base aug-cc-pV(T+d)Z. Já para o método UCCSD(T)-F12 foi usado a função de base cc-pVTZ-F12.

As otimizações seguiram uma ordem prioritária, as coordenadas importadas pelo Avogadro foram otimizadas utilizando o método DFT para se obter uma estimativa inicial da geometria. Utilizando-se essas coordenadas obtidas pelo método DFT, foram realizadas uma nova otimização estrutural utilizando o método UCCSD(T)-F12 a fim de se obter resultado refinado e mais preciso.

Dessa forma, obteve-se como resultados a energia relativa, geometria e frequência de vibração para cada espécie otimizada, gerando dados que foram tratados e interpretados com auxílio de ferramentas computacionais.

Em seguida, buscou-se identificar os possíveis estados de transição pela dissociação de um hidrogênio da fosfina através de um loop, ou seja, uma série de otimizações em que um hidrogênio ligado à fosfina se afasta do átomo de fósforo. Sendo assim, para esse procedimento, utiliza-se tanto o método DFT, como o UCCSD(T)-F12.

De posse dos resultados, analisaram-se as regiões que obtiveram o máximo de energia para identificar as coordenadas de sua estrutura. Posteriormente, essas coordenadas foram otimizadas seguindo o mesmo procedimento adotado na otimização das espécies, procedimento anterior

A identificação do estado de transição na segunda etapa para a formação do hidrogênio molecular, necessitou-se a utilização do software Orca (Neese, 2020), usando o método Nudged Elastic Band (NEB), uma vez que seria muito difícil avaliar o afastamento dos dois átomos de hidrogênio na geometria adequada usando o software MOLPRO.

Primeiramente, importaram-se as coordenadas do produto intermediário e reagentes com o auxílio do Avogadro, em seguida, analisaram-se os resultados gerados em busca das coordenadas da estrutura que indicavam a formação de um estado de transição. Por fim, otimizaram-se as coordenadas encontradas seguindo o mesmo procedimento dos casos anteriores.

4.2. Reação de formação da molécula de CCP

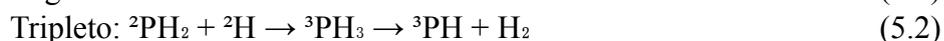
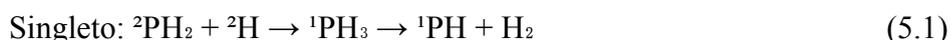
Para o estudo da reação de formação da molécula de CCP, o estudo foi similar ao da fosfina, onde foram otimizadas as geometrias e as energias dos reagentes (C_2H e CP), dos produtos (CCP e CH), bem como dos possíveis intermediários e estados de transição. Inicialmente, as estruturas foram otimizadas utilizando o método DFT com o funcional M06-2X e a base aug-cc-pV(T+d)Z. No refinamento dos cálculos, neste caso foi realizado um

cálculo de energia de ponto único (single point) no nível UCCSD(T)-F12, empregando a base cc-pVTZ-F12.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Reação de formação e decomposição da fosfina

De posse dos resultados calculados utilizando os métodos DFT e UCCSD(T)-F12, obteve-se a energia das espécies presentes tendo como referência os reagentes que são o hidrogênio atômico (^2H) com o radical ($^2\text{PH}_2$), onde há duas rotas reacionais para a formação e decomposição da fosfina, tanto a singleto, como a tripleto. Essas reações são representadas nas Equações estequiométricas 5.1 e 5.2.

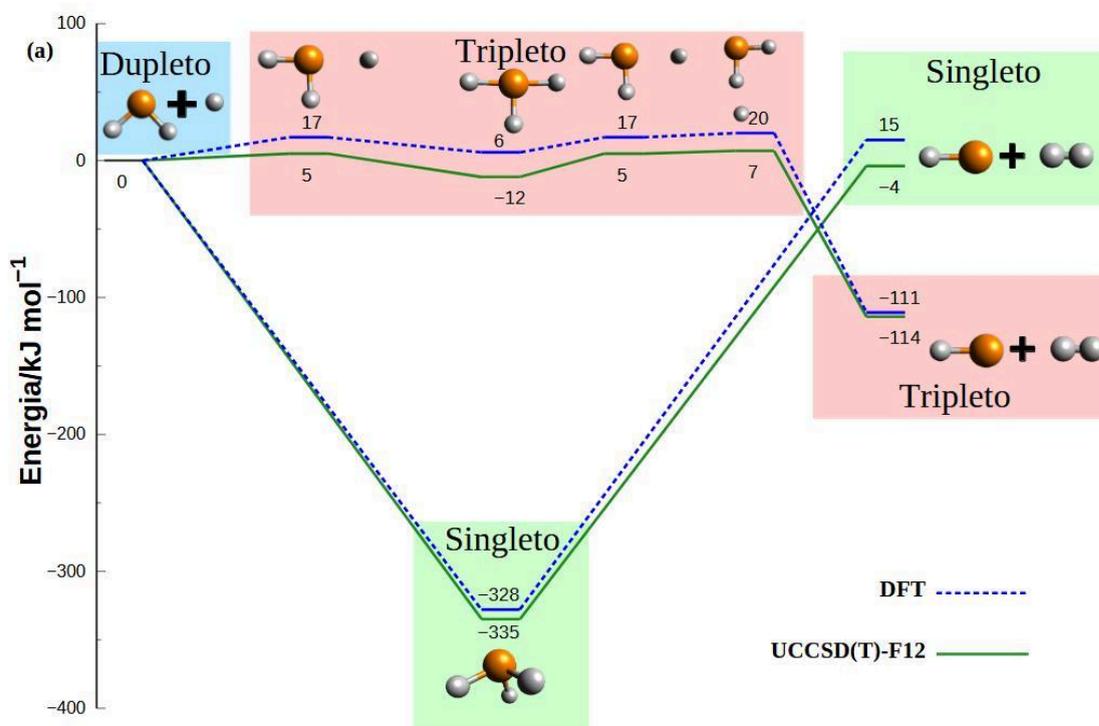


Essas reações foram propostas baseando-se no princípio em que uma superfície de energia singleto só pode converter em outra espécie química singleto, enquanto uma superfície duplete pode converter em espécie singleto ou tripleto. Sendo assim, o radical ($^2\text{PH}_2$) forma a fosfina singleto ($^1\text{PH}_3$) e tripleto ($^3\text{PH}_3$). Posteriormente, a fosfina singleto se decompõe no radical (^1PH) acompanhado por hidrogênio molecular e a fosfina tripleto se decompõe no radical (^3PH) acompanhado por hidrogênio molecular (Herzberg, 1963)

Por possuírem os mesmos reagentes como ponto de partida, estas reações são caracterizadas como competitivas, logo, torna-se importante o estudo das propriedades energéticas, termodinâmicas e cinéticas para compreender como é a distribuição da fosfina no meio interestelar e como segue a sua evolução ao longo do tempo.

Construiu-se um diagrama de energia em que é representado na Figura 2, onde cada espécie química presente nas duas reações foram identificadas e adicionadas, segundo a sua posição na etapa reacional.

Figura 2 - Diagrama de energia entre as espécies envolvidas na reação contendo os dois métodos, DFT e UCCSD(T)-F12.



Na Tabela 1, é possível visualizar de forma mais detalhada a energia relativa, ou seja, energia da superfície eletrônica, calculada utilizando os métodos DFT e UCCSD(T)-F12, tendo como referencial os reagentes (${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H}$).

Tabela 1 - Energia das espécies envolvidas nas reações para formação e decomposição da fosfina.

Reação química	Energia relativa ΔE (kJ/mol)			
	Caminho	DFT	UCCSD(T)-F12	Diferença
${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{TS}(1)$		17,088	5,076	12,012
${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{PH}_3$		5,645	-12,384	18,029
${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H} \rightarrow {}^1\text{PH}_3$		-327,609	-335,177	7,568
${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{TS}(2)$		19,671	6,968	12,703
${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H} \rightarrow {}^1\text{PH} + \text{H}_2$		14,556	-3,959	18,515
${}^2\text{PH}_2 + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{PH} + \text{H}_2$		-110,929	-114,053	3,124

Tanto o diagrama representado pela Figura 2 como a Tabela 1, apresentou uma proximidade dos valores que foi possível definir algumas propriedades energéticas a respeito das espécies químicas que participam da reação.

Dessa forma, a diferença de energia relativa entre as espécies nas etapas principais, calculada pelos dois métodos utilizados, ou seja, aquelas representadas nas equações

estequiométricas (5.1) e (5.2), sem considerar as espécies que representam os estados de transição (${}^3\text{TS}(1)$, ${}^3\text{TS}(2)$), atingiu um valor máximo de 18,515 kJ/mol, seguido por 18,029 kJ/mol, 7,568 kJ/mol e, por fim, a menor diferença, de 3,124 kJ/mol. Em ambos os métodos, a distribuição das espécies no diagrama apresentou um padrão semelhante, uma vez que as diferenças energéticas não ultrapassaram 18,52 kJ/mol. Assim, os valores obtidos foram suficientemente próximos para permitir a análise de alguns aspectos da estabilidade energética das espécies.

Sendo assim, devido à proximidade energética entre os valores, podemos observar que a fosfina singleto é mais estável energeticamente que a fosfina tripleto. Entretanto, o produto da decomposição da fosfina singleto, a molécula radical singleto (${}^1\text{PH}$), é menos estável energeticamente do que o produto da decomposição da fosfina tripleto que é a molécula radical tripleto (${}^3\text{PH}$). Sendo assim, embora exista uma preferência para formação da fosfina singleto (${}^1\text{PH}_3$), o seu produto da decomposição, o radical (${}^1\text{PH}$), é menos estável que o produto da decomposição do seu concorrente, radical (${}^3\text{PH}$).

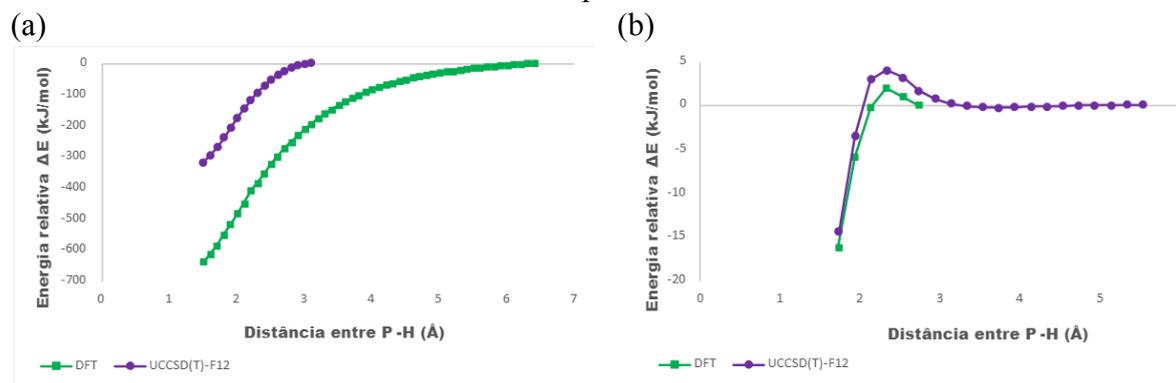
Entretanto, obtivemos resultados de duas espécies que tiveram uma diferença energética muito próxima dos reagentes (${}^2\text{PH}_2 + \text{H}$), ou seja, energia relativa próximo de zero, tornando inconclusivo alguns aspectos sobre a estabilidade energética dessas espécies químicas. Essas espécies são a fosfina tripleto (${}^3\text{PH}_3$) e dos produtos de decomposição da fosfina singleto (${}^1\text{PH} + \text{H}_2$), que não podemos afirmar nada sobre a sua estabilidade energética em comparação com os seus reagentes (${}^2\text{PH}_2 + \text{H}$). Isso porque, a fosfina tripleto apresentou o valor positivo de 5,645 kJ.mol⁻¹ no método DFT e um valor negativo de -12,384 kJ.mol⁻¹ no método UCCSD(T)-F12. De forma semelhante ao que aconteceu com o seu produto de decomposição da fosfina singleto (${}^1\text{PH} + \text{H}_2$) que apresentou um valor positivo de 14,556 kJ.mol⁻¹ e um valor negativo de -3,959 kJ.mol⁻¹ no método UCCSD(T)-F12. Apesar dessa diferença, o método UCCSD(T)-F12 tem resultado mais confiável devido ao seu nível de teoria mais sofisticado que o método DFT, mas mesmo assim, não é possível definir se a reação é espontânea energeticamente por apresentar como resultado um valor muito próximo do zero para a energia relativa.

Já em relação aos estados de transição encontrados, todos são dispostos na rota reacional tripleto, obteve-se 3 TS ao longo do processo da formação e decomposição da fosfina tripleto. Apresentando uma diferença de energia entre os métodos de 12,012 kJ.mol⁻¹, no estado de transição da primeira etapa processo reacional e o primeiro estado de transição da segunda etapa do processo (${}^3\text{TS}(1)$), que é o mesmo. Além de apresentar a diferença de 12,703 kJ.mol⁻¹ para o segundo estado de transição da segunda etapa do processo (${}^3\text{TS}(2)$).

Outras informações importantes obtidas pelos cálculos computacionais, estão dispostas na Tabela 6 que se encontra no Anexo I e nas Figuras 7 que estão dispostas no Anexo III. Essas informações se tratam das propriedades das moléculas, tais como os comprimentos e ângulos das espécies químicas (caso exista mais de 3 átomos na molécula), as frequências de vibração e a geometria da espécie química.

O afastamento de um átomo de hidrogênio das moléculas de fosfina singleto e tripleto, pode ser acompanhado tanto pelo Figura 3a e 3b, respectivamente. Em que um átomo de hidrogênio ligado ao fósforo se afasta até uma distância em que não existe mais ligação química entre esses átomos. Já o Anexo III mostra o modelo tridimensional de todos os estados estacionários encontrados neste trabalho, na Figura 7.

Figura 3 - Afastamento do hidrogênio da molécula de fosfina nos estados (a) singlete (b) tripleto.



A molécula de fosfina singlete não apresentou nenhuma barreira energética, demonstrando que o afastamento de um dos hidrogênios na estrutura da fosfina singlete, ocasiona no aumento de energia do sistema até atingir um valor em que fica constante, tanto no método DFT como no UCCSD(T)-F12.

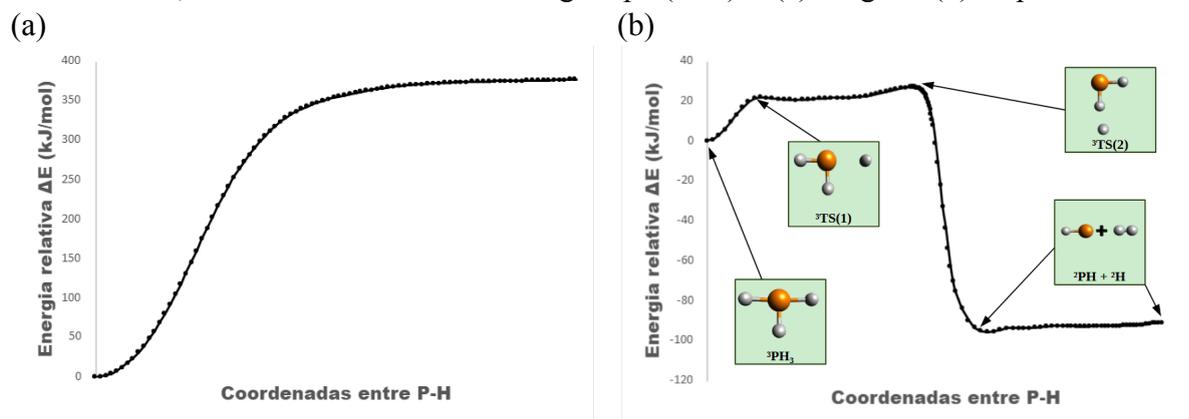
Outra informação importante da fosfina singlete é a sua geometria trigonal piramidal. Essa geometria promove uma simetria em que todos os hidrogênios ligados ao fósforo são equivalentes. Dessa forma, o afastamento de qualquer hidrogênio ligado ao fósforo reproduz o mesmo comportamento teórico.

Entretanto, a fosfina tripleto, ao contrário da fosfina singlete, apresenta um pico máximo de energia, conseqüentemente, ocorre a sua redução a antes da energia atingir um valor constante. Essa barreira energética é característica da presença de uma estrutura estado de transição (ET), ou transition states (TS), esse comportamento foi apresentado em ambos os métodos (DFT e UCCSD(T)-F12).

Por fim, ao realizar a otimização dessa estrutura pelo método DFT foi identificado a estrutura do estado de transição que corresponde ao estado de maior valor energético na transição de um reagente para um produto, sem ser nenhum destes. Logo, no Anexo II estão representadas as propriedades deste estado de transição identificado, tais como os comprimentos e os ângulos das ligações desta espécie.

Através do software ORCA foi encontrado a rota em que ocorre a menor mudança energética para a decomposição da fosfina (singlete e tripleto). O gráfico de energia com relação a essas trajetórias, é mostrado na Figura 4, sendo a Figura 4a a decomposição da fosfina singlete e a Figura 4b a decomposição da fosfina tripleto.

Figura 4 - Energia de formação do hidrogênio molecular a partir da fosfina utilizando nível de DFT, funcional M06-2X e base aug-cc-pV(T+d)Z (a) Singlete (b) Tripleto.



Semelhante a etapa anterior, a fosfina singlete não mostrou indícios de estado de transição através deste método. Por outro lado, na fosfina tripleto foi observado que apresentou dois picos de energia seguidos, sugerindo que existem mais 2 estados de transição para a formação do produto de decomposição pela rota reacional tripleto. Sendo assim, ao analisar a trajetória de menor energia para a formação do produto de decomposição da fosfina tripleto, podemos subdividir em 4 fases. A primeira fase é o afastamento do átomo de hidrogênio até ocorrer a quebra de ligação entre os átomos de hidrogênio e o fósforo da fosfina tripleto, um processo que é inverso para a formação da fosfina tripleto, em que ocorre o afastamento de um dos hidrogênios equivalentes. Dessa forma, foi deduzido que o primeiro estado de transição na segunda etapa reacional é o mesmo estado de transição para a formação da fosfina tripleto na primeira etapa reacional. Já na segunda etapa da reação, ocorre o deslocamento do átomo de hidrogênio até a região do espaço atrás do hidrogênio mais próximo. Esse posicionamento está localizado bem próximo de um dos orbitais anti ligante da molécula de PH_2 , uma posição fundamental para o que ocorre na próxima etapa.

Na terceira etapa, ocorre simultaneamente a quebra da ligação entre o hidrogênio-fósforo e a formação de ligação entre os hidrogênios. Onde provavelmente ocorre a formação do segundo estado de transição dessa etapa, sendo identificado pelas duas otimizações utilizado o método DFT e UCSSD. Por fim, na quarta etapa, ocorre o afastamento do hidrogênio molecular, deixando como produto o radical tripleto (^3PH). Logo, essa trajetória possui duas barreiras energéticas que formam o estado de transição, ou seja, é uma rota desfavorável energeticamente. Visto que a molécula de fosfina tripleto (PH_3) precisa receber uma certa quantidade de energia para vencer as barreiras impostas pelos 2 estados de transição.

Na visão final da rota reacional singlete, a reação proposta pode ser representada pela Equação 5.3. Além disso, a Tabela 2 apresenta os resultados mais detalhados da energia relativa dessa rota reacional.

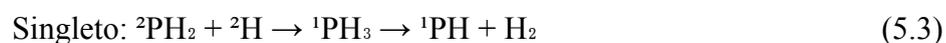


Tabela 2 - Energia das espécies químicas presentes na rota reacional singlete.

Singlete

	Espécies químicas	Energia relativa (kJ/mol)		
		DFT	UCCSD(T)-F12	Diferença
Reagente	$^2\text{PH}_2 + ^2\text{H}$	0,000	0,000	0,000
Produto Intermediário	$^1\text{PH}_3$	-327,609	-335,177	7,568
Produto Final	$^1\text{PH} + \text{H}_2$	14,556	-3,959	18,515

Essa rota reacional, onde o reagente forma um produto intermediário mais estável que o produto final da reação, não passa por nenhuma barreira energética. Dessa forma, é uma reação favorável para a formação da fosfina singleto ($^1\text{PH}_3$), e desfavorável para a decomposição dessa fosfina para os radicais singletos ($^1\text{PH} + \text{H}_2$), o que justifica sua estabilidade no ISM.

Na visão final da rota reacional tripleto, a reação proposta pode ser representada pelas equações 5.4. Além disso, Tabela 3 que apresenta os resultados mais detalhados da energia relativa dessa rota reacional que é tão conturbada pelos estados de transição.

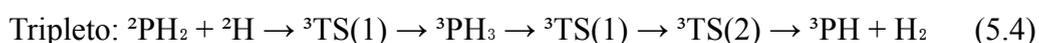


Tabela 3 - Energia relativa das espécies químicas envolvidas com base no método DFT e UCCSD(T)-F12.

	Espécies químicas	Tripleto		
		Energia relativa (kJ/mol)		
		DFT	UCCSD(T)-F12	Diferença
Reagente	$^2\text{PH}_2 + ^2\text{H}$	0,000	0,000	0,000
Estado de Transição	$^3\text{TS}(1)$	17,088	5,076	12,012
Produto Intermediário	$^3\text{PH}_3$	5,645	-12,384	18,029
Estado de Transição	$^3\text{TS}(1)$	17,088	5,076	12,012
Estado de Transição	$^3\text{TS}(2)$	19,671	6,968	12,703
Produto Final	$^3\text{PH} + \text{H}_2$	-110,929	-114,053	3,124

De maneira oposta, essa rota reacional apresenta 3 barreiras energéticas para a formação dos estados de transição que são o $^3\text{TS}(1)$ e $^3\text{TS}(2)$, sendo que a primeira barreira se repete na decomposição. Além de possuírem um produto intermediário que tenha uma energia relativa muito próxima do reagente. Sendo assim, a soma desses dois fatores mencionados, torna essa rota reacional energeticamente desfavorável em comparação com a rota concorrente.

Embora o produto final (^3PH) seja mais estável que o produto que a rota singleto (^1PH). A quantidade de barreiras e a energia relativa do produto intermediário próxima de zero, pode ser o suficiente para tornar a rota singleto a mais favorável, energeticamente. Entretanto, torna-se necessário a realização de estudos de outros campos do conhecimento, tais como a termodinâmica, cinética e experimentos empíricos para comprovar essa preferência da rota reacional.

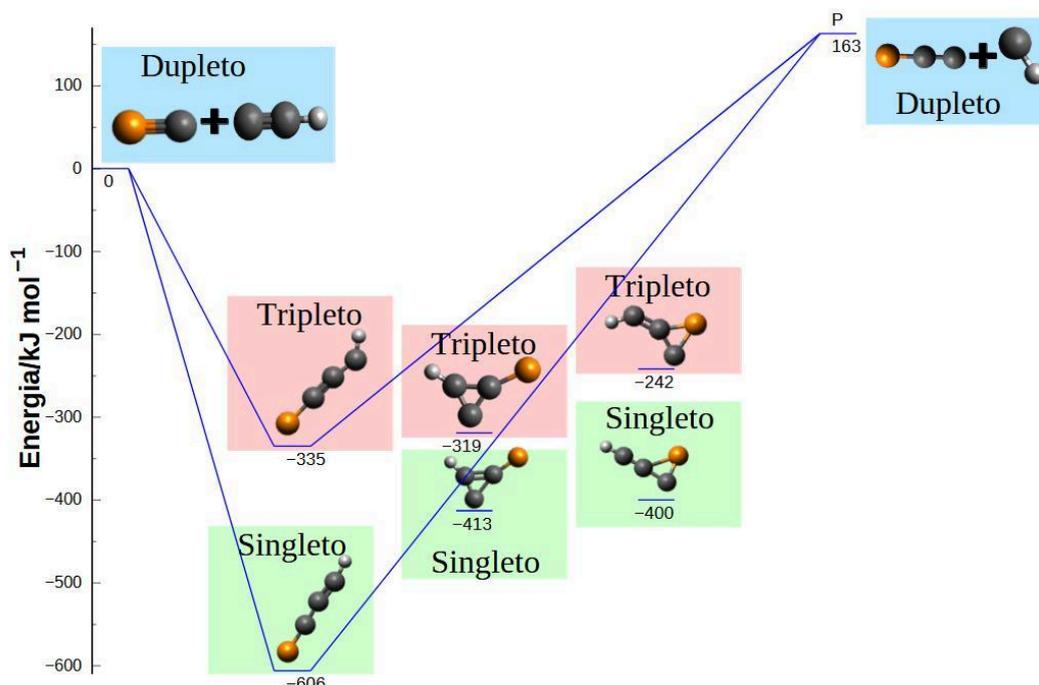
5.2. Reação de formação do CCP

Dentre as espécies que foram identificadas contendo fósforo, o CCP está entre as mais recentes descobertas e a busca por entender quais foram os mecanismos que levaram a sua formação despertam interesses nos campos da astroquímica, sendo assim, uma das rotas reacionais propostas está representada na Equação 5.3.



Um diagrama foi elaborado para representar os reagentes, produtos e seus possíveis intermediários, conforme mostrado na Figura 5. Nesse diagrama, os intermediários contendo fósforo foram classificados em três categorias: lineares, cíclicos formados exclusivamente por átomos de carbono e cíclicos onde o fósforo atua como heteroátomo na cadeia carbônica. A energia do reagente inicial (HCC + CP) foi utilizada como referência para a análise energética. Percebe-se que a energia dos produtos (CH + CCP) é maior do que a energia dos reagentes (CCH + CP), demonstrando que a reação é energeticamente desfavorável para a formação do produto. Desta forma, é mais provável que a reação ocorra de forma inversa, onde o CCP seria consumido como reagente ao invés de formado.

Figura 5 - Diagrama de energia entre as espécies envolvidas na reação para formação do CCP pelo métodos UCCSD(T)-F12.



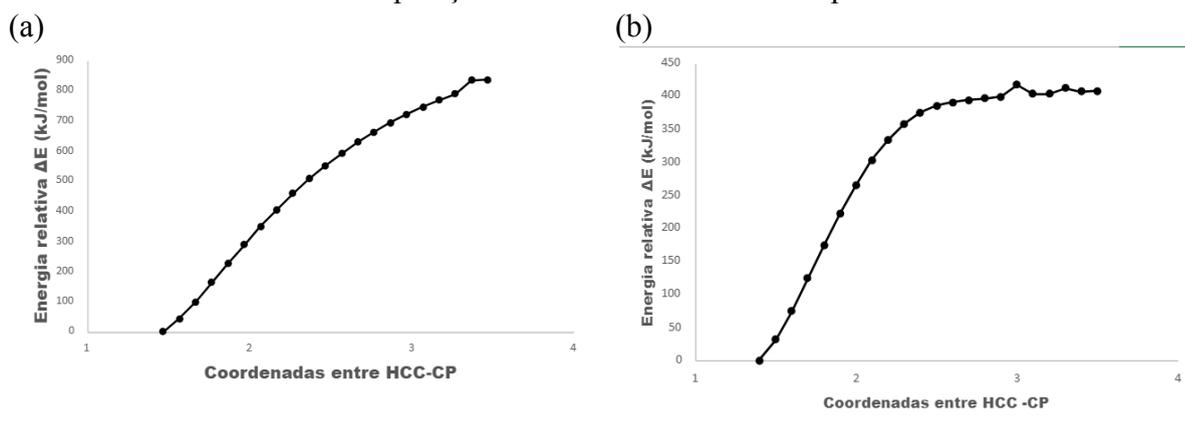
Na Tabela 4 está apresentada energia da superfície eletrônica relativa referente ao diagrama que foi apresentado da Figura 5, ou seja, energia, calculada utilizando os métodos UCCSD(T)-F12, tendo como referencial os reagentes (${}^2\text{CP}_2 + {}^2\text{CCH}$).

Tabela 4 - Energia das espécies envolvidas nas reações para formação do CCP.

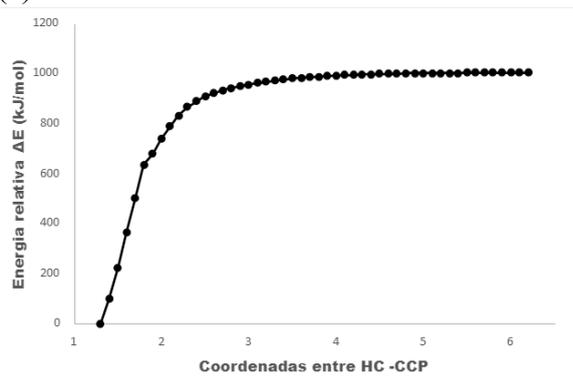
Descrição	Multiplicidade do estado eletrônico	Espécie química	Energia relativa ΔE (kJ/mol) UCCSD(T)-F12
Reagentes	dupletos	$^2\text{CP} + ^2\text{CCH}$	0
Intermediário linear	singleto	$^1\text{HCCCP}$	-636
Intermediário linear	tripleto	$^3\text{HCCCP}$	-392
Intermediário cíclico 1	singleto	$^1\text{H}^*\text{CCC}^*\text{P}$	-437
Intermediário cíclico 2	tripleto	$^3\text{H}^*\text{CCC}^*\text{P}$	-390
Intermediário cíclico 3	singleto	$^1\text{HC}^*\text{CCP}^*$	-417
Intermediário cíclico 4	tripleto	$^3\text{HC}^*\text{CCP}^*$	-277
Produtos dupletos	dupletos	$^2\text{CCP} + ^2\text{CH}$	161

Para identificar possíveis estados de transição, foi realizado o afastamento gradual dos átomos do intermediário linear (HCCCP) visando formar tanto os reagentes quanto os produtos. Na Figura 6, é apresentada a evolução da energia conforme as coordenadas do intermediário se aproximam das configurações dos reagentes ou produtos. Os resultados indicam que não há barreiras energéticas significativas para a formação dos intermediários nem para a formação dos produtos. No entanto, no que diz respeito aos possíveis estados de transição envolvidos na formação e decomposição dos intermediários cíclicos, não foi possível determinar com clareza a presença de barreiras energéticas, sendo necessário realizar novos cálculos para investigar esses caminhos reacionais de forma mais detalhada.

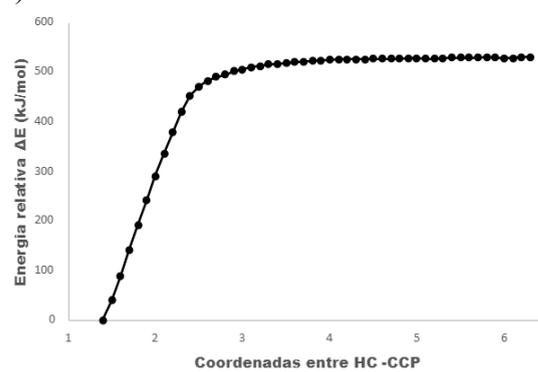
Figura 6: Energia de (a) formação do intermediário linear singleto (b) formação do intermediário linear tripleto (c) decomposição do intermediário linear singleto (d) decomposição do intermediário linear tripleto



(c)



(d)



6. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho investigou, por meio de cálculos computacionais, duas reações químicas de relevância para o meio interestelar: a formação e decomposição da fosfina (PH_3) a partir das espécies $\text{PH}_2 + \text{H}$, e a formação da molécula CCP a partir de C_2H e CP. Utilizando métodos como DFT (Density Functional Theory) e UCCSD(T)-F12, foi possível mapear rotas reacionais para compreender melhor os processos envolvidos.

Os resultados indicaram que a fosfina, na configuração eletrônica singleto, é energeticamente mais estável do que todas as outras espécies químicas analisadas, o que confirma sua predominância no meio interestelar. Por outro lado, a formação da molécula CCP a partir das espécies C_2H e CP mostrou-se endotérmica, sugerindo que esse processo é improvável nesse ambiente. Dessa forma, uma possível alternativa a formação da molécula de CCP, envolvendo os reagentes entre as moléculas C_3H e CP que pode gerar uma rota reacional promissora. Essa rota será investigada em estudos futuros para avaliar a viabilidade de formação de CCP como produto exotérmico.

Esses achados destacam a importância de métodos computacionais no estudo de reações químicas em condições astrofísicas, contribuindo para o entendimento dos mecanismos de formação e destruição de moléculas essenciais à química do meio interestelar. O trabalho abre caminho para novas investigações, como a inclusão de efeitos dinâmicos e estudos mais detalhados de barreiras de reação, ampliando o conhecimento sobre o ramo da astroquímica.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Physical Chemistry**: thermodynamics, structure, and change. 10. ed. New York: W. H. Freeman And Company, 2014. 1035 p.
- ASPLUND, Martin et al. The chemical composition of the Sun. **Annual review of astronomy and astrophysics**, v. 47, n. 2009, p. 481-522, 2009.
- CASELLI, Paola; CECCARELLI, Cecilia. Our astrochemical heritage. **The Astronomy and Astrophysics Review**, v. 20, p. 1-68, 2012.
- DRAINE, Bruce T. **Physics of the interstellar and intergalactic medium**. Princeton University Press, 2011.
- FLOWERS, Paul et al. **Chemistry: Atoms First 2e**. Houston, TX, USA: OpenStax, Rice University, 2019.
- FONTANI, Francesco. Observations of phosphorus-bearing molecules in the interstellar medium. **Frontiers in Astronomy and Space Sciences**, v. 11, p. 1451127, 2024.
- GOMES, Alexandre Coelho Rodrigues. Computational prediction of the stability and decomposition barriers of neutral molecular polynitrogens**. 2021. Dissertação (Mestrado em Química, subárea Físico-Química) — Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Química, Belo Horizonte
- HALFEN, D. T.; CLOUTHIER, D. J.; ZIURYS, Lucy M. Detection of the CCP Radical (X2IIr) in IRC+ 10216: a new interstellar phosphorus-containing species. **The Astrophysical Journal**, v. 677, n. 2, p. L101, 2008.
- HINSHAW, Gary et al. Nine-year Wilkinson Microwave Anisotropy Probe (WMAP) observations: cosmological parameter results. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 208, n. 2, p. 19, 2013.
- HOLLAUER, Eduardo. **Química quântica**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- JØRGENSEN, Jes K.; BELLOCHE, Arnaud; GARROD, Robin T. Astrochemistry during the formation of stars. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 58, n. 1, p. 727-778, 2020.
- LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. 7. ed. New York: Pearson, 2013. 714 p.
- LODDERS, K. et al. IAU symposium 191, asymptotic giant branch stars. **Astronomical Society of the Pacific**, San Francisco, v. 279, 1999.
- MCGUIRE, Brett A. 2021 census of interstellar, circumstellar, extragalactic, protoplanetary disk, and exoplanetary molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 259, n. 2, p. 30, 2022.

MOLPECERES, Germán; KÄSTNER, Johannes. Computational Study of the Hydrogenation Sequence of the Phosphorous Atom on Interstellar Dust Grains. **The Astrophysical Journal**, v. 910, n. 1, p. 55, 2021

NEESE, F. et al. ORCA, version 4.2.1, a quantum chemistry program package. Max-Planck-Institut für Kohlenforschung: Mülheim an der Ruhr, Germany, 2020.

PAIVA, Mateus Augusto Martins de. Estudo teórico da formação de moléculas de importância prebiótica no meio interestelar. 2024. Tese (Doutorado em Ciências - Química) — Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Belo Horizonte.

PASEK, Matthew A.; LAURETTA, Dante S. Aqueous corrosion of phosphide minerals from iron meteorites: a highly reactive source of prebiotic phosphorus on the surface of the early Earth. **Astrobiology**, v. 5, n. 4, p. 515-535, 2005.

PIMENTEL, André S.; VIANA, Rommel B.. A quantum chemical study for the multichannel reaction $\text{PH}_2 + \text{PH}_2$. **ScienceDirect**. 2006.

SAKURAI, Jun John; NAPOLITANO, Jim. **Modern quantum mechanics**. Cambridge University Press, 2020.

SEARS, FRANCIS et al. Física I: mecânica. **10ª Edição: Pearson Addison Wesley Editora**, 2008.

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

SHERRILL, C. David. The born-oppenheimer approximation. **School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology**, v. 242, 2005.

SOUZA, André Corrêa. Previsões computacionais de reações do fósforo no meio interestelar. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Tecnológica) — Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Belo Horizonte.

TOWNES, Charles H.; SCHAWLOW, Arthur L. **Microwave spectroscopy**. Courier Corporation, 2013.

TURNER, Andrew M. et al. A photoionization mass spectroscopic study on the formation of phosphanes in low temperature phosphine ices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 41, p. 27281-27291, 2015.

VIANA, Rommel B.; JR, Jaldyr J. G. Varela. TELLO, Ana C. M.; SAVEDRA, Ranulson M. L.; SILVA, Alvérico B.F. da.. The 1,2-hydrogen shift reaction for monohalogenophosphanes PH_2X and HPX ($\text{X}=\text{F},\text{Cl}$). **Molecular Physics**. 2016.

VIANA, Rommel B.; SILVA, Alvérico B.F.. Interaction between PH_3 and small water clusters: Understanding the electronic and spectroscopic properties. **Computational and Theoretical Chemistry**. 2015.

WERNER, H. et al. Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs. University of Cardiff Chemistry Consultants (UC3): Cardiff, Wales, UK, 2015.

YAMMOTO, S.. **Introduction to Astrochemistry**. Springer. 2017.

ANEXO I

Tabela 5 - Características das espécies químicas envolvidas nas duas rotas reacionais propostas.

			DFT	CCSD	Diferença	
Fosfina singleto	Distância entre as ligações (Å)	P-H ₁	1,414	1,419	-0,005	
		P-H ₂	1,415	1,419	-0,004	
		P-H ₃	1,413	1,420	-0,007	
	Ângulo entre as ligações (°)	H ₁ -P-H ₂	93,4	93,5	-0,1	
		H ₁ -P-H ₃	93,5	93,5	0,0	
		H ₂ -P-H ₃	93,4	93,5	-0,1	
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1		1023,04	1008,79	14,25
		Nr 2		1147,89	1139,70	8,19
		Nr 3		1176,76	1139,80	36,96
		Nr 4		2446,68	2406,19	40,49
		Nr 5		2463,86	2414,95	48,91
		Nr 6		2470,73	2415,12	55,61
Geometria molecular			Piramidal Trigonal			
Fosfina tripleto	Distância entre as ligações (Å)	P-H ₁	1,405	1,413	-0,008	
		P-H ₂	1,531	1,542	-0,011	
		P-H ₃	1,532	1,542	-0,010	
	Ângulo entre as ligações (°)	H ₁ -P-H ₂	92,1	92,0	0,1	
		H ₁ -P-H ₃	92,1	91,8	0,3	
		H ₂ -P-H ₃	175,7	176,3	-0,6	
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1		906,39	884,16	22,23
		Nr 2		913,27	907,10	6,17
		Nr 3		1155,71	1133,74	21,97
		Nr 4		1290,00	1249,58	40,42
		Nr 5		1792,53	1741,17	51,36
		Nr 6		2501,81	2443,27	58,54
Geometria molecular			Forma T			
Molécula de PH ₂ Dupleto	Distância entre as ligações (Å)	P-H ₁	1,416	1,424	-0,008	
		P-H ₂	1,418	1,424	-0,006	
	Ângulo entre a ligação (°)	H ₁ -P-H ₂	92,0	91,8	0,2	
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1		1139,58	1123,54	16,04
		Nr 2		2433,83	2382,35	51,48
		Nr 3		2446,30	2391,47	54,83
Geometria molecular			Angular			
Molécula de hidrogênio singleto (¹ H ₂)	Distância entre as ligações (Å)	P-H	0,742	0,743	-0,001	
	Número de onda (cm ⁻¹)	Nr 1	4452,73	4400,17	52,56	

	Geometria molecular		Linear		
Molécula de PH singlete (¹ PH)	Distância entre as ligações (Å)	P-H	1,420	1,423	-0,003
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1	2428,86	2371,37	57,49
	Geometria molecular		Linear		
Molécula de PH triplete (³ PH)	Distância entre as ligações (Å)	P-H	1,419	1,429	-0,010
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1	2427,59	2349,78	77,81
	Geometria molecular		Linear		

ANEXO II

Tabela 6: Características dos estados de transição encontrados na rota reacional tripleto.

		DFT	CCSD	Diferença	
TS(0) e TS(1)	Distância entre as ligações (Å)	P-H ₁	1,424	1,430	-0,006
		P-H ₂	1,412	1,421	-0,009
		P-H ₃	2,232	2,311	-0,079
	Ângulo entre as ligações (°)	H ₁ -P-H ₂	92,7	92,6	0,1
		H ₁ -P-H ₃	88,2	89,0	-0,8
		H ₂ -P-H ₃	179,1	178,4	0,7
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1	346,91	295,23	51,68
		Nr 2	542,40	466,23	76,17
		Nr 3	1132,72	1120,98	11,74
		Nr 4	2381,44	2337,08	44,36
Nr 5		2467,54	2481,77	-14,23	
Frequência de vibração imaginária (cm ⁻¹) Nr 1		408,65	362,20	46,45	
TS(2)	Distância entre as ligações (Å)	P-H	1,417	1,425	-0,008
		P-H	1,461	1,465	-0,004
		H-H	1,374	1,427	-0,053
	Ângulo das ligações (°)	H-P-H	90,7	91,1	-0,4
		H-H	165,9	171,4	-5,5
	Frequência de vibração (cm ⁻¹)	Nr 1	583,28	275,28	308,00
		Nr 2	1016,11	449,53	566,58
		Nr 3	1052,21	1084,79	-32,58
		Nr 4	1150,74	1728,78	-578,04
		Nr 5	2433,12	2381,05	52,07
Frequência de vibração imaginária (cm ⁻¹) Nr 1		2323,09	712,94	1610,15	

ANEXO III

Figura 7 - Geometrias otimizadas das espécies envolvidas na rota reacional (a) Molécula de hidrogênio singleto (b) Molécula de PH_2 duplete (c) Molécula de PH singleto (d) Molécula de PH tripleto (e) Molécula de PH_3 Singleto (f) Molécula de $^3\text{PH}_3$ Tripleto (g) Estado de transição presente na formação da fosfina tripleto e na sua decomposição e (h) Estado de transição presente na sua decomposição

