

UNIVERSIDADE DO VALE DO PARAÍBA
INSTITUTO DE PESQUISA & DESENVOLVIMENTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E ASTRONOMIA

Marcelo Silva Mateus

**ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS EM AMBIENTES
ASTROQUÍMICOS**

**THERMODYNAMIC STUDY OF MOLECULE FORMATION IN ASTROCHEMICAL
ENVIRONMENTS**

São José dos Campos
2024

Marcelo Silva Mateus

**ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS EM AMBIENTES
ASTROQUÍMICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física e Astronomia, como complementação dos créditos necessários para obtenção do grau de Mestre em Física e Astronomia.

Orientador: Dr. Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira

São José dos Campos
2024

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Mateus, Marcelo Silva

Estudo termodinâmico da formação de moléculas em ambientes astroquímicos / Marcelo Silva Mateus; orientador, Sergio Pilling Guapyassu de Oliveira. - São José dos Campos, SP, 2024.

1 CD-ROM, 74 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia.

Inclui referências

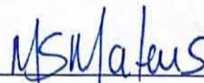
1. Física e Astronomia. 2. Cosmoquímica. 3. Simulação (Computadores). 4. Termoquímica. I. Oliveira, Sergio Pilling Guapyassu de, orient. II. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia. III. Título.

Eu, Marcelo Silva Mateus, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 4 de Julho de 2024.



Autor(a) da Obra

Data da defesa: 08 / 03 / 2024

MARCELO SILVA MATEUS

**“ESTUDO TERMODINÂMICO DA FORMAÇÃO DE MOLÉCULAS EM AMBIENTES
ASTROQUÍMICOS.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, do Programa de Pós-Graduação em Física e Astronomia, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, pela seguinte banca examinadora:

| | |
|--------------------------|---------------------------------|
| Arian O. González | <i>Arian O. González</i> |
| Sergio P. G. de Oliveira | <i>Sergio Pillinger</i> |
| Alexandre S. de Oliveira | <i>Alexandre S. de Oliveira</i> |
| Orlando R. Neto | <i>Orlando R. Neto</i> |
| Marcelo A. Pêtry Pontes | <i>Marcelo A. P. Pontes</i> |

Prof.^a Dr.^a Lúcia vieira
Diretora do IP&D – Univap
São José dos Campos, 08 de março de 2024.

Resumo

Neste trabalho realizamos uma investigação teórica/computacional sobre a formação de moléculas em ambientes espaciais. O trabalho foi dividido em duas partes sendo a primeira com o foco na termoquímica da formação de algumas moléculas selecionadas (ex., CO₃, C₄O, C₃O₂, C₅O, entre outras) e, a segunda, com o foco no estudo de reações químicas relacionados a formação de fosfina (PH₃) a partir de compostos iônicos e sua implicação em astroquímica. As moléculas selecionadas para o cálculo das entalpias de formação são espécies previstas de existirem em gelos astrofísicos quando são expostos a presença de radiação ionizante. Esses cálculos são utilizados, por exemplo, para um eventual ordenamento nos coeficientes de taxa calculados com o programa PROCODA, que mapeia a evolução química de gelos astrofísicos irradiados em laboratório, desenvolvido pelo Dr. Sergio Pilling. Em relação ao PH₃, cabe salientar que, a química do fósforo é essencial à vida na Terra e sua detecção em ambientes astrofísicos, como a alta atmosfera do planeta Vênus, impulsionou investigações nos campos da astroquímica e astrobiologia com a finalidade de entender e propor mecanismos reativos fotoquímicos, geoquímicos ou biológicos que expliquem seu equilíbrio nestes ambientes. Os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa de química quântica ORCA Quantum Chemistry. Para a obtenção das entalpias de formação das moléculas selecionadas foram utilizados o método *b3lyp* e base *def2-tzvp*. Os cálculos das entalpias de reação para a formação de PH₃ foram realizadas em três reações: i) PH⁺ + H₂ → PH₃⁺; ii) PH + H₂⁺ → PH₃⁺; e iii) PH₃⁺ + e⁻ → PH₃. Nessa etapa, o procedimento seguiu para etapas de otimização de geometria e cálculos de energia eletrônica e energia do ponto zero nos métodos MP2, M06-2X, ωB97X e ωB97X -D3 e verificados com o cálculo de coupled cluster (CC). Os valores das entalpias da reação i) revelaram que as reações são energeticamente favoráveis (ΔH < 0) em ambientes astrofísicos e ii) que a reação PH⁺ + H₂ → PH₃⁺ possui dois estados de transição bem definidos. Os valores obtidos nesse estudo auxiliam no entendimento da formação e presença de moléculas em ambientes espaciais e ajudam a contribuir com a melhor compreensão da área de astroquímica e astrobiologia tanto na fase gasosa quanto na fase sólida.

Palavras-chave: Astroquímica teórica; Simulação computacional; Termoquímica; Fosfina; Ambientes astrofísicos.

Abstract

In this work, we conducted a theoretical/computational investigation on the formation of molecules in space environments. The work was divided into two parts, the first focusing on the thermochemistry of the formation of selected molecules (e.g., CO₃, C₄O, C₃O₂, C₅O, among others), and the second focusing on the study of chemical reactions related to the formation of phosphine (PH₃) from ionic compounds and its implication in astrochemistry. The molecules selected for the calculation of formation enthalpies are species predicted to exist in astrophysical ices when exposed to the presence of ionizing radiation. These calculations are used, for example, for a possible ordering in the rate coefficients calculated with the PROCODA program, which maps the chemical evolution of irradiated astrophysical ices in the laboratory, developed by Dr. Sergio Pilling. Regarding PH₃, it should be noted that phosphorus chemistry is essential to life on Earth and its detection in astrophysical environments, such as the high atmosphere of the planet Venus, has driven investigations in the fields of astrochemistry and astrobiology in order to understand and propose photochemical, geochemical or biological reactive mechanisms that explain its equilibrium in these environments. The theoretical calculations were carried out using the ORCA Quantum Chemistry program. To obtain the formation enthalpies of the selected molecules, the b3lyp method and def2-tzvp base were used. The enthalpy calculations for the formation of PH₃ were carried out in three reactions: i) $\text{PH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{PH}_3^+$; ii) $\text{PH} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{PH}_3^+$; and iii) $\text{PH}_3^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{PH}_3$. At this stage, the procedure followed with geometry optimization steps and calculations of electronic energy and zero-point energy in the MP2, M06-2X, ω B97X and ω B97X -D3 methods and verified with the coupled cluster (CC) calculation. The enthalpy values of reaction i) revealed that the reactions are energetically favorable ($\Delta H < 0$) in astrophysical environments and ii) that the reaction $\text{PH}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{PH}_3^+$ has two well-defined transition states. The values obtained in this study assist in understanding the formation and presence of molecules in space environments and may contribute to a better understanding of the field of astrochemistry and astrobiology in both the gaseous and solid phases.

Keywords: Theoretical Astrochemistry; Computational Simulation; Thermochemistry; Phosphine; Astrophysical Environments.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Ilustração da molécula de fosfina (PH_3) em sua geometria molecular..... 16
- Figura 2 - Compilação da exploração das possíveis vias fotoquímicas para a síntese de PH_3 18
- Figura 3 - **a)** Espectros de PH_3 1-0 na atmosfera de Vênus, conforme observado com o JCMT. **b)** Detecção da transição rotacional $J = 1-0$ de PH_3 em Saturno a 267 GHz com o espectrômetro de transformada de Fourier. ...21
- Figura 4 - **a)** gráficos de reações exotérmica e endotérmica (da esquerda para a direita) com barreira energética. **b)** gráficos de reações exotérmica e endotérmica (da esquerda para a direita) sem barreira energética.23
- Figura 5 - fórmula de cálculo da entalpia-padrão de formação a 0 K ($\Delta_f H^0$). Os termos destacados em vermelho.....27
- Figura 6 - Posicionamento das moléculas reagentes PH^+ e H_2 no programa Avogadro para geração do arquivo input (.inp) para o ORCA Quantum Chemistry no cálculo de Supermolécula, separadas por uma distância aproximada de 12,3 Angstroms.....34
- Figura 7 - Resultados dos cálculos de variação de entalpia (ΔH), em kcal/mol, nos quatro métodos (MP2, M06-2X, ωB97X e $\omega\text{B97X-D3}$), partido do mesmo ponto de energia (zero) para fins comparativos. a) reação 1 (R_1), b) reação 2 (R_2) e c) reação 3 (R_3).45
- Figura 8 - Representação gráfica para os compostos intermediários I e II da reação R_147
- Figura 9 - O gráfico mostra os resultados combinados dos cálculos de NEB+OPTTS+IRC para R_1 em 150 imagens através do ORCA..48
- Figura 10 - O gráfico mostra o resultado do cálculo de IRC pelo ORCA para a reação R_149

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 - Entalpias de formação de átomos livres. Neste trabalho foram utilizadas as entalpias de formação do H, C e O..... | 28 |
| Tabela 2: Espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa.. | 37 |
| Tabela 3: - resultados dos cálculos de variação de entalpia (ΔH), convertidos de Hartree (Eh) para kcal/mol, nos métodos MP2, M06-2X, ω B97X e ω B97X - D3 convertidos para kcal/mol. | 44 |

LISTA DE ABREVIATURAS

CC - Cálculo de Coupled Cluster

EE - Energia eletrônica

ISM – *Interstellar Medium* (Meio Interestelar)

R₁ – Reação proposta 1

R₂ – Reação proposta 2

R₃ – Reação proposta 3

ZPE - Energia do ponto zero

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS | 11 |
| 2 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2.1 | MOLÉCULAS EM GELOS ASTROFÍSICOS E SUA CARACTERIZAÇÃO | 14 |
| 2.2 | PROCODA..... | 15 |
| 2.3 | A MOLÉCULA DE FOSFINA E SEU INTERESSE ASTROQUÍMICO | 16 |
| 2.4 | ROTAS QUÍMICAS DE SÍNTESE CONHECIDAS DA FOSFINA..... | 16 |
| 2.4.1 | Rota de síntese agroindustrial (Origem Antropológica) | 17 |
| 2.4.2 | Rota de síntese microbiológica anaeróbica | 17 |
| 2.5 | DETECÇÕES DA FOSFINA EM AMBIENTES ASTROFÍSICOS..... | 18 |
| 3 | INTRODUÇÃO A TERMODINÂMICA DE REAÇÕES QUÍMICAS (TERMOQUÍMICA) | 22 |
| 3.1 | INFORMAÇÃO COMPLEMENTAR SOBRE A VELOCIDADE DAS REAÇÕES: CINÉTICA QUÍMICA..... | 24 |
| 4 | METODOLOGIA | 26 |
| 4.1 | (PARTE 1) ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ESPÉCIES SELECIONADAS PRESENTES EM GELOS ASTROFÍSICOS PARA UTILIZAÇÃO NO PROGRAMA PROCODA..... | 27 |
| 4.2 | (PARTE 2) ENTALPIAS DE REAÇÕES DE FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE FOSFINA (PH ₃) | 32 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 5.1 | (PARTE 1) RESULTADOS SOBRE AS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO ($\Delta_f H^0$) DE ESPÉCIES SELECIONADAS PRESENTES EM GELOS ASTROFÍSICOS | 36 |
| 5.2 | (PARTE 2) RESULTADOS SOBRE AS ENTALPIAS DE REAÇÕES DE FORMAÇÃO DA FOSFINA (PH ₃)..... | 43 |
| 6 | CONCLUSÃO | 50 |
| | REFERÊNCIAS | 53 |
| | Apêndice A: Artigo Pilling <i>et al.</i>, 2023 | 62 |
| | Apêndice B: Artigo: Pilling <i>et al.</i>, 2024. | 64 |
| | Apêndice C: Input cálculo de energias da molécula de PH⁺ | 66 |
| | Apêndice D: Input cálculo coupled cluster | 68 |
| | Apêndice E: Input cálculo NEB | 70 |
| | Apêndice F: Tabelas | 72 |

1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

O presente projeto situa-se dentro da área de astroquímica computacional e está dividido em duas partes, ambas envolvendo a termoquímica de espécies de interesse na área de astroquímica. A primeira parte tem foco na entalpia de formação de espécies selecionadas presentes em gelos astrofísicos irradiados tais, como CO_3 , C_4O , C_3O_2 , C_5O , entre outras, e na entalpia de reação de alguns caminhos de formação da fosfina (PH_3). Os resultados numéricos para as espécies selecionadas são comumente empregados no programa PROCODA (ex. Pilling *et al.*, 2022, Carvalho *et al.* 2022, Pilling *et al.* 2023), programa que mapeia a evolução química de gelos astrofísicos irradiados em laboratório simulando o principal sítio de formação e destruição de moléculas em ambientes astrofísicos, assim como para a discussão de vias de formação de fosfina na atmosfera de Vênus (ex. Greaves *et al.*, 2021).

A segunda parte consiste em caracterizar a termoquímica de três reações propostas para a formação e equilíbrio químico da fosfina em ambientes astrofísicos. Cabe salientar que o fósforo é um elemento crucial para a vida, pois é um componente fundamental do DNA, RNA, ATP e outras moléculas essenciais para o metabolismo celular. Sua importância para a biologia é bem documentada, como em estudos que descrevem a relação entre a disponibilidade de fósforo e a produtividade de ecossistemas (Vitousek *et al.*, 2010) e em estudos que investigam os efeitos do excesso ou deficiência de fósforo no crescimento de organismos (Clarkson; Hanson, 1980). Além disso, a busca por fósforo em outros ambientes astrofísicos é motivada pela sua importância para a vida na Terra.

A molécula de PH_3 recentemente ganhou destaque na área de astrobiologia por ser um possível biomarcador para uma eventual detecção de vida em ambientes astrofísicos. A detecção de fosfina em ambientes astrofísicos e planetários tem sido objeto de estudo em diversas publicações, incluindo Agúndez *et al.* (2014), que detectaram fosfina em estrelas de carbono, e Sousa-Silva *et al.* (2020), que exploraram as possibilidades de detecção de fosfina em exoplanetas. A descoberta de significativa abundância de fosfina em Vênus também foi relatada em Greaves *et al.* (2021), gerando grande interesse e discussão na comunidade científica. De acordo com a literatura, o hidreto de fósforo, conhecido popularmente como fosfina,

pode ser formado a partir de dois processos: atividade antropogênica agroindustrial, utilizado como pesticida, e metabolismo de microrganismos anaeróbicos em ambientes anóxicos, que expelem fosfina como subproduto da fermentação (Bains *et al.* 2019).

Em resumo, além dos cálculos das entalpias de formação de algumas espécies presentes ou preditas de existirem em gelos astrofísicos, o presente estudo teve como objetivo investigar, do ponto de vista termodinâmico, a viabilidade de formação de espécies químicas e caracterizar a termoquímica de reações propostas para a formação de fosfina.

2 INTRODUÇÃO

A astroquímica é o ramo da astronomia que estuda a composição química do universo e os mecanismos de formação e transformação e detecção de moléculas em ambientes astrofísicos. Além do estudo de espécies atômicas, a astroquímica também se concentra na busca por moléculas e radicais, inorgânicas e orgânicas, em diferentes regiões do espaço, como nebulosas, estrelas, planetas, luas e cometas. Quando o estudo é focado em moléculas orgânicas no espaço, a astroquímica pode se entrelaçar com a astrobiologia, que busca entender a presença, formação e evolução de compostos orgânicos de diferentes complexidades ligados a vida. Além disso, a astroquímica também é fundamental para entender a formação de planetas e sistemas planetários, bem como a evolução química do Universo.

Uma das técnicas mais importantes usadas na astroquímica é a espectroscopia, que permite a identificação de moléculas com base em seus espectros de absorção ou emissão de luz em diferentes comprimentos de onda. Isso possibilitou a detecção de uma grande variedade de moléculas em ambientes astrofísicos tanto na fase gasosa quanto na fase sólida (grãos de poeira cósmica e gelos), incluindo água, amônia, metanol, formaldeído, etanol, dentre outras. A presença dessas moléculas pode fornecer informações sobre a física e a química do ambiente em que foram encontradas, bem como sobre os processos que levaram à sua formação. A astroquímica tem sido uma área de intensa pesquisa nas últimas décadas, e novas descobertas continuam a expandir nossa compreensão da química do universo (Herbst; Van Dischoek, 2009; Cordiner; Charnley, 2012). Além da parte observacional, também desempenham um papel crucial as abordagens experimentais e os cálculos teóricos. A combinação dessas abordagens permite uma compreensão mais abrangente e profunda dos complexos ambientes espaciais. Enquanto a observação fornece dados diretos sobre as moléculas presentes e as condições físico-químicas, os experimentos em laboratório podem simular reações e processos que ocorrem no espaço, fornecendo dados essenciais para validação de modelos teóricos. Por sua vez, os cálculos teóricos, baseados em princípios fundamentais da química quântica e física, podem prever propriedades moleculares e reações, fornecendo informações sobre mecanismos e produtos que podem ser

difíceis de obter experimentalmente. Juntas, essas abordagens multidisciplinares ampliam nossa visão e compreensão dos fenômenos químicos nos ambientes astrofísicos.

2.1 MOLÉCULAS EM GELOS ASTROFÍSICOS E SUA CARACTERIZAÇÃO

A grande maioria das moléculas no meio interestelar existe na fase gasosa devido às baixas pressões presentes no espaço. No entanto, em regiões frias, como no interior de nuvens moleculares, essas substâncias podem transitar para a fase sólida, formando os conhecidos gelos astrofísicos. Esses gelos costumam revestir grãos de poeira compostos por materiais refratários, como óxidos e silicatos, dando origem aos mantos de gelo que envolvem esses grãos de poeira.

Os gelos astrofísicos são um dos principais sítios de destruição e formação de moléculas. As reações podem começar através de radiações com micropartículas ou fótons de alta energia que atingem os grãos e causam a dessorção em fase gasosa de espécies de diferentes complexidades (Moore; Hudson, 2005). A radiação ionizante pode ser originada de várias fontes, como explosões de supernovas, fusão nuclear em estrelas, além de ser uma forma de energia transportada por partículas ou ondas eletromagnéticas que têm a capacidade de ionizar átomos e moléculas, ou seja, remover elétrons de suas órbitas, resultando na formação de íons. A ionização ocorre quando a energia da radiação é suficiente para superar a energia de ligação dos elétrons nos átomos ou moléculas.

Observações de mecanismos de formação e destruição de moléculas em ambientes astrofísicos podem ser experimentalmente reproduzidos em laboratório nas condições análogas destes, permitindo a análise da viabilidade de uma determinada reação em tais condições. É o caso, por exemplo, de Freitas e Pilling (2020) que realizaram uma simulação experimental com gelo de Metanol (CH_3OH) irradiado na banda de raios-X leves e observaram a formação de diversas espécies como CO_2 , CO , H_2O e CH_4 . Pilling, *et al.* (2022) investigaram a evolução química de gelos de CO_2 processados por radiação ionizante (raios cósmicos e fótons UV), o que revelou o aparecimento de novas espécies observadas experimentalmente. Um código computacional denominado PROCODA (*Program for solving Coupled Differential equations in Astrochemistry*) foi desenvolvido e realizou o processamento

dos dados experimentais, calculando taxas de reação de mecanismos propostos e a evolução química no processamento do gelo.

2.2 PROCODA

O PROCODA é um código computacional que resolve uma série de equações diferenciais para descrever a evolução química, em função do tempo, de gelos astrofísicos durante o processamento por radiação ionizante. O código, escrito na linguagem Python, divide-se em 3 blocos que vão desde a inserção dos dados de entrada obtidos experimentalmente (tais como o tipo de espécies consideradas, a densidade inicial de coluna do gelo, tamanho e espessura da amostra, a estimativa inicial para as taxas de reação e dessorção molecular), passando pela busca das melhores soluções das equações diferenciais e cálculos finais; dessa forma, o código, dentre outras coisas, fornece abundâncias tanto para espécies observadas quanto não observadas nos espectros de IR durante a evolução química do gelo e caracteriza a fase de equilíbrio químico em maior fluência de radiação (Pilling, *et al.* 2022, Carvalho, *et al.* 2022). A fim de melhorar a acurácia dos dados obtidos, a versão atual do código (Pilling, *et al.* 2023) utiliza dados de termoquímica das espécies, tais como a entalpia de formação a 0K fase gasosa ($\Delta_f H^0$) considerando que estejam no estado de menor energia, no cálculo de ERCs (*effective rate coefficients*) e sua ordenação hipotética que fornece insights importantes sobre o favorecimento termodinâmico das reações. A inclusão da entalpia de formação ($\Delta_f H^0$) desempenha também função de identificação da espécie durante o cálculo, resultando em uma maior precisão dos resultados e assegurando que eles estejam devidamente associados à espécie em questão.

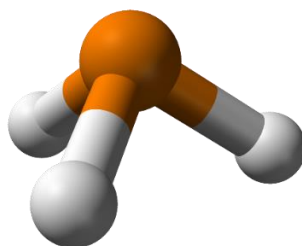
A investigação da cinética química das reações e das abundâncias moleculares nas camadas de gelos astrofísicos assume importância fundamental para desvendar a evolução química inerente a ambientes interestelares e planetários frios. A evolução química do ISM depende de inúmeras reações, exigindo compreensão de suas taxas de reação. Dada a presença abundante do CO em camadas de gelos astrofísicos (por exemplo, Öberg *et al.* 2021, Boogert *et al.* 2015, Huang *et al.* 2020), a compreensão das reações e da cinética do gelo rico em CO é vital para desvendar a evolução da química orgânica no Universo. Quanto à quantificação de espécies não observadas na matriz de gelo e à delimitação da fase

de equilíbrio químico, a metodologia serve a um duplo propósito: auxilia na compreensão de experimentos laboratoriais envolvendo a irradiação de análogos de gelo astrofísico a baixas temperaturas (por exemplo, Pilling *et al.* 2009; PILLING *et al.* 2010a; 2010b; Domaracka *et al.* 2010; Boduch *et al.* 2011; Pilling *et al.* 2011a; 2011b; Lv *et al.* 2012, Pilling *et al.* 2012, Andrade *et al.* 2013; Pilling *et al.* 2013; De Barros *et al.* 2014; Portugal *et al.* 2014, Bergantini *et al.* 2014a;2014b; Pilling; Bergantini 2015; Almeida *et al.* 2017; Vasconcelos *et al.* 2017a; 2017b; 2017c; Bonfim *et al.* 2017; Vasconcelos *et al.* 2020; Rachid *et al.* 2020; Freitas; Pilling 2020) e oferece dados para observações astronômicas de camadas de gelo astrofísico facilitadas por instrumentos de ponta como o Telescópio Espacial James Webb (JWST) (por exemplo, McClure *et al.* 2023; Spilker *et al.* 2023; Berné *et al.* 2023).

2.3 A MOLÉCULA DE FOSFINA E SEU INTERESSE ASTROQUÍMICO

O hidreto de fósforo (PH_3), também chamado de fosfina, é uma molécula composta por três átomos de hidrogênio ligados a um átomo de fósforo por ligação covalente (Zhao *et al.*, 2015). Na pressão de 1000 mbar, seus pontos de fusão e ebulição são, respectivamente, 139,3 K e 185,4 K e é solúvel em água. Em sua forma livre é um gás incolor. Possui massa molar de aproximadamente 33,99 g/mol e geometria piramidal. Na **Figura 1** apresentamos desenho esquemático da molécula PH_3 .

Figura 1 - Ilustração da molécula de fosfina (PH_3) em sua geometria molecular.



Fonte: O autor.

2.4 ROTAS QUÍMICAS DE SÍNTESE CONHECIDAS DA FOSFINA

A síntese da fosfina na Terra é amplamente conhecida no ramo industrial para a produção de fumegantes para a agricultura (Anvisa, 2022). Porém, sua síntese

biológica ainda não é totalmente conhecida mesmo estando diretamente associada à presença de micro-organismos anaeróbicos em regiões anóxicas (baixas concentrações de O₂) e de altas taxas de fermentação de matéria orgânica (Sousa-Silva *et al.*, 2020).

2.4.1 Rota de síntese agroindustrial (Origem Antropológica)

A fosfina é produzida industrialmente para fins agropecuários sendo o princípio ativo de uma ampla variedade de inseticidas fumegantes utilizados há mais de 35 anos em lavouras de café, milho, arroz e soja. Dentre as várias rotas industriais de produção, destacam-se a utilização de fosfeto de alumínio (AIP) e fosfeto de magnésio (Mg₃P₂) com vapor de água (Perkins *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2015).

Por fim, em sua aplicação na área biológica, estudos sugerem que a fosfina pode interagir com o complexo IV da cadeia respiratória mitocondrial, resultando em sua inibição (Bains *et al.*, 2019).

2.4.2 Rota de síntese microbiológica anaeróbica

A síntese biológica de fosfina é comumente observada em ambientes anóxicos, como pântanos, lodos, arrozais, aterros e colônias de pinguins com rica presença de guano (fezes) de aves (Ji-Ang *et al.*, 1999; Chughtai; Pridham, 1998). Esta descoberta está em concordância com o fato de que a toxicidade da fosfina está diretamente relacionada à sua interferência no metabolismo aeróbico dependente de oxigênio (Bains *et al.*, 2019). No entanto, é importante destacar que a ausência de um mecanismo enzimático conhecido não descarta a possibilidade de sua existência, abrindo espaço para investigações de possíveis mecanismos fotoquímicos e/ou geoquímicos.

Sabe-se que a fosfina pode ser produzida por alguns micro-organismos em ambientes anóxicos, como sedimentos de rios, solos inundados, silagens e tratos digestivos de animais. No entanto, o mecanismo exato de produção ainda é objeto de investigação. Alguns estudos sugerem que a fosfina pode ser produzida diretamente por bactérias anaeróbicas a partir de compostos contendo fósforo, como

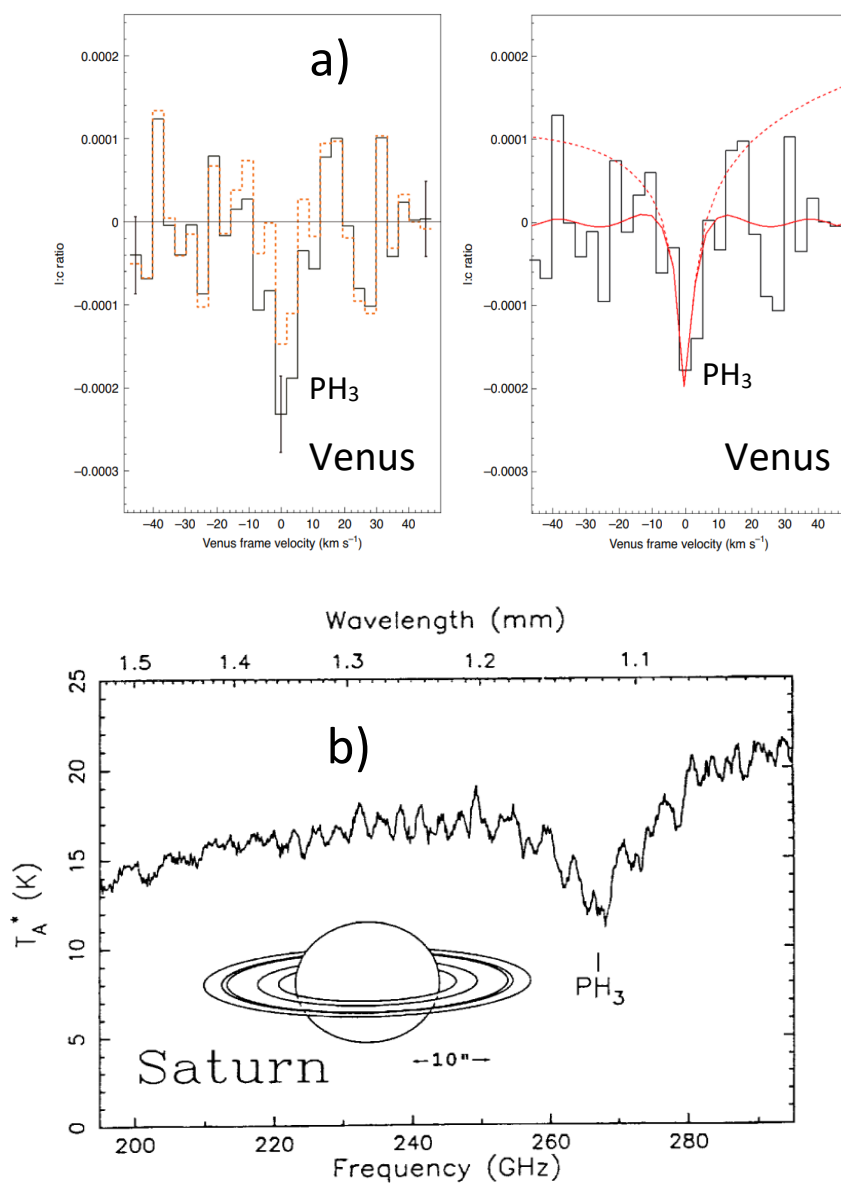
30%) identificada como a primeira transição rotacional do PH_3 a 266,945 GHz. Posteriormente, detecções foram feitas em Saturno e Júpiter após análises dos dados da sonda Voyager 1 IRIS (Irwin, *et al.* 2004; Fletcher *et al.*, 2010).

Sousa-Silva *et al.* (2020) publicou um estudo teórico sobre a detecção de fosfina em ambientes extraterrestres. O estudo mostra que a presença de fosfina não é exclusiva da vida, mas sim uma consequência possível da química atmosférica em condições específicas. O estudo também enfatiza que a detecção de fosfina sozinha não é suficiente para afirmar a existência de vida, mas pode ser um indício importante para futuras investigações. Agúndez *et al.* (2014) discute a possível detecção de fosfina (PH_3) nas camadas externas de estrelas de carbono, utilizando o instrumento HIFI a bordo do telescópio Herschel. Os autores utilizaram o telescópio para observar IRC +10216, uma estrela de carbono próxima, analisaram as linhas espectrais na região de 240-270 GHz e concluíram que a fosfina pode estar presente nas camadas externas da estrela, em concentrações de cerca de 10^{-10} em relação ao hidrogênio molecular. Os autores também discutem as implicações dessa detecção para a química das estrelas de carbono e sua contribuição para a formação de compostos orgânicos complexos no universo. Chantzos *et al.* (2020) realizou um estudo de espécies portadoras de fósforo (P) em nuvens difusas e translúcidas. As simulações químicas utilizaram um modelo químico avançado, que a rede P-química foi atualizada e estendida significativamente com base em bancos de dados químicos e literatura anterior. Os resultados indicaram, entre outras coisas, que as moléculas PN, PO e PH_3 mostraram abundâncias previstas relativamente altas de $\sim 10^{-11}$ [$n(\text{PH}_3)/n(\text{H})$].

Em 2021, a Universidade de Cardiff, no Reino Unido, e o Instituto de Tecnologia de Massachusetts, nos Estados Unidos, divulgaram a detecção de uma abundância significativa de 20 ppb de fosfina (PH_3) na alta atmosfera de Vênus, utilizando dados do telescópio James Clerk Maxwell (JCMT) e do observatório Atacama Large Millimeter Array (ALMA), na transição rotacional do espectro de banda de onda milimétrica 1-0 (Greaves, 2021). O artigo sugere que nas temperaturas amenas da alta atmosfera venusiana (em torno de 65°C), existe a possibilidade de que algum tipo de estrutura biológica sobreviva em ambiente ácido e de alguma forma mantenha o equilíbrio na abundância observada. Além disso, sugere também a possibilidade de mecanismos reativos de fotoquímica e

geoquímica ainda desconhecidos que precisam ser investigados a fim de explicar as medições observadas. Recentemente, utilizando dados do SOFIA GREAT, Cordiner *et al.* (2022) não observaram evidências da abundância de fosfina proposta por Greaves (2021) e estabeleceram o limite de 0,8 ppb na alta atmosfera venusiana. Até o presente momento, não há um consenso sobre a abundância de fosfina em Vênus e sua origem, o que demanda profundas investigações, inclusive, de possíveis rotas químicas. Na **Figura 3a** à esquerda: as soluções menos e mais conservadoras após o ajuste e remoção do efeito de ondulação espectral com a linha residual presente dentro dos intervalos de velocidade de $|v| = 8$ km/s (sólido, preto) e $|v| = 2$ km/s (tracejado, laranja). Os dados foram agrupados em histogramas (ou seja, barras que representam médias) no eixo x para maior clareza; as barras de erro representam 1σ e têm um valor de $0,46 \times 10^{-4}$ na razão I:c por intervalo espectral de 3,5 km/s. As barras de erro indicam a dispersão dentro de cada canal a partir de 140 espectros de entrada combinados; a dispersão de canal a canal é maior em ~40%, devido à ondulação residual, contribuindo para a faixa de relação sinal-ruído. À direita: a solução adotada de valor intermediário com $|v| = 5$ km/s (histograma), sobreposto ao nosso modelo de abundância de 20 ppb em volume. A curva vermelha sólida mostra este modelo após processamento com o mesmo ajuste espectral usado nos dados. As asas da linha espectral e a inclinação do contínuo foram removidas do modelo original (curva vermelha tracejada inferior). Como o ajuste espectral força as asas da linha em direção a zero, apenas a faixa ± 10 km/s em torno da velocidade de Vênus foi usada na caracterização da linha

Figura 3 - **a)** Espectros de PH₃ 1-0 na atmosfera de Vênus, conforme observado com o JCMT. **b)** Detecção da transição rotacional J = 1-0 de PH₃ em Saturno a 267 GHz com o espectrômetro de transformada de Fourier.



Fonte: Greaves et al. (2021) e Weisstein e Serabyn (1994).

3 INTRODUÇÃO A TERMODINÂMICA DE REAÇÕES QUÍMICAS (TERMOQUÍMICA)

A termoquímica é o estudo das trocas de energia térmica associadas às reações químicas e processos físicos. Ela é uma área interdisciplinar que se baseia na termodinâmica, na química e na física para determinar as propriedades termodinâmicas dos sistemas químicos e avaliar a energia associada às transformações químicas (Atkins; De Paula, 2002). A termoquímica é importante para a compreensão do funcionamento dos processos químicos em diversas áreas, desde a química industrial até a biologia e a geologia. Através do estudo da termoquímica é possível determinar a energia envolvida em uma reação química, bem como a sua espontaneidade.

As principais grandezas termodinâmicas utilizadas na termoquímica são a entalpia (H), a energia livre (G) e a entropia (S). A entalpia é uma medida da quantidade de energia que é absorvida ou liberada durante uma reação química a pressão constante, ou seja, um processo termodinâmico isobárico. A energia livre é uma medida da quantidade de energia que pode ser usada para fazer trabalho durante uma reação química a temperatura constante, ou seja, um processo termodinâmico isotérmico.

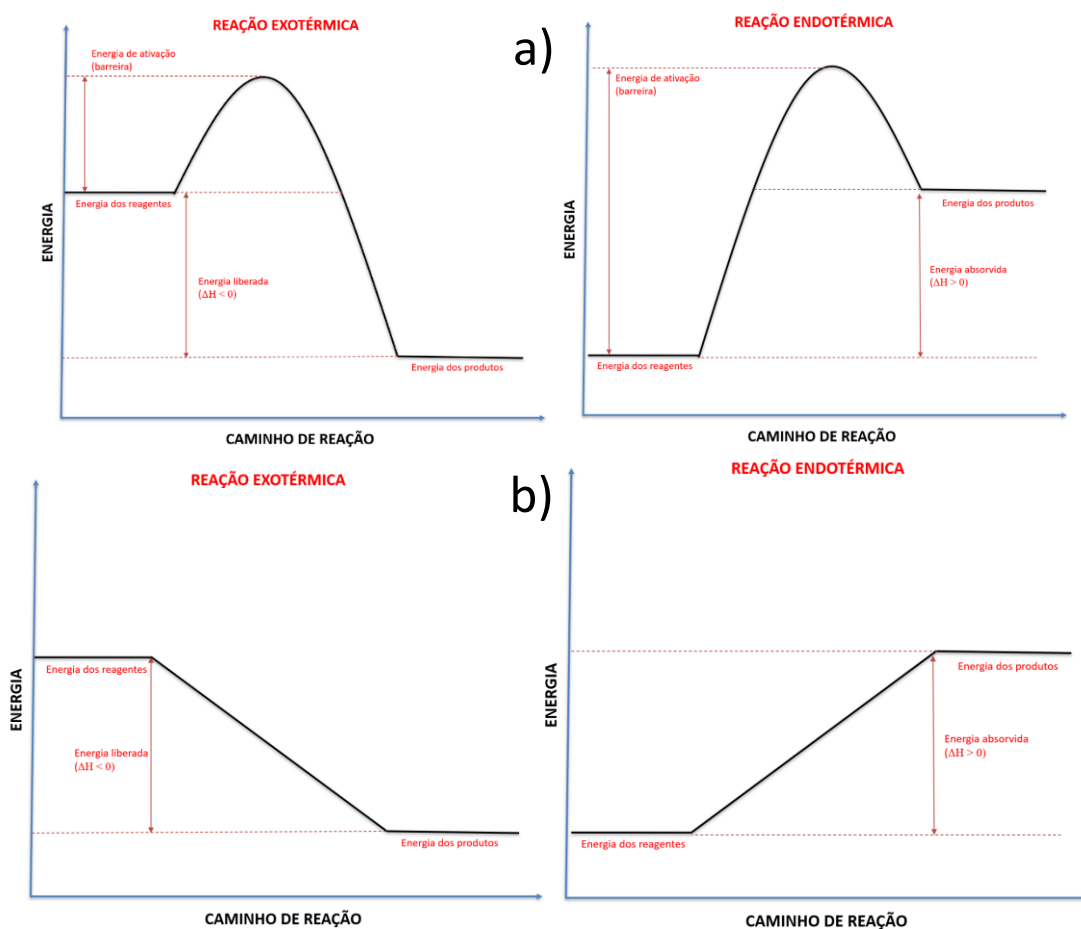
Uma das principais aplicações da termoquímica na avaliação de viabilidade energética de reações químicas é a determinação da variação de entalpia (ΔH) de reação, que é a quantidade de calor liberada ou absorvida durante uma reação, e pode ser calculada a partir de dados experimentais ou por meio de equações termodinâmicas. A partir da variação de entalpia, é possível avaliar se uma reação é exotérmica ($\Delta H < 0$) ou endotérmica ($\Delta H > 0$) e, assim, determinar a viabilidade energética da reação (**Figura 4 a, b**).

A entalpia-padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$) de uma molécula é uma propriedade termodinâmica calculada pela energia envolvida na sua formação a partir de seus componentes, o que pode ser feito pela Equação (1), que leva em consideração as entalpias de formação dos átomos livres, a energia eletrônica total dos átomos livres, a energia eletrônica total da molécula e a energia do ponto zero da molécula (Ochterski, 2000).

$$\Delta_f H^0 = \sum_{atoms} x \Delta_f H^0(X, 0K) - \sum D_0(M) \quad (1)$$

A entalpia-padrão de uma reação ($\Delta_r H^0$) pode ser calculada a partir da diferença do somatório dos produtos pelo somatório dos reagentes ou ainda pela aplicação da Lei de Hess, em que a entalpia-padrão de uma reação global é a soma das entalpias padrão das reações individuais nas quais a reação pode ser dividida (Atkins; De Paula, 2002). Estudos mostram que a largura de uma barreira de ativação (estado de transição) tem uma influência direta sobre a velocidade de uma reação química. Essa relação é explicada pela teoria do estado de transição, que considera a barreira de ativação como um ponto crítico no caminho da reação e uma medida de quanta energia é necessária para converter os reagentes em produtos. (Atkins; De Paula, 2002; Eyring, 1935). Na Figura 4 **a, b** são mostrados gráficos de reações exotérmicas e endotérmicas com e sem barreira de ativação.

Figura 4 - **a)** gráficos de reações exotérmica e endotérmica (da esquerda para a direita) com barreira energética. **b)** gráficos de reações exotérmica e endotérmica (da esquerda para a direita) sem barreira energética.



Fonte: o Autor.

3.1 INFORMAÇÃO COMPLEMENTAR SOBRE A VELOCIDADE DAS REAÇÕES: CINÉTICA QUÍMICA

O tunelamento quântico é um fenômeno que permite que partículas atravessem barreiras de energia, mesmo que não possuam energia suficiente para ultrapassá-las. Esse processo pode acelerar reações químicas, permitindo que as partículas reajam em regiões de energia mais baixa, o que reduz a barreira de ativação e aumenta a velocidade da reação. O tunelamento quântico é particularmente importante em reações em que a barreira de ativação é muito alta para que as partículas ultrapassem a barreira por meio de energia térmica. Hasegawa, Herbst e Leung (1992) discute a influência do tunelamento em modelos de reações com moléculas orgânicas complexas em grãos de poeira em regiões de nuvens interestelares densas.

As equações envolvidas na cinética química incluem a lei de velocidade, que pode ser de ordem zero, primeira, segunda ou superior, e a equação de Arrhenius, que relaciona a constante de velocidade (do inglês: *rate constant* ou *rate coefficient*) com a temperatura da reação. Além disso, a teoria do estado de transição é usada para entender o mecanismo da reação e a formação de intermediários de reação (Atkins; De Paula, 2002; Levine, 2009). A cinética química tem aplicações em diversas áreas, incluindo a síntese de produtos químicos, a produção de energia, a medicina e a indústria alimentícia. A lei de velocidade em cinética química é uma relação matemática que descreve como a velocidade de uma reação química é afetada pela concentração dos reagentes. A lei de velocidade é determinada experimentalmente e pode variar de uma reação para outra. A equação de Arrhenius, por sua vez, descreve como a temperatura afeta a velocidade de uma reação química. Essa equação relaciona a constante de velocidade com a energia de ativação da reação e a temperatura em que a reação ocorre. A equação de Arrhenius é útil para prever como a velocidade de uma reação química pode ser afetada por mudanças na temperatura:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2)$$

Na Equação 2 (Eq. 2), **k** é a constante de velocidade de reação (conhecida também como coeficiente de taxa); **A** é o fator pré-exponencial ou frequência de colisão, que

representa a frequência com que as moléculas colidem em uma determinada orientação e velocidade adequadas para que ocorra a reação; E_a é a energia de ativação, que é a energia mínima necessária para que a reação ocorra, representa a altura da barreira de energia que as moléculas precisam superar para que ocorra a reação química; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura absoluta em kelvin.

As constantes de velocidade de uma reação são medidas em diferentes unidades, dependendo da natureza da reação e das condições experimentais. Para reações de fotodissociação, a constante de velocidade é geralmente expressa em unidades de s^{-1} , que representam o número de reações que ocorrem por segundo em um mol de espécies reagentes. Já para reações de colisão, a constante de velocidade é frequentemente expressa em unidades de $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, que representam a taxa de colisão entre as espécies reagentes por segundo, normalizada pelo número de moléculas em um volume de 1 cm^3 . Essas unidades refletem a natureza da reação em questão e são importantes para a interpretação dos resultados experimentais. (Frey *et al.*, 2022)

O equilíbrio químico é um conceito fundamental na química que descreve o estado em que a taxa de reação direta é igual à taxa de reação inversa, levando a uma concentração constante dos reagentes e produtos ao longo do tempo. O ponto de equilíbrio é definido pela constante de equilíbrio, que é a relação das concentrações dos produtos e dos reagentes em equilíbrio, e varia com a temperatura e a pressão (Levine, 2009). A compreensão do equilíbrio químico é crucial em diversas áreas da química, desde a síntese orgânica até a bioquímica.

4 METODOLOGIA

Nesse trabalho de astroquímica computacional utilizamos o programa ORCA Quantum Chemistry para calcular as entalpias de formação de espécies selecionadas, presentes em gelos astroquímicos irradiados por radiação ionizante (Parte 1) e para calcular a entalpia de reação de alguns caminhos de formação da molécula de fosfina (PH_3) com aplicações no estudo da química da atmosfera de Vênus, por exemplo (Parte 2).

O ORCA Quantum Chemistry é um software de cálculo de química quântica avançado, que oferece uma ampla gama de métodos de cálculo para estudar as propriedades moleculares (o download do software pode ser feito em: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal>). É um programa versátil e pode ser utilizado para calcular diversas propriedades, tais como geometria molecular, energia de ligação, densidade eletrônica, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia UV-Vis e reatividade química. Além disso, o ORCA também permite a simulação de moléculas em solução, incluindo solventes orgânicos, água e íons em diferentes níveis de teoria (Neese *et al.*, 2020). Várias pesquisas têm sido conduzidas utilizando o ORCA em diversas áreas, tais como síntese de novos compostos, reatividade química, química de materiais e biologia molecular. Por exemplo, Salvitti *et al.* (2023) investigou diferentes vias oxidativas do dióxido de enxofre (SO_2) promovidas por $\text{ZnO}(\text{NO}_3)^{2-}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)^{2-}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)^-$, utilizando o ORCA para cálculos teóricos de otimização de estados de transição. Diana *et al.* (2023) utilizou o ORCA para cálculos de mecânica quântica para um novo polímero metálico híbrido obtido por enxerto de fragmentos coordenados com zinco em uma matriz polimérica orgânica. Este polímero híbrido, devido à sua relevante emissão na região do vermelho profundo ao infravermelho próximo (DR/NIR), representa um potencial material para revestimento biomédico. Desta forma, o ORCA mostra-se uma ferramenta relevante em estudos de diversas áreas de química teórica.

Em seguida, mais detalhes sobre a metodologia de cada uma das partes deste estudo.

4.1 (PARTE 1) ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE ESPÉCIES SELECIONADAS PRESENTES EM GELOS ASTROFÍSICOS PARA UTILIZAÇÃO NO PROGRAMA PROCODA

A investigação da evolução química de gelos astrofísicos processados por radiação ionizante, calculadas pelo programa PROCODA (Pilling *et al.*, 2023) leva em conta os dados de termoquímica das espécies selecionadas. Os dados de entalpia-padrão de formação ($\Delta_f H^0$) de espécies selecionadas foram calculadas pelo programa ORCA. Neste caso, o procedimento de cálculo é dividido em três etapas: i) cálculo das energias eletrônicas dos átomos livres; ii) cálculo das energias eletrônicas e do ponto zero das espécies selecionadas; iii) aplicação dos dados na fórmula de cálculo da entalpia-padrão de formação.

Na etapa i) as energias eletrônicas totais dos átomos livres foram calculadas via ORCA, utilizando o método *b3lyp* (Neese, 2020; Curtiss *et al.*, 1997) para os átomos constituintes das espécies selecionadas, no nosso caso átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, considerando os estados de menor energia dentre as multiplicidades de spin. Na etapa ii) o método *b3lyp* e *base def2-tzvp* foram utilizados para calcular as energias eletrônica e do ponto zero das espécies selecionadas, considerando-se sempre os menores valores dentre as multiplicidades de spin.

Para a etapa iii) utilizamos a Equação (1) para calcular a entalpia-padrão de formação das espécies de interesse, que pode ser dividida em quatro termos (Figura 5).

Figura 5 - fórmula de cálculo da entalpia-padrão de formação a 0 K ($\Delta_f H^0$). Os termos destacados em vermelho são: **A** - entalpia de formação dos átomos livres (tabelado da literatura), **B** - energia eletrônica total dos átomos livres (da literatura e/ou do cálculo via ORCA), **C** - energia eletrônica total da molécula (calculada via ORCA) e **D** - energia do ponto zero da molécula (calculada via ORCA).

$$\Delta_f H^0 = \sum_{atoms} x \Delta_f H^0(X, 0K) - \sum D_0(M)$$

$$= \underbrace{\sum_{atoms} x \Delta_f H^0(X, 0K)}_{\mathbf{A}} - \left(\underbrace{\sum_{atoms} x \varepsilon_0(X)}_{\mathbf{B}} - \underbrace{\varepsilon_0(M)}_{\mathbf{C}} - \underbrace{\varepsilon_{zpe}(M)}_{\mathbf{D}} \right)$$

Fonte: o Autor.

As estruturas moleculares das espécies propostas foram construídas através do software Avogadro (conforme seção 4.2), que integrado ao ORCA, gera um arquivo de input (.inp) que é executado no programa. Após a conclusão do cálculo, o arquivo de saída (.out) do ORCA é aberto no Avogadro para uma inspeção das possíveis variações estruturais na espécie proposta no decorrer do cálculo. Além disso, foi empreendido um processo de verificação dos valores das frequências vibracionais a fim de garantir que os resultados não exibissem valores negativos, indicativos de frequências imaginárias. Frequências vibracionais negativas, ou imaginárias, apontam para a possibilidade de que a molécula pode estar em um ponto de sela na superfície de energia superficial e não em um mínimo. Esse fato poderia comprometer a acurácia do cálculo realizado, pois a descrição do sistema químico em estudo pode ser imprecisa.

A **Tabela 1** mostra as entalpias de formação (kcal/mol 0 K) dos átomos livres utilizados no termo **A** da equação (Curtiss *et al.*, 1997).

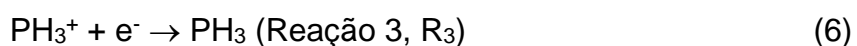
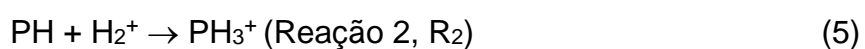
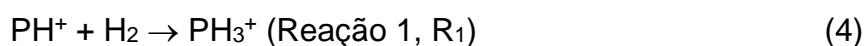
Tabela 1 - Entalpias de formação de átomos livres. Neste trabalho foram utilizadas as entalpias de formação do H, C e O.

| Atoms | $\Delta_f H^0$ (0 K) | $H^{298} - H^0$ |
|-------|--------------------------|-----------------|
| H | 51.63 ± 0.001 | 1.01 |
| Li | 37.69 ± 0.2 | 1.10 |
| Be | 76.48 ± 1.2 | 0.46 |
| B | 136.2 ± 0.2 ^b | 0.29 |
| C | 169.98 ± 0.1 | 0.25 |
| N | 112.53 ± 0.02 | 1.04 |
| O | 58.99 ± 0.02 | 1.04 |
| F | 18.47 ± 0.07 | 1.05 |
| Na | 25.69 ± 0.17 | 1.54 |
| Mg | 34.87 ± 0.2 | 1.19 |
| Al | 78.23 ± 1.0 | 1.08 |
| Si | 106.6 ± 1.9 | 0.76 |
| P | 75.42 ± 0.2 | 1.28 |
| S | 65.66 ± 0.06 | 1.05 |
| Cl | 28.59 ± 0.001 | 1.10 |

Fonte: Curtiss *et al.* (1997).

Para investigar a formação da molécula de fosfina (PH_3) em condições análogas as encontradas em ambientes astrofísicos propomos três reações de interesse e estudamos sua termoquímica para identificar se são favoráveis do ponto de vista termodinâmico através de simulações computacionais através do *ORCA*.

Para a formação do PH_3 em ambientes astrofísicos, propomos três reações envolvendo compostos iônicos em fase gasosa:



A interação entre o fósforo e o hidrogênio em ambientes astrofísicos foi proposta por Nguyen *et al.* (2020) através de reações de átomos de hidrogênio (H) e moléculas de PH_3 (Arthur; Cooper 1997) em água sólida amorfa compacta, com foco particular na dessorção química de PH_3 a 10–30 K, simulando a dessorção em grãos interestelares.

O primeiro passo foi realizar a otimização da geometria molecular, cálculos de energia eletrônica (EE), energia do ponto zero (ZPE) e entalpia a 0 K (H) das moléculas de reagentes e produtos utilizando o *ORCA*. Um arquivo de input para o *ORCA* (.inp) foi criado para cada molécula utilizando uma extensão do programa Avogadro (versão 1.2.0), um editor e visualizador de moléculas avançado projetado para uso em várias plataformas em química computacional, modelagem molecular, bioinformática, ciência de materiais e áreas relacionadas.

No arquivo de input (.inp) do *ORCA* são definidos o método de cálculo, base de cálculo, e os comandos de execução. Neste primeiro momento, foi realizada a otimização da geometria molecular (OPT) e os cálculos de energia eletrônica (EE) e energia do ponto zero (ZPE). Devido à baixa complexidade e atomicidade das espécies propostas para a fosfina, foram realizados os métodos MP2, M06-2X, ωB97x e $\omega\text{B97x-D3}$, que apresentam demasiado custo computacional em espécies de maior complexidade e atomicidade, razão pela qual estes não foram utilizados nos cálculos das espécies com finalidade de uso no PROCODA, mas que

apresentaram bom custo/benefício e acurácia para os cálculos relacionados a fosfina.

O método MP2 é uma técnica de cálculo de energia eletrônica que utiliza a teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem para calcular as interações entre elétrons em uma molécula. A teoria MP é uma série de correções de energia que pode ser truncada em qualquer ordem (Moller; Plesset, 1934). A teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2) é uma técnica comum em química computacional, que é frequentemente usada para calcular as interações entre elétrons em uma molécula. A MP2 leva em consideração a correlação eletrônica, que é uma medida de como os elétrons se influenciam mutuamente. O método M06-2X é um método híbrido de densidade funcional (DFT) que combina a teoria do funcional de densidade com o método Hartree-Fock. Foi desenvolvido por Zhao e Truhlar em 2006 (Zhao; Truhlar, 2006) e é conhecido por fornecer resultados precisos para uma ampla gama de sistemas moleculares, incluindo moléculas orgânicas, inorgânicas, metais de transição e complexos catalíticos.

O método ω B97x é um método híbrido de densidade funcional que inclui uma correção de energia de ligação de pares de elétrons e uma correção de repulsão de pares de elétrons por meio do funcional de densidade aprimorado do tipo "Minnesota". O método ω B97x -D3 inclui uma correção empírica de dispersão de terceira ordem, que melhora a precisão do cálculo para sistemas não ligados por interações de dispersão. Ambos os métodos têm demonstrado um desempenho satisfatório em uma ampla variedade de sistemas moleculares, incluindo moléculas orgânicas, inorgânicas e metais de transição. (Chai; Head-Gordon, 2008).

Foram utilizadas duas *basis set* de cálculo no ORCA: a cc-pVTZ e def2-TZVP. A base de cálculo cc-pVTZ (Correlation Consistent Polarized Valence Triple Zeta) é uma base de conjunto de funções Gaussianas (GTOs) amplamente utilizada para cálculos de estrutura eletrônica de moléculas orgânicas e inorgânicas. Essa base possui três conjuntos de funções Gaussianas para cada elemento químico, sendo elas polarizáveis, difusas e de alta ordem. A base cc-pVTZ apresenta boa precisão e eficiência computacional, permitindo cálculos em moléculas com até algumas centenas de átomos. Além disso, o ORCA também possui a *basis set* def2-TZVP, que é uma base de conjunto de funções correlacionadas desenvolvida pelo grupo de

Martin Head-Gordon. Essa base é caracterizada por ter uma parte polarizada de duplo-zeta e uma parte difusa de triplo-zeta, sendo amplamente utilizada em cálculos de sistemas inorgânicos e catalisadores (Dunning Jr., 1989; Weigend; Ahlrichs, 2005; Sure; Grimme, 2011).

O comando "`*xyz`" é um formato de arquivo que é comumente usado para especificar a geometria molecular em programas de química computacional, incluindo o ORCA. Este formato é um arquivo de texto simples que contém as coordenadas dos átomos da molécula. A carga e a multiplicidade de spin são inseridas pelo usuário no input ao lado do comando "`xyz`" em forma de numerais na sequência, por exemplo: algarismo 2 para multiplicidade de spin duplete seguido do algarismo 1 para carga +1.

A multiplicidade de spin é definida como $2S + 1$, onde S é o momento angular de spin total da espécie. Espécies com número par de elétrons geralmente possuem multiplicidade de spin igual a 1, enquanto espécies com número ímpar de elétrons possuem multiplicidade de spin maior que 1. A multiplicidade de spin tem um papel fundamental na determinação das propriedades eletrônicas e magnéticas de uma espécie e pode afetar significativamente a sua reatividade e cinética. Na literatura, por exemplo, a combinação de multiplicidade de spin dupletos ($S = 1/2$) e tripleto ($S = 1$) é um caso particularmente interessante em reações químicas. Essa combinação ocorre quando um reagente com multiplicidade de spin dupletos interage com um reagente com multiplicidade de spin tripleto, resultando em produtos com diferentes multiplicidades de spin. Essa combinação pode levar a mecanismos de reação únicos e comportamentos químicos distintos (Harvey, 2006).

A fim de obter uma análise referencial dos dados de energia eletrônica obtidos, foi realizado um cálculo de *Coupled Cluster* através do ORCA com os dados de geometria molecular obtidos no método MP2. O cálculo de *Coupled Cluster* (cc) é uma técnica avançada de cálculo eletrônico que é usada para calcular as energias de moléculas de grande porte com alta precisão. O cálculo cc inclui uma série de correções que levam em consideração a correlação eletrônica de alta ordem, tornando-o muito preciso em comparação com outros métodos de cálculo eletrônico.

O ORCA oferece suporte ao cálculo cc, permitindo que os usuários realizem cálculos de alta precisão em moléculas de grande porte. Os cálculos cc são particularmente importantes na química teórica, pois fornecem informações precisas

sobre as propriedades moleculares, como as energias de ionização e de excitação, a geometria molecular e as propriedades espectroscópicas. Eles também são frequentemente usados para prever a reatividade química e a estabilidade termodinâmica de moléculas complexas. O uso do cálculo cc em conjunto com outros métodos de cálculo eletrônico pode fornecer uma compreensão mais completa das propriedades químicas das moléculas (Helgaker; Jørgensen; Olsen, 2000; Crawford; Schaefer, 2007). Nesse trabalho, a teoria *Coupled Cluster* foi aplicada considerando excitações eletrônicas simples, duplas e triplas conectadas (ccsd(t)).

No ORCA, ccsd(t) é um método altamente preciso de cálculo eletrônico que leva em consideração a correlação eletrônica de alta ordem. O termo "extrapolate(2/3)" no arquivo de input (Apêndice D) se refere ao uso de dois conjuntos de bases de tamanho diferente (2 e 3), onde a base de tamanho maior é usada para extrapolar os resultados para um limite infinito. Essa técnica ajuda a melhorar a precisão dos cálculos, levando em consideração o comportamento dos resultados com o tamanho da base. Tanto o método MP2 quanto o método Coupled Cluster são utilizados para calcular a energia eletrônica de moléculas. Em termos de precisão, por construção teórica, o método *Coupled Cluster* tem vantagens sobre o método MP2 em termos de convergência e acurácia para sistemas químicos maiores e mais complexos. No entanto, o método ccsd(t) é muito mais custoso computacionalmente do que o MP2, o que pode limitar sua aplicação em estudos de sistemas químicos maiores. Nesse sentido, para moléculas menores e sistemas mais simples, o método MP2 pode ser suficiente para fornecer resultados mais acurados (Zhao; Truhlar, 2006).

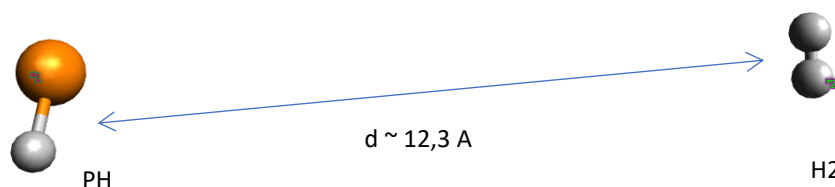
4.2 (PARTE 2) ENTALPIAS DE REAÇÕES DE FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE FOSFINA (PH₃)

Com base nos valores de entalpia obtidos pelo ORCA para as espécies envolvidas nas reações propostas (R₁, R₂ e R₃), foi possível calcular a variação de entalpia ($\Delta_r H^\circ$) das mesmas utilizando as entalpias de formação dos reagentes e produtos envolvidos na reação. A variação de entalpia de uma reação pode ser calculada subtraindo a soma das entalpias de formação dos reagentes da soma das entalpias de formação dos produtos. É importante lembrar que as entalpias de

formação devem ser ajustadas para a quantidade de matéria presente na reação, utilizando coeficientes estequiométricos. Esses cálculos são úteis para prever a quantidade de energia envolvida em uma reação química, permitindo a otimização de processos e a compreensão de fenômenos termodinâmicos. (Atkins; De Paula, 2002; Chang, 2010). A unidade Hartree (Eh) é uma unidade comum de energia usada em química e física teórica, enquanto as quilocalorias por mol (kcal/mol) é uma unidade de energia usada em química experimental. Para realizar a conversão entre essas duas unidades multiplica-se a quantidade em Hartree por 627,5095 (IUPAC, 2007).

Para R₁, utilizou-se o ORCA para realizar cálculos iniciais de simulação do caminho de reação e teorizar possíveis estados de transição. Inicialmente, foi realizado o cálculo de geometria molecular de supermolécula com os reagentes PH⁺ e H₂, os quais foram posicionados na mesma caixa de simulação com uma distância aproximada de 12,3 Angstroms. (**Figura 5**). O cálculo de supermolécula é uma técnica usada em cálculos de cinética de reações químicas que envolvem a interação entre duas ou mais moléculas. Nessa técnica, as moléculas envolvidas são colocadas em uma única caixa de simulação, permitindo que suas interações sejam tratadas de maneira mais precisa e realista do que em cálculos que consideram as moléculas de forma isolada. Além disso, o uso da supermolécula permite a análise das interações entre as moléculas, como ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e interações eletrostáticas, que são importantes para entender a cinética de uma reação (Cui *et al.*, 2001). O uso da supermolécula é essencial para estudos de reatividade química em fase gasosa, uma vez que as interações intermoleculares devem ser consideradas em cálculos precisos de cinética. Os dados da geometria molecular foram então utilizados como base para o cálculo NEB e indicaram que as moléculas reagentes são tratadas de forma individual pelo cálculo no mesmo sistema.

Figura 6 - Posicionamento das moléculas reagentes PH⁺ e H₂ no programa Avogadro para geração do arquivo input (.inp) para o ORCA Quantum Chemistry no cálculo de Supermolécula, separadas por uma distância aproximada de 12,3 Angstroms.



Fonte: do Autor.

Em seguida foram iniciados os cálculos do caminho de reação para R₁ através do cálculo NEB.

O cálculo NEB (Nudged Elastic Band) é uma técnica utilizada no ORCA para simular processos de reação. Como descreve Jensen (2007), esse método consiste em encontrar o caminho de reação mais provável em uma superfície de energia potencial. Para isso, é necessário escolher um número de imagens intermediárias que representem estados intermediários entre o estado inicial e o estado final da reação. Em seguida, essas imagens são conectadas por uma "banda elástica" que permite uma transição suave entre elas. As forças atuantes nas imagens são então minimizadas por meio de um algoritmo que ajusta a posição das imagens e a banda elástica até que se atinja a posição de mínima energia. Com o cálculo NEB é possível determinar o perfil energético completo de uma reação, incluindo os estados intermediários e a barreira de energia entre eles. Henkelman, Uberuaga e Jonsson (2000) utilizou aproximações do cálculo de NEB para obter uma estimativa aprimorada da coordenada de reação perto do ponto de sela na adsorção dissociativa de CH₄ em Ir(111) e H₂.

O cálculo NEB para R₁ foi realizado com o método ω B97X e a *basis set* de cálculo def2-tzvp utilizando um total de 150 imagens intermediárias (Apêndice E). Para um cálculo NEB eficiente, o número mínimo de imagens intermediárias é geralmente determinado empiricamente, dependendo da complexidade da reação. A escolha adequada do número de imagens intermediárias é crucial para a representação mais precisa do caminho de reação e resultados confiáveis. O MEP (Minimum Energy Path – ou “superfície de menor energia”) é encontrado construindo

um conjunto de imagens (réplicas) do sistema, geralmente em torno de 4 a 20, entre o estado inicial e o estado final. Uma interação elástica entre imagens adjacentes é adicionada para garantir a continuidade do caminho, imitando assim uma faixa elástica (Henkelman; Uberuaga; Jonsson, 2000).

Com os dados prévios do caminho de reação e intermediários I e II de R_1 , realizamos o cálculo de IRC pelo ORCA. O cálculo de IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) é uma ferramenta que permite investigar a rota de reação em torno do estado de transição. Essa técnica é útil para determinar a energia potencial de reação (EP) e o estado de transição (TS) entre reagentes e produtos. O IRC pode ser calculado a partir do ponto de sela ou ponto de inflexão da superfície de energia potencial (PES) da reação. Os resultados podem ser visualizados em um gráfico que mostra a variação de energia potencial ao longo da coordenada intrínseca de reação. Esse tipo de cálculo foi utilizado por Zhang *et al.* (2018) para calcular os tempos de vida e eficiências de fotoluminescência de complexos de Ir(III) considerando todos os possíveis processos concorrentes de desativação do estado excitado e incluindo explicitamente os fortemente dependentes da temperatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentamos nesta seção os principais resultados das partes 1 e 2 obtidos neste trabalho. Lembrando ao leitor que a parte 1 tem o objetivo de calcular entalpias de formação ($\Delta_f H^0$) de dezenas de espécies químicas para seu uso no programa PROCODA e nos cálculos envolvendo a fosfina (PH_3); a parte 2 teve o objetivo de fornecer entalpia de reação ($\Delta_r H^0$) de três reações de formação da molécula de PH_3 com implicação na química atmosférica de Vênus e outros cenários astrofísicos.

5.1 (PARTE 1) RESULTADOS SOBRE AS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO ($\Delta_f H^0$) DE ESPÉCIES SELECIONADAS PRESENTES EM GELOS ASTROFÍSICOS

Os valores das entalpias de formação calculados nesse trabalho são de extremo interesse para a sua utilização no programa PROCODA, que mapeia evolução química de gelos astrofísicos expostos a radiação ionizante. O código, além de calcular a evolução das abundâncias moleculares, também calcula os coeficientes de taxas (k) das centenas de reações químicas consideradas internamente. Na tentativa de reduzir a degenerescência das soluções do sistema e restringir de forma mais correta do ponto de vista químico, no código é introduzida uma etapa (chamada de fase 1) que inclui uma hipótese para a ordenação dos coeficientes de taxa baseada em dados termoquímicos, em particular, nas entalpias das reações obtidas através das entalpias de formação ($\Delta_f H^0$) inseridas no código. Esse procedimento foi projetado para classificar os valores de coeficientes de taxas por entalpia de reação, com as reações exotérmicas sendo priorizadas devido à sua maior probabilidade de ocorrência. Esta abordagem ajuda a reduzir a degenerescência da solução, fornecendo assim mais previsões precisas dos valores de k e abundâncias moleculares em gelos de interesse astrofísicos.

Os dados termoquímicos usados na hipótese de ordenação para os coeficientes de taxas consideram que todas as espécies estudadas estão no nível mais baixo de energia e entalpias de formação e as entalpias de reação estão na fase gasosa na temperatura teórica de 0 K. Detalhes adicionais do procedimento de pedido são fornecidos em Pilling *et al.* (2023). A lista das espécies químicas e das entalpias de

formação a 0 K ($\Delta_f H^0$) calculadas nesse trabalho para uso no programa PROCODA é apresentada na **Tabela 2**.

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados *Active Thermochemical Tables* versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE, *et al.* (2020).

(continua)
























| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|----|---------|----------------------|------------------------------|---|--------------------------------------|------|
| 1 | H | 1,01 | Hydrogen atom. (g) | | 216,03 | [1] |
| 2 | H2 | 2,02 | Hydrogen mol. (g) |  | 0 | [1] |
| 3 | C | 12,01 | Carbon | | 711,40 | [1] |
| 4 | CH | 13,02 | Methylidyne |  | 592,83 | [1] |
| 5 | CH2 | 14,02 | Methylene (g, triplet) |  | 391,05 | [1] |
| 6 | CH3 | 15,03 | Methyl (g) |  | 149,87 | [1] |
| 7 | O | 15,99 | Oxygen atom. (g) | | 246,84 | [1] |
| 8 | CH4 | 16,04 | Methane |  | -66,55 | [1] |
| 9 | OH | 17,00 | Hydroxyl |  | 37,28 | [1] |
| 10 | H2O | 18,01 | Water |  | -238,89 | [1] |
| 11 | C2 | 24,02 | Ethynylene |  | 820,00 | [1] |
| 12 | CHCH | 26,04 | Acetylene |  | 228,88 | [1] |
| 13 | C2H3 | 27,05 | Vinyl |  | 301,26 | [1] |
| 14 | CO | 28,01 | Carbon monoxide |  | -113,80 | [1] |
| 15 | CH2CH2 | 28,05 | Ethylene |  | 60,89 | [1] |
| 16 | HCO | 29,02 | Formyl |  | 41,38 | [1] |
| 17 | C2H5 | 29,06 | Ethyl |  | 131,38 | [1] |
| 18 | H2CO | 30,03 | Formaldehyde |  | -105,38 | [1] |
| 19 | CH3CH3 | 30,07 | Ethane |  | -68,39 | [1] |
| 20 | CH2OH | 31,03 | Hydroxymethyl |  | -10,37 | [1] |
| 21 | CH3O | 31,03 | Methoxy |  | 28,92 | [1] |
| 22 | O2 | 32,00 | Oxygen molec. |  | 0 | [1] |
| 23 | CH3OH | 32,04 | Methanol |  | -190,04 | [1] |
| 24 | HO2 | 33,01 | Dioxidanyl |  | 15,14 | [1] |
| 25 | H2O2 | 34,01 | Hydrogen peroxide |  | -129,41 | [1] |
| 26 | C3 | 36,03 | 1,2-Propadiene-1,3-diyldiene |  | 814,55 | [1] |

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados Active Thermochemical Tables versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE *et al.* (2020).

(continuação)

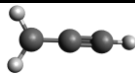

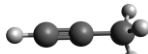

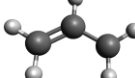
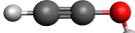


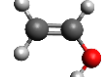

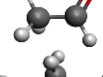


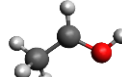



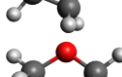
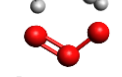

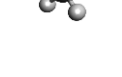
| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|----|-----------|----------------------|-------------------|---|--------------------------------------|------|
| 27 | C3H3 | 39,00 | Propargyl |  | 354,05 | [1] |
| 28 | C2O | 40,02 | Dicarbon monoxide |  | 377,12 | [1] |
| 29 | C3H4 | 40,06 | Propyne |  | 192,67 | [1] |
| 30 | C2OH | 41,00 | Ketenyl |  | 177,06 | [1] |
| 31 | C3H5 | 41,07 | Allyl |  | 179,95 | [1] |
| 32 | CHCOH | 42,04 | Ethynol |  | 95,29 | [1] |
| 33 | H2CCO | 42,04 | Ketene |  | -45,36 | [1] |
| 34 | CO2 | 44,01 | Carbon dioxide |  | -393,11 | [1] |
| 35 | CH2CHOH | 44,05 | Ethenol |  | -113,38 | [1] |
| 36 | CH2OCH2 | 44,05 | Oxirane |  | -39,97 | [1] |
| 37 | CH3CHO | 44,05 | Acetaldehyde |  | -155,03 | [1] |
| 38 | CH3CH2CH3 | 44,10 | Propane |  | -82,72 | [1] |
| 39 | HOCO | 45,02 | Hydroxyformyl |  | -181,18 | [1] |
| 40 | HOCHCH3 | 45,06 | 1-Hydroxyethyl |  | -42,86 | [1] |
| 41 | CH2OO | 46,03 | Dioxirane |  | 9,41 | [2] |
| 42 | CHOOH | 46,03 | Formic acid |  | -371,05 | [1] |
| 43 | H2CO2 | 46,03 | Dioxymethyl |  | 111,95 | [1] |
| 44 | CH3CH2OH | 46,07 | Ethanol |  | -217,32 | [1] |
| 45 | CH3OCH3 | 46,07 | Methoxymethane |  | -166,51 | [1] |
| 46 | O3 | 47,97 | Ozone |  | 144,40 | [1] |
| 47 | CH2OHOH | 48,04 | Methanediol |  | -379,16 | [1] |

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados Active Thermochemical Tables versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE *et al.* (2020).

(continuação)

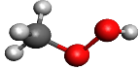


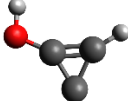

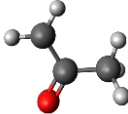
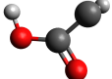
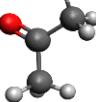
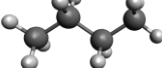
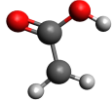
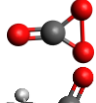
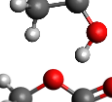
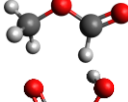
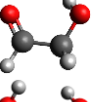
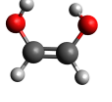
| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|----|---|----------------------|----------------------------|---|--------------------------------------|------|
| 48 | CH ₃ OOH | 48,04 | Methyl hydroperoxide |  | -114,87 | [1] |
| 49 | C ₃ O | 52,03 | 3-Oxo-1,2-propadienylidene |  | 330,40 | [1] |
| 50 | C ₃ OH | 53,04 | 3-Oxo-1,2-propadien-1-yl |  | 290,30 | [1] |
| 51 | HCCCOH | 54,02 | |  | 332,89 | [2] |
| 52 | C ₂ O ₂ | 56,02 | Ethenedione |  | 14,50 | [1] |
| 53 | CH ₃ COCH ₂ | 57,07 | Acetonyl |  | -18,49 | [1] |
| 54 | HCCOOH | 58,04 | Ethanoic acid |  | 62,92 | [2] |
| 55 | CH ₃ COCH ₃ | 58,08 | Acetone |  | -199,99 | [1] |
| 56 | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ | 58,12 | n-Butane |  | -98,33 | [1] |
| 57 | C ₂ H ₃ O ₂ | 59,04 | Carboxymethyl |  | -226,70 | [1] |
| 58 | CO ₃ | 60,01 | 3-Dioxiranone |  | -159,70 | [1] |
| 59 | CH ₃ COOH | 60,05 | Acetic acid |  | -418,53 | [1] |
| 60 | CH ₃ OCHO | 60,05 | Methyl formate |  | -346,94 | [1] |
| 61 | OHCH ₂ CHO | 60,05 | Glycolaldehyde |  | -304,47 | [1] |
| 62 | OHCHCHOH | 60,05 | 1,2-Ethenediol |  | -272,81 | [1] |

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados Active Thermochemical Tables versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE *et al.* (2020).

(continuação)

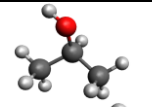
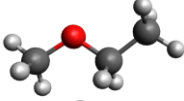
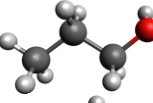
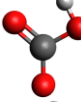
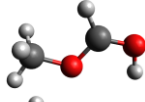
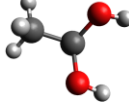
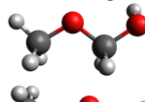
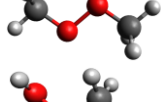
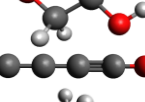
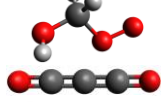
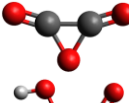
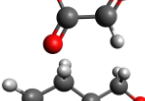
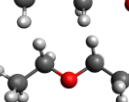
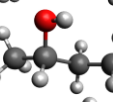
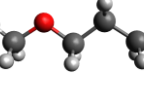



| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|----|--|----------------------|---------------------|---|--------------------------------------|---------|
| 63 | CH ₃ CHOHCH ₃ | 60,09 | 2-Propanol |  | -248,67 | [1] |
| 64 | CH ₃ OCH ₂ CH ₃ | 60,09 | Methoxyethane |  | -194,78 | [1] |
| 65 | CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH | 60,09 | 1-Propanol |  | -231,26 | [1] |
| 66 | COOOH | 61,02 | Hydroxyoxomethoxy |  | -360,80 | [1] |
| 67 | CH ₃ OCHOH | 61,06 | Formylmethyloxonium |  | -144,09 | [2] |
| 68 | CH ₃ CHOHOH | 62,07 | Ethanediol |  | -352,69 | [2] |
| 69 | CH ₃ OCH ₂ OH | 62,07 | Methoxymethanol |  | -298,23 | [2] |
| 70 | CH ₃ OOCH ₃ | 62,07 | Dimethylperoxide |  | -75,02 | [2] |
| 71 | HOCH ₂ CH ₂ OH | 62,07 | Ethylene glycol |  | -369,66 | [1] |
| 72 | C ₄ O | 64,03 | |  | 573,02 | [2] |
| 73 | CH ₃ O ₃ | 66,03 | Oxidooxymethanol |  | -130,59 | [2] |
| 74 | C ₃ O ₂ | 68,03 | Carbon suboxide |  | -94,50 | [1] |
| 75 | C ₂ O ₃ | 72,02 | Oxalic anhydride |  | -245,74 | [2] |
| 76 | OHCCOOH | 74,03 | Glyoxilyc acid |  | -417,00 | [2] [3] |
| 77 | CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH | 74,12 | Butanol |  | -274,60 | [1] |
| 78 | CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ | 74,12 | Ethoxyethane |  | -223,72 | [1] |
| 79 | CH ₃ CHOHCH ₂ CH ₃ | 74,12 | 2-butanol |  | -193,18 | [2] |
| 80 | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₃ | 74,12 | 1-methoxypropane |  | -152,68 | [2] |

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados Active Thermochemical Tables versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE *et al.* (2020).

(continuação)

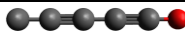
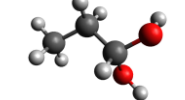
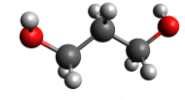
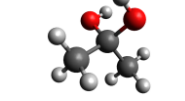
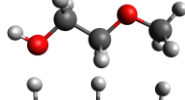
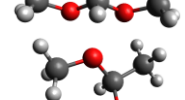
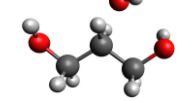
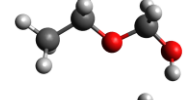
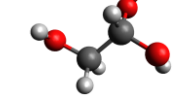
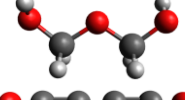
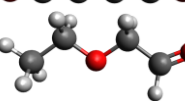

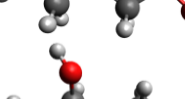
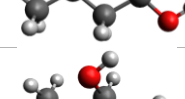
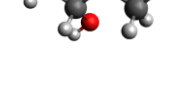

| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|----|---------------------|----------------------|----------------------------|--|--------------------------------------|------|
| 81 | C5O | 76,04 | |  | 587,52 | [2] |
| 82 | CH3CH2CHOHO H | 76,09 | Propanediol |  | -360,57 | [2] |
| 83 | CH3CHOHCH2O H | 76,09 | 1,2-propanediol |  | -330,37 | [2] |
| 84 | CH3COHOHCH3 | 76,09 | Propane-2,2-diol |  | -379,02 | [2] |
| 85 | CH3OCH2CH2O H | 76,09 | Methoxy-ethanol |  | -278,37 | [2] |
| 86 | CH3OCH2OCH3 | 76,09 | Dimethoxymethan e |  | -254,33 | [2] |
| 87 | CH3OCHOHCH3 | 76,09 | 2-methoxyethanol |  | -328,67 | [2] |
| 88 | HOCH2CH2CH2 OH | 76,09 | 1,3-propanediol |  | -306,06 | [2] |
| 89 | OHCH2OCH2CH 3 | 76,09 | Ethoxymethanol |  | -310,87 | [2] |
| 90 | CH2OHCHOHO H | 78,07 | Ethane-1,1,2-triol |  | -479,68 | [2] |
| 91 | HOCH2OCH2OH | 78,07 | Hydroximethoxym ethanol |  | -451,76 | [2] |
| 92 | C4O2 | 80,02 | |  | 153,79 | [2] |
| 93 | CHOCH2OCH2C H3 | 88,11 | Ethoxyacetaldehy de |  | -238,93 | [2] |
| 94 | HOCH2CH2CH2 CH2O | 89,11 | 4-hydroxybutan-1- olate |  | -112,71 | [2] |
| 95 | CH3CHOHCH2C H2OH | 90,12 | Butane-1,3-diol |  | -322,07 | [2] |
| 96 | CH3CHOHCHO HCH3 | 90,12 | Butane-2,3-diol |  | -332,47 | [2] |

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados Active Thermochemical Tables versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE *et al.* (2020).

(continuação)

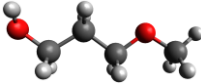
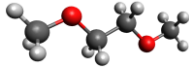
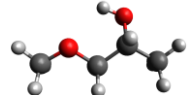
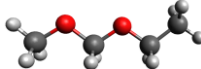
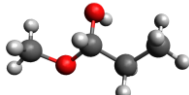
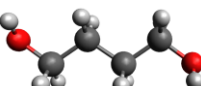
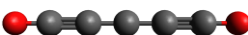
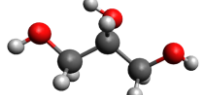
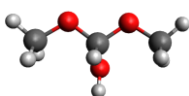
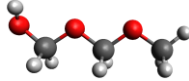
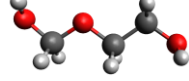
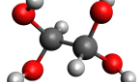
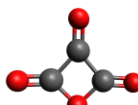
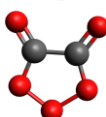
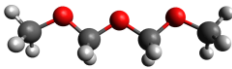
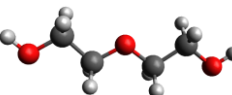
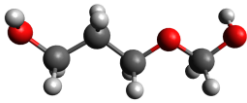
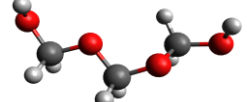
| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|-----|---|----------------------|--|---|--------------------------------------|------|
| 97 | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ C H ₂ OH | 90,12 | 3-methoxypropan- 1-ol |  | -278,43 | [2] |
| 98 | CH ₃ OCH ₂ CH ₂ O CH ₃ | 90,12 | 1,2- dimethoxyethane |  | -249,97 | [2] |
| 99 | CH ₃ OCH ₂ CHOH CH ₃ | 90,12 | 1-methoxypropan- 2-ol |  | -302,30 | [2] |
| 100 | CH ₃ OCH ₂ OCH ₂ CH ₃ | 90,12 | Methoxymethoxye thane |  | -267,45 | [2] |
| 101 | CH ₃ OCHOHCH ₂ CH ₃ | 90,12 | Methoxypropanol |  | -319,35 | [2] |
| 102 | HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH | 90,12 | 1,4-butanediol |  | -307,17 | [2] |
| 103 | C ₅ O ₂ | 92,03 | |  | 152,04 | [2] |
| 104 | CH ₂ OHCHOHC H ₂ OH | 92,09 | Propane-1,2,3-triol |  | -464,0 | [2] |
| 105 | CH ₃ OCHOHOC H ₃ | 92,09 | Dimethoxymethan ol |  | -454,31 | [2] |
| 106 | HOCH ₂ OCH ₂ OC H ₃ | 92,09 | Methoxymethoxye thanol |  | -420,81 | [2] |
| 107 | OHCH ₂ OCH ₂ CH 2OH | 92,09 | 2- (hydroximethoxy)e thanol |  | -434,23 | [2] |
| 108 | CHOHOHCHOH OH | 94,07 | Ethane-1,1,2,2- tetrol |  | -655,96 | [2] |
| 109 | C ₃ O ₄ | 100,03 | Oxetane-2,3,4- trione |  | -428,88 | [2] |
| 110 | C ₂ O ₅ | 104,02 | Trioxolane-4,5- dione |  | -229,16 | [2] |
| 111 | CH ₃ OCH ₂ OCH ₂ OCH ₃ | 106,12 | methoxy(methoxy methoxy) methane |  | -363,70 | [2] |
| 112 | HOCH ₂ CH ₂ OCH 2CH ₂ OH | 106,12 | 2-(2- hydroxyethoxy)eth anol |  | -414,85 | [2] |

Tabela 2: espécies químicas e suas entalpias de formação a 0 K e fase gasosa. [1] Entalpia de formação a 0 K obtidas no banco de dados Active Thermochemical Tables versão 1.128 em <https://atct.anl.gov/>. [2] Entalpia de formação a 0 K obtida via ORCA (seção Metodologia). [3] Estrutura molecular obtida em SIMMYE *et al.* (2020).

(conclusão)

| | ESPÉCIE | MASSA MOLAR (Dalton) | NOMENCLATURA | FÓRMULA ESTRUTURAL | $\Delta_f H^0$ (kJ/mol) fase gás; 0K | Obs. |
|-----|---|----------------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|------|
| 113 | HOCH ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH | 106,12 | 3-(hydroxymethoxy) propan-1-ol |  | -434,24 | [2] |
| 114 | OHCH ₂ OCH ₂ OC H ₂ OH | 108,09 | Hydroxymethoxym ethoxymethanol |  | -574,12 | [2] |

Fonte: o Autor.

Alguns dos valores apresentados na **Tabela 2** foram empregados no artigo publicado por Pilling *et al.* 2023, que se concentrou na irradiação com radiação ionizante de gelo de CO. Além disso, outros valores estão sendo atualmente utilizados na preparação de um artigo dedicado ao estudo da irradiação de gelos de metanol (H₂COH) e ácido fórmico (HCOOH), entre outras espécies.

5.2 (PARTE 2) RESULTADOS SOBRE AS ENTALPIAS DE REAÇÕES DE FORMAÇÃO DA FOSFINA (PH₃)

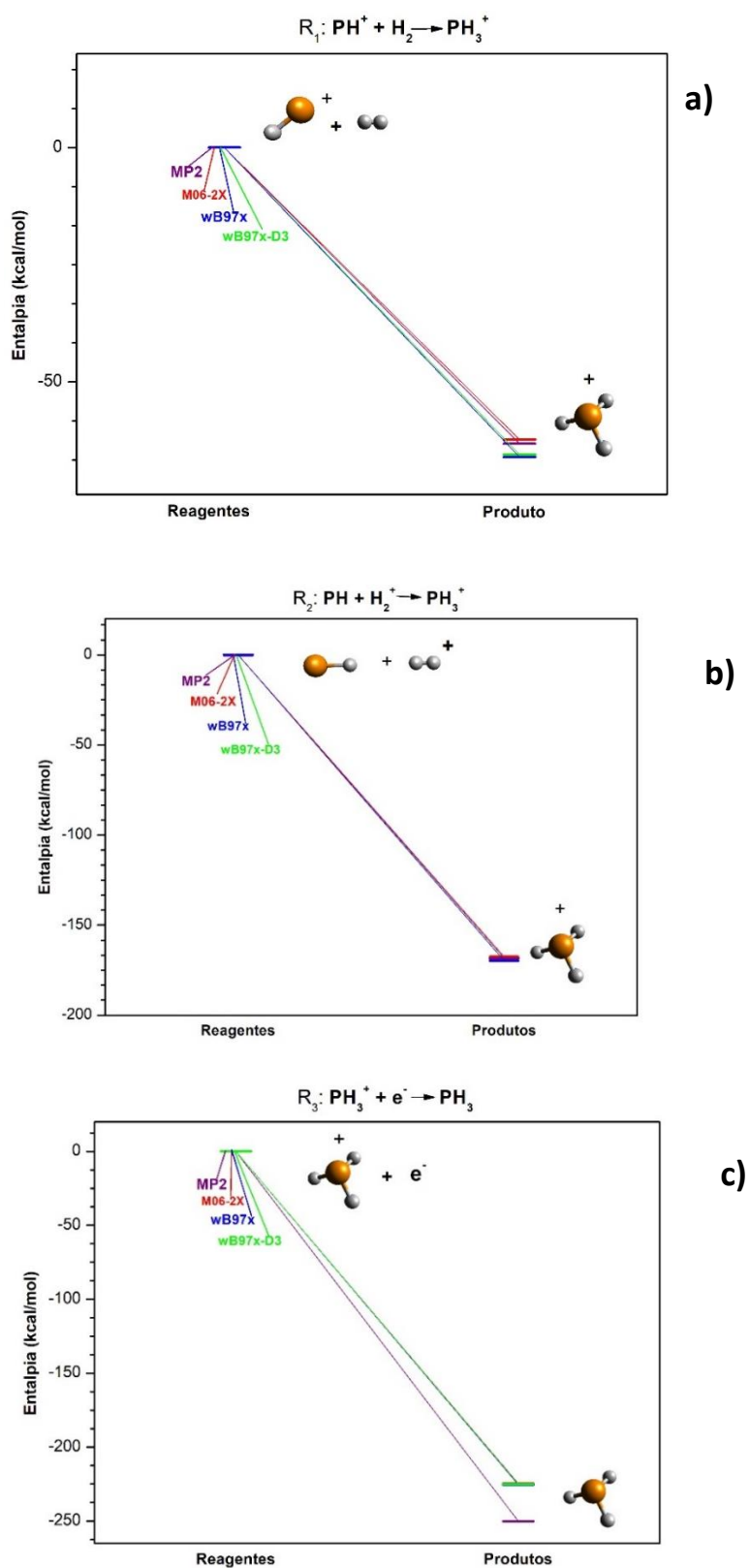
Os resultados obtidos das entalpias de reação ($\Delta_r H^0$) podem ser vistos na **Tabela 3** e sugerem que as três reações propostas (R₁, R₂ e R₃) são favoráveis do ponto de vista termodinâmico em todos os métodos de cálculo, não apresentando variações numéricas expressivas entre os valores obtidos. No **Apêndice F** é possível observar os resultados das entalpias de formação ($\Delta_f H^0$) das espécies envolvidas neste processo, assim como as combinações de métodos e bases, multiplicidades de spin, os resultados dos cálculos de energia eletrônica e do ponto zero que, somadas, fornecem os valores das entalpias (0 K) de cada método para a molécula proposta.

Tabela 3: - resultados dos cálculos de variação de entalpia (ΔH), convertidos de Hartree (Eh) para kcal/mol, nos métodos MP2, M06-2X, ω B97X e ω B97X -D3 convertidos para kcal/mol.

| REAÇÃO | $\Delta_r H^0 0 K$ (kcal/mol) | $\Delta_r H^0 0 K$ (kcal/mol) | $\Delta_r H^0 0 K$ (kcal/mol) | $\Delta_r H^0 0 K$ (kcal/mol) |
|----------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| MÉTODO | MP2 | M06-2X | ω B97X | ω B97X -D3 |
| R ₁ | -63,19374 | -62,29412 | -66,05011 | -65,51939 |
| R ₂ | -168,39358 | -167,57384 | -169,69423 | -169,86221 |
| R ₃ | -250,00507 | -224,55260 | -225,41091 | -224,92112 |

Fonte: o Autor.

Figura 7 - Resultados dos cálculos de variação de entalpia (ΔH), em kcal/mol, nos quatro métodos (MP2, M06-2X, ω B97X e ω B97X-D3), partindo do mesmo ponto de energia (zero) para fins comparativos. a) reação 1 (R_1), b) reação 2 (R_2) e c) reação 3 (R_3).



Fonte: do Autor.

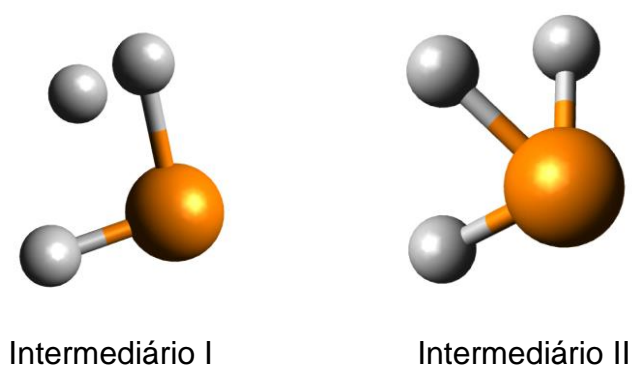
A determinação da entalpia de formação de moléculas em ambientes astrofísicos é crucial para entender a formação e a evolução química desses sistemas. A partir desses valores, é possível inferir as condições de formação das moléculas em ambientes astrofísicos, como a temperatura e a pressão. O entendimento da entalpia de reação é essencial para prever sua ocorrência em ambientes astrofísicos e, conseqüentemente, para entender a evolução química desses sistemas.

A **Tabela 3** apresenta os valores dos cálculos de variação de entalpia ($\Delta_r H^0$) para as três reações propostas nos quatro métodos de química quântica do ORCA. Ao comparar os resultados, foi observado que os valores obtidos seguem a mesma tendência de valores negativos, indicando que as três reações são energeticamente favoráveis em todos os métodos, ou seja, trata-se de reações exotérmicas ($\Delta_r H^0 < 0$). Esse primeiro passo foi de suma importância para determinar a viabilidade energética das reações R₁, R₂ e R₃. Uma reação química é energeticamente favorável quando sua entalpia é negativa, indicando que a energia liberada durante a reação é maior do que a energia absorvida. Esse conceito é crucial para entender a formação de moléculas em ambientes astrofísicos, onde as condições são extremas e a energia é escassa. O estudo da entalpia negativa de reações químicas envolvendo hidrogênio molecular pode ajudar a entender a formação de hidrogênio atômico em nuvens moleculares interestelares (IMCs). Conforme observado por Herbst e van Dishoeck (2009), a energia liberada durante as reações químicas em IMCs é fundamental para aquecer e ionizar o gás, permitindo a formação de moléculas mais complexas.

Para R₁, os resultados do cálculo NEB, apresentados na **Figura 9**, indicam a presença de dois pontos de mínima energia. O primeiro corresponde a uma barreira de energia do estado de transição, enquanto o segundo ponto corresponde à formação do produto PH₃⁺. O primeiro ponto de máximo de energia corresponde à energia dos reagentes, enquanto o segundo ponto de máximo sugere ser o estado de transição. Neste ponto, utilizando as coordenadas da imagem que expressa o valor máximo de energia, foi realizado um cálculo de otimização de geometria e energia, no método $\omega B97X$ e *basis set* def2-tzvp, para verificar a estrutura mais provável dos compostos de transição. Na **Figura 8** é possível visualizar a representação gráfica das moléculas do estado de transição geradas pelo software

Avogadro com a leitura dos dados de saída do cálculo proposto. A geometria do estado de transição foi otimizada através do cálculo OPT TS, utilizando os dados de geometria molecular anteriores, permitindo determinar a estrutura geométrica do estado de transição, assim como sua energia e coordenadas internas. Matsubara *et al.* (2022) utilizou a combinação de cálculos NEB e OPT TS para otimização do estado de transição no estudo de aminas éster-ativadas comumente utilizada na síntese de polímeros. O resultado gráfico gerado pelo Avogadro com os dados do cálculo OPT TS para os intermediários I e II de R₁ pode ser visto na **Figura 8**.

Figura 8- Representação gráfica para os compostos intermediários I e II da reação R₁. A imagem foi gerada a partir da leitura dos dados de saída do cálculo de otimização de geometria molecular realizado na imagem obtida no cálculo NEB (seção 4.5) utilizando o programa Avogadro.

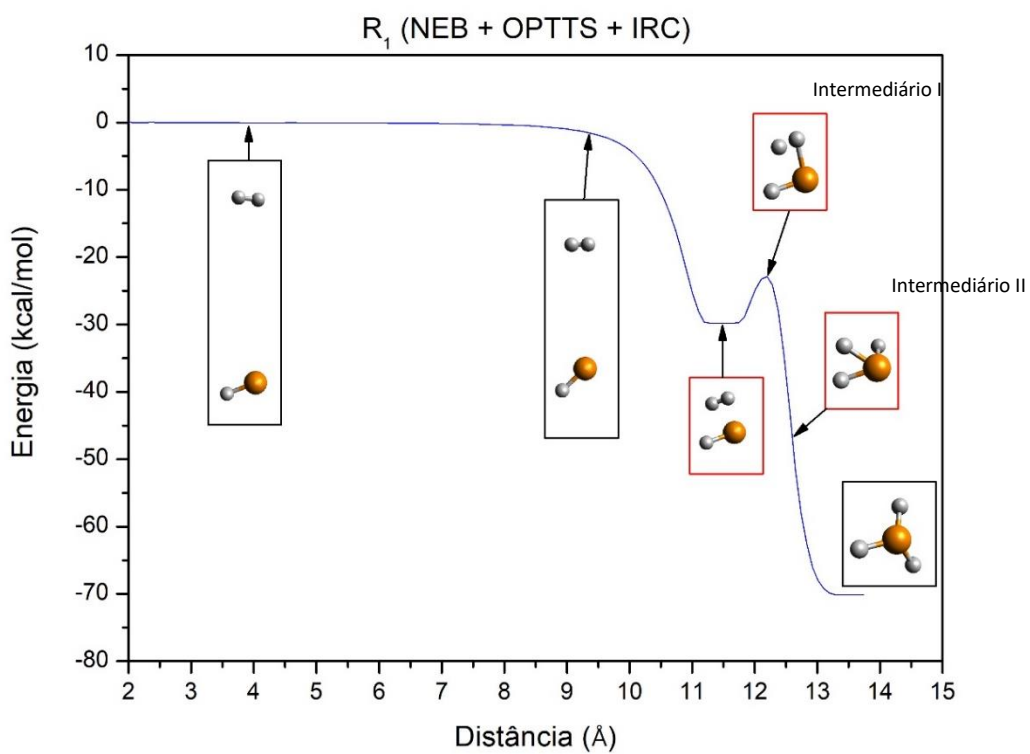


Fonte: do Autor.

A **Figura 10** apresenta os pontos de IRC obtidos e a variação de energia (em kcal/mol) durante o percurso da reação, partindo do ponto inicial mais próximo do estado de transição (TS) até o ponto final de formação do produto. A análise dos resultados revela que há um ponto máximo de energia correspondente ao estado de transição entre os pontos 8 e 10, corroborando as conclusões dos cálculos prévios realizados para R₁.

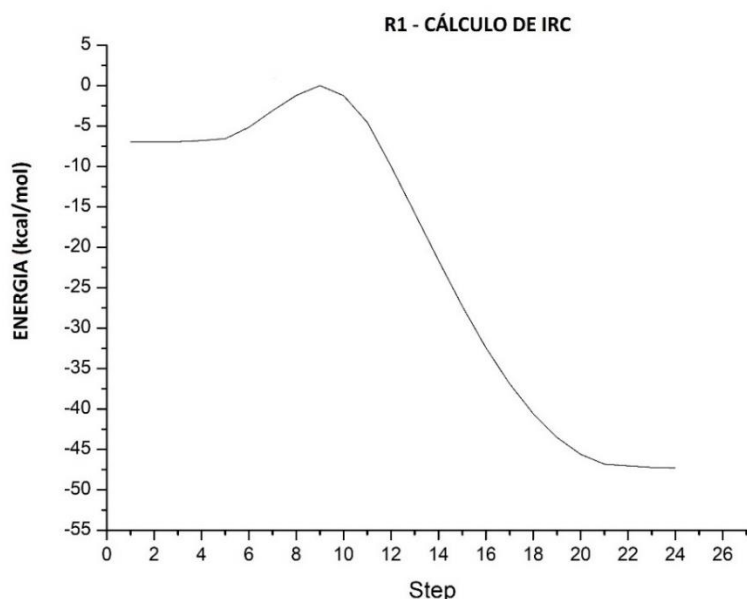
Os resultados combinados dos cálculos de NEB + OPT TS + IRC podem ser vistos na **Figura 9**.

Figura 9 - O gráfico mostra os resultados combinados dos cálculos de NEB+OPTTS+IRC para R_1 em 150 imagens através do ORCA. É possível observar o primeiro ponto de mínima energia (em torno de 11Å), a formação do estado de transição (em torno de 12Å) que decresce de energia para a formação do produto.



Fonte: do Autor.

Figura 10 - O gráfico mostra o resultado do cálculo de IRC pelo ORCA para a reação R₁. É possível observar entre os pontos 8 e 10 um ponto máximo de energia do estado de transição.



Fonte: do Autor.

A reação de formação do PH₃⁺ a partir do PH⁺ + H₂ (R₁) foi analisada por meio de cálculos de termoquímica. De acordo com os resultados obtidos, a reação se mostrou energeticamente favorável ($\Delta H < 0$) e nos cálculos iniciais do caminho reacional apresentou uma barreira energética bem definida em fase gasosa. Esses dados apontam a possibilidade de R₁ estar envolvida na formação de fosfina em ambientes astrofísicos, como a alta atmosfera de Vênus (cujas temperaturas variam em torno de 330 K).

Além disso, a tendência numérica observada nos cálculos de termoquímica para a R₁ também reforça a importância dessa reação nos mecanismos reativos propostos para a formação de fosfina em ambientes astrofísicos. Estudos recentes destacam que a fosfina pode ser produzida através da interação de compostos como o fósforo e o hidrogênio em ambientes ricos em energia, como nuvens interestelares ou a alta atmosfera de planetas (Sousa-Silva *et al.*, 2020). Nesse contexto, R₁ se apresenta como um caminho reacional promissor para a formação de fosfina, uma vez que os cálculos de termoquímica indicam que é energeticamente favorável e apresenta barreira bem definida (estado de transição).

Para R₂, os cálculos realizados indicam que a reação também é favorável do ponto de vista termodinâmico e por se tratar de um sistema reacional muito próximo

de R₁, diferenciando-se pela mudança da carga do íon (de PH⁺ para H₂⁺) e mantendo o produto (PH₃⁺), há uma grande possibilidade que os cálculos iniciais do caminho reacional sejam similares, podendo apresentar estados de transição semelhantes. Neste estudo, entretanto, não foi possível analisar o caminho reacional de forma diferenciada por não ser possível, até este momento, especificar a localização específica da carga num determinado composto no cálculo de supermolécula no ORCA.

Para R₃, os resultados acompanham as tendências termodinamicamente favoráveis de R₁ e R₂, entretanto, por apresentar uma elevada tendência exotérmica e se tratar de uma reação de colisão entre elétron e espécie química ionizada (elétron-íon, recombinação radiativa), é muito provável que seu caminho reacional se processe sem barreira energética. Estas reações, muitas vezes, envolvem íons e radicais livres e podem ocorrer quase instantaneamente quando as espécies reativas entram em contato, sem a necessidade de superar uma barreira energética, porém a velocidade da reação depende, dentre outros fatores, da concentração das espécies reagentes.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos uma investigação teórica/computacional sobre a termodinâmica de moléculas em ambientes astrofísicos. A primeira parte envolveu o cálculo das entalpias de formação de moléculas selecionadas, incluindo CO_3 , C_4O , C_3O_2 , C_5O , entre outras, com implicação na astroquímica de gelos irradiados por radiação ionizante e da formação de fosfina (PH_3) e a segunda parte envolveu o cálculo das entalpias de reações químicas relacionadas à formação de fosfina (PH_3) a partir de compostos iônicos com implicações, por exemplo, na atmosfera de Vênus.

Cabe salientar que as moléculas escolhidas na parte 1 desse estudo são espécies detectadas ou previstas de existirem em gelos astrofísicos expostos à radiação ionizante. Os resultados obtidos dessa etapa estão sendo empregados no código PROCODA que permite o mapeamento da evolução química de gelos astrofísicos sob processamento por radiação ionizante. Esses cálculos foram incluídos no artigo publicado sobre a evolução química do gelo de CO irradiado (Pilling *et al.* 2023), no artigo aceito (Pilling *et al.* 2024) e fazem parte de dois novos artigos que estão em fase de preparação sobre gelos de CH_3OH (Metanol) e HCOOH (Ácido Fórmico) expostos a radiação ionizante, colaborando como ferramenta e fundamentação no aumento da acurácia dos cálculos realizados pelo programa PROCODA na investigação da evolução química de gelos irradiados por radiação ionizante.

Em relação aos resultados dos cálculos teóricos de formação da fosfina (PH_3), as reações R_1 , R_2 e R_3 propostas neste estudo indicaram favorecimento termodinâmico (reações exotérmicas) e o desenho inicial de caminho reacional de R_1 indica dois estados de transição bem definidos e pode contribuir de forma consistente na discussão da formação e manutenção da fosfina em ambientes astrofísicos. Entretanto, cálculos mais complexos de cinética química dessas reações são necessários para definição consistente de seu caminho reacional. Lembramos aqui que a detecção de fosfina em ambientes astrofísicos, como a alta atmosfera de Vênus, impulsionou estudos em astroquímica e astrobiologia para compreender e propor mecanismos reativos que expliquem seu equilíbrio nesses ambientes, considerando a importância da química do fósforo para a vida na Terra.

Desta forma, há um longo caminho na investigação da química da fosfina e sua manutenção tanto em ambientes astrofísicos como também sua formação anaeróbica na Terra, o que a torna um objeto promissor de estudo nas áreas de astroquímica e astrobiologia.

REFERÊNCIAS

AGÚNDEZ, M.; CERNICHARO, J.; DECIN, L.; ENCRENAZ, P.; TEYSSIER, D. Confirmation of circumstellar phosphine. **The Astrophysical journal letters**, v. 790, n. 2, p. L27, 2014. DOI <http://dx.doi.org/10.1088/2041-8205/790/2/L27>

ALMEIDA, G. C.; PILLING, S.; DE BARROS, A. L. F.; DA COSTA, C. A. P.; PEREIRA, R. C.; DA SILVEIRA, E. F. Processing of N₂O ice by fast ions: implications on nitrogen chemistry in cold astrophysical environments. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 471, n. 2, p. 1330-1340, 2017. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/stx1438>

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Agrotóxicos: F20 – Fosfina**. Brasília: MS, 2022. Disponível em: https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/f/4334json-file-1/@_@download/file Acesso em: 31 maio 2023.

ANDRADE, D. P.; DE BARROS, A. L.; PILLING, S.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; DA SILVEIRA, E. F. **Chemical reactions induced in frozen formic acid by heavy ion cosmic rays**. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 430(2), 787-796, 2013. Disponível em: DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/sts408>

ARTHUR, N. L.; COOPER, I. A. Arrhenius parameters for the reactions of H atoms with PH₃ and AsH₃. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, v. 93, n. 4, p. 521-524, 1997. DOI <https://doi.org/10.1039/A606454J>

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Physical chemistry**. 7. ed. Oxford: Oxford University Press, 2002.

BAINS, W.; PETKOWSKI, J.J.; SOUSA-SILVA, C.; SEAGER, S. New environmental model for thermodynamic ecology of biological phosphine production. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 521-536, 2019. DOI <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.086>

BERGANTINI, A.; PILLING, S.; NAIR, B. G.; MASON, N. J.; FRASER, H. J. Processing of analogues of plume fallout in cold regions of Enceladus by energetic electrons. **Astronomy & Astrophysics**, v. 570, p. A120, 2014a. DOI <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201423546>

BERGANTINI, A.; PILLING, S.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; ANDRADE, D. P. P. Processing of formic acid-containing ice by heavy and energetic cosmic ray analogues. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 437, n.3, p. 2720-2727, 2014b. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/stt2082>

BERNÉ, O. *et al.* Formation of the Methyl Cation by Photochemistry in a Protoplanetary Disk. **Nature**, v. 621, n. 7977, p. 56-59, 2023. DOI <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06307-x>

- BODUCH, P.; DA SILVEIRA, E. F.; DOMARACKA, A.; GOMIS, O.; LV, X. Y. PALUMBO, M. E.; STRAZZULLA, G. Production of oxidants by ion bombardment of icy moons in the outer solar system. **Advances in Astronomy**, v. 2011, n. 1, p. 327641, 2011. DOI <https://doi.org/10.1155/2011/327641>
- BONFIM, V. S.; DE CASTILHO, R. B.; BAPTISTA, L.; PILLING, S. SO₃ formation from the X-ray photolysis of SO₂ astrophysical ice analogues: FTIR spectroscopy and thermodynamic investigations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n.39, p. 26906-26917, 2017. DOI <https://doi.org/10.1039/C7CP03679E>
- BOOGERT, A. C. A.; GERAKINES, P. A.; WHITTET, D. C. B. Observations of the Icy Universe. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 53, n. 1, p. 541-581, 2015. DOI <https://doi.org/10.48550/arXiv.1501.05317>
- CARVALHO, G. A.; PILLING, S.; GALVÃO, B. R. L. Characterization of acetonitrile ice irradiated by X-rays employing the procoda code–I. Effective rate constants and abundances at chemical equilibrium. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 515, n. 3, p. 3760-3772, 2022. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/stac1965>
- CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 44, p. 6615-6620, 2008. DOI <https://doi.org/10.1039/B810189B>
- CHANG, R. **Química Geral: conceitos essenciais**. São Paulo: McGraw-Hill, 2010.
- CHANTZOS, J.; RIVILLA, V. M.; VASYUNIN, A.; REDAELLI, E.; BIZZOCCHI, L.; FONTANI, F.; CASELLI, P. The first steps of interstellar phosphorus Chemistry. **Astronomy & Astrophysics**, v. 633, p. A54, 2020. DOI <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201936531>
- CHUGHTAI, M.; PRIDHAM, J. B. Determination of phosphine by packed column gas chromatography with alkali flame ionisation detection. **Analytical Communications**, v. 35, n. 3, p. 109-111, 1998. DOI <https://doi.org/10.1039/A801070F>
- CLARKSON, D. T.; HANSON, J. B. Mineral nutrition of higher plants. **Annual Review of Plant Physiology**, v. 31, p. 239-298, 1980. DOI <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.31.060180.001323>
- CORDINER, M. A.; CHARNLEY, S. B. Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early Earth. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 38, n. 1, p. 427-483, 2000. DOI <https://doi.org/10.1146/annurev.astro.38.1.427>
- CORDINER, M. A., VILLANUEVA, G. L., WIESEMAYER, H., MILAM, S. N., DE PATER, I., MOULLET, A., ALADRO, R.; NIXON, C. A.; THELEN, A.; CHARNLEY, S. B.; STÜTZKI, J.; KOFMAN, V.; FAGGI, S.; LIUZZI, G.; COSENTINO, R.; MCGUIRE, B. A. Phosphine in the Venusian Atmosphere: A Strict Upper Limit from SOFIA GREAT Observations. **Geophysical Research Letters**, v. 49, n. 22, p. e2022GL101055, 2022. DOI <https://doi.org/10.1029/2022GL101055>

CRAWFORD, T. D.; SCHAEFER III, H. F. An introduction to coupled cluster theory for computational chemists. *In*: LIPKOWITZ, K. B.; BOYD, D. B. (eds.). **Reviews in Computational Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2007. p. 33-136. DOI <https://doi.org/10.1002/9780470125915.ch2>

CUI, Q.; ELSTNER, M.; KAXIRAS, E.; FRAUENHEIM, T.; KARPLUS, M. A QM/MM implementation of the self-consistent charge density functional tight binding (SCC-DFTB) method. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 2, p. 569-585, 2001. DOI <http://dx.doi.org/10.1021/jp0029109>

CURTISS, L. A.; RAGHAVACHARI, K.; REDFERN, P. C.; POPLE, J. A. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 106, n. 3, p. 1063-1079, 1997. DOI <https://doi.org/10.1063/1.473182>

DE BARROS, A. L. F.; DA SILVEIRA, E. F.; PILLING, S.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. Processing of low carbon content interstellar ice analogues by cosmic rays: implications for the chemistry around oxygen-rich stars. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 438, n. 3, p. 2026-2035, 2014. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/stt2305>

DÉVAI, I.; FELFÖLDY, L.; WITTNER, I.; PLOSZ, S. Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere. **Nature**, v.333, n.6171, p.343-345, 1988. DOI <https://doi.org/10.1038/333343a0>

DIANA, R. *et al.* A DR/NIR Hybrid Polymeric Tool for Functional Bio-Coatings: Theoretical Study, Cytotoxicity, and Antimicrobial Activity. **Polymers**, v. 15, n. 4, p. 883, 2023. DOI <https://doi.org/10.3390/polym15040883>

DOMARACKA, A. *et al.* Infrared study of astrophysical ice analogues irradiated by swift nickel ions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 19, p. 2960-2963, 2010. DOI <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10004350>

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

EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 107-115, 1935. DOI <https://doi.org/10.1063/1.1749604>

FLETCHER, L. N. *et al.* Thermal structure and composition of Jupiter's Great Red Spot from high-resolution thermal imaging. **Icarus**, v. 208, n. 1, p. 306-328, 2010. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.01.005>

FREITAS, F. M.; PILLING, S. Laboratory investigation of x-ray photolysis of methanol ice and its implication on astrophysical environments. **Química nova**, v. 43, p. 521-527, 2020. DOI <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170510>

FREY, J., WALLINGTON, T.J., HARTSHORN, R. QUACK, M.; HEUS, P.; EMMERSON, S. The units of rate constants in chemical kinetics. **Accreditation and Quality Assurance**, v. 28, n. 3, p. 115-119, 2023. <https://doi.org/10.1007/s00769-022-01515-w>

GREAVES, J. S. *et al.* Phosphine gas in the cloud decks of Venus. **Nature Astronomy**, v. 5, n. 7, p. 655-664, 2021. DOI <https://doi.org/10.1038/s41550-020-1174-4>

HASEGAWA, T. I.; HERBST, E.; LEUNG, C. M. models of gas-grain chemistry in dense interstellar clouds with complex organic molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 82, n. 1, p. 167-195, Sept. 1992. DOI <https://doi.org/10.1086/191713>

HARVEY, J. N. Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions. **Physical Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 331-343, 2007. DOI <https://doi.org/10.1039/B614390C>

HELGAKE, T.; JØRGENSEN, P.; OLSEN, J. Coupled-Cluster Theory. HELGAKE, T.; JØRGENSEN, P.; OLSEN, J. (eds.). *In. Molecular Electronic-Structure Theory*. Chichester: John Wiley, 2000. p. 648-723. DOI <https://doi.org/10.1002/9781119019572.ch13>

HERBST, E.; VAN DISHOECK, E. F. Complex organic interstellar molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 47, p. 427-480, 2009. DOI <https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082708-101654>

HUANG, C. H. *et al.* Effects of 150–1000 eV electron impacts on pure carbon monoxide ices using the interstellar energetic-process system (IEPS). **The Astrophysical Journal**, v. 889, n. 1, p. 57, 2020. DOI <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/ab5dbe/meta>

IRWIN, P.G.J. *et al.* Methane and its isotopologues on Jupiter: measurements with the Infrared Space Observatory and comparison with other remote sensing measurements. **Icarus**, v. 176, n. 2, p. 255-271, 2005. DOI <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.09.019>

IUPAC. **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry**. Cambridge: IUPAC; RSC Publishing, 2007. p. 99-116. ISBN 978-0-85404-433-7.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2007. p. 398-401.

JI-ANG, L. *et al.* Phosphine in the Urban Air of Beijing and Its Possible Sources. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 116, p. 597-604, 1999. DOI <https://doi.org/10.1023/A:1005120814668>

LARSON, H. P. TREFFERS, R. R. FINK, U. Phosphine in Jupiter's atmosphere: the evidence from high-altitude observations at 5 micrometers. **The Astrophysical**

Journal, v. 211, p. 972–979, 1977. Disponível em: https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1977ApJ...211..972L/doi:10.1086/155009

LARSON, H.P.; FINK, U.; SMITH, H.A.; DAVIS, D.S. The middle-infrared spectrum of Saturn - Evidence for phosphine and upper limits to other trace atmospheric constituents. **The Astrophysical Journal**, v. 240, p. 327–337, 1980. DOI <https://doi.org/10.1086/158236>

LEVINE, I. N. **Physical chemistry**. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 2009. Cap. 17.

LV, X. Y.; DE BARROS, A. L. F.; BODUCH, P.; BORDALO, V.; DA SILVEIRA, E. F.; DOMARACKA, A.; STRAZZULLA, G. Implantation of multiply charged carbon ions in water ice. **Astronomy & Astrophysics**, v.546, p. A81, 2012. DOI <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201219886>

MATSUBARA, K.; CHOU, L.; AMII, H.; KAKUCHI, R. Fast-track computational access to reaction mechanisms provides comprehensive insights into aminolysis postpolymerization modification reactions. **Molecular Systems Design & Engineering**, v. 7, n. 10, p. 1263-1276, 2022. DOI <https://doi.org/10.1039/D2ME00083K>

MCCLURE, Melissa K. *et al.* An Ice Age JWST inventory of dense molecular cloud ices. **Nature astronomy**, v. 7, n. 4, p. 431-443, 2023. DOI <https://doi.org/10.1038/s41550-022-01875-w>

MOORE, M.; HUDSON, R. Production of Complex Molecules in Astrophysical Ices. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 1, n. S231, p. 247-260, 2005. DOI <https://doi.org/10.1017/S1743921306007241>

MØLLER, C.; PLESSET, M. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Physical Review**, v. 46, n.7, p. 618-622, 1934. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>

ÖBERG, K. I. *et al.* Molecules with ALMA at planet-forming scales (MAPS). I. Program overview and highlights. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 257, n. 1, p. 1, 2021. DOI <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4365/ac1432>

OCHTERSKI, J. W. **Termochemistry in Gaussian**. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2000. Disponível em: <https://gaussian.com/wp-content/uploads/dl/thermo.pdf> Acesso em: 22 out. 2023.

NGUYEN, T. *et al.* An Experimental Study of Chemical Desorption for Phosphine in Interstellar Ice. **The Astrophysical Journal Letters**, v. 898, n. 2, p. L52, 2020. DOI <https://doi.org/10.3847/2041-8213/aba695>

NEESE, F.; WENNMOHS, F.; BECKER, U.; RIPLINGER, C. The ORCA quantum chemistry program package. **The Journal of chemical physics**, v. 152, n. 22, 2020. DOI <https://doi.org/10.1063/5.0004608>

PERKINS, M.; WONG, B.; OLIVERA, D.; SCIUTO, A. Phosphine. *In*: HARBISON, R.D.; BOURGEOIS, M.M.; JOHNSON, G.T. (eds.). **Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology**. Hoboken, NJ : John Wiley, 2015. DOI <https://doi.org/10.1002/9781118834015.ch118>

PILLING, S.; ANDRADE, D. P.; CUNHA NETO, A.; RITTNER, R.; NAVES DE BRITO, A. DNA nucleobase synthesis at Titan atmosphere analog by soft X-rays. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 42, p. 11161-11166, 2009. DOI <https://doi.org/10.1021/jp902824v>

PILLING, S.; DUARTE, E. S.; DA SILVEIRA, E. F.; BALANZAT, E.; ROTHARD, H.; DOMARACKA, A.; BODUCH, P. Radiolysis of ammonia-containing ices by energetic, heavy, and highly charged ions inside dense astrophysical environments. *Astronomy & Astrophysics*, v. 509, p. A87, 2010a. DOI <https://doi.org/10.1051/0004-6361/200912274>

PILLING, S.; DUARTE, E. S.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. DA SILVEIRA, E. F. Radiolysis of H₂O: CO₂ ices by heavy energetic cosmic ray analogs. **Astronomy & Astrophysics**, v. 523, p. A77, 2010b. DOI <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201015123>

PILLING, S.; DUARTE, E. S.; DOMARACKA, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; DA SILVEIRA, E. F. Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass and ice temperature. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 35, p.15755-15765, 2011a. DOI <https://doi.org/10.1039/C1CP20592G>

PILLING, S.; ANDRADE, D. P. P.; DO NASCIMENTO, E. M.; MARINHO, R. R. T.; BOECHAT-ROBERTY, H. M.; DE COUTINHO, L. H.; DE BRITO, A. N. Photostability of gas-and solid-phase biomolecules within dense molecular clouds due to soft X-rays. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 411, n. 4, p. 2214-2222, 2011b. DOI <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2010.17840.xv>

PILLING, S.; ANDRADE, D. P. P.; DA SILVEIRA, E. F.; ROTHARD, H.; DOMARACKA, A.; BODUCH, P. Formation of unsaturated hydrocarbons in interstellar ice analogues by cosmic rays. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 423, n. 3, p. 2209-2221, 2012. DOI <https://doi.org/10.1111/j.1365-2966.2012.21031.x>

PILLING, S.; MENDES, L. A.; BORDALO, V.; GUAMAN, C. F.; PONCIANO, C. R.; DA SILVEIRA, E. F. The influence of crystallinity degree on the glycine decomposition induced by 1 MeV proton bombardment in space analog conditions. **Astrobiology**, v. 13, n. 1, p. 79-91, 2013. DOI <https://doi.org/10.1089/ast.2012.0877>

PILLING, S.; BERGANTINI, A. The effect of broadband soft X-rays in SO₂-containing ices: implications on the photochemistry of ices toward young stellar objects. **The Astrophysical Journal**, v. 811, n. 2, p. 151, 2015. DOI <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0004-637X/811/2/151/meta>

PILLING, S.; CARVALHO, G.; ROCHA, W. Chemical Evolution of CO₂ Ices under Processing by Ionizing Radiation: Characterization of Nonobserved Species and

Chemical Equilibrium Phase with the Employment of PROCODA Code. **The Astrophysical Journal**, v. 925, n. 2, p. 147, 2022. DOI <https://doi.org/10.3847/1538-4357/ac3d8a>

PILLING, S.; CARVALHO, G.; DE ABREU, H.; GALVÃO, B.; DA SILVEIRA, C.; MATEUS, M. Understanding the Molecular Kinetics and Chemical Equilibrium Phase of Frozen CO during Bombardment by Cosmic Rays by Employing the PROCODA Code. **The Astrophysical Journal**, v. 952, n. 1, p. 17, 2023. <https://doi.org/10.3847/1538-4357/acdb4a>

PILLING, S.; MATEUS, M.S.; OJEDA-GONZÁLEZ, A.; FERRÃO, L. F. A.; GALVÃO, B. R. L.; BODUCH, P.; ROTHARD, H. Influence of temperature on the chemical evolution and desorption of pure CO ices irradiated by cosmic rays analogs. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 528, n. 4, p. 6075-6098, 2024. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/stae313>

PORTUGAL, W.; PILLING, S.; BODUCH, P.; ROTHARD, H.; ANDRADE, D. P. Radiolysis of amino acids by heavy and energetic cosmic ray analogues in simulated space environments: α -glycine zwitterion form. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 441, n. 4, p. 3209-3225, 2014. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/stu656>

RACHID, M. G.; PILLING, S.; ROCHA, W. R. M.; AGNIHOTRI, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. Processing of 72-K water-rich ices by keV and MeV oxygen ions: implications for the Saturnian moon Enceladus. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 494, n. 2, p. 2396-2409, 2020. DOI <https://doi.org/10.1093/mnras/staa778>

RAMOS, J. C. S.; HOLLAUER, E.; CARDOSO, S. P. O modelo AM1 na previsão de frequências vibracionais. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 684-692, 1999. DOI <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000500012>

SALVITTI, C.; BANDEIRA, N.; PEPI, F.; DE PETRIS, G.; TROIANI, A. Sulphur Dioxide Oxidation by Zinc and Zinc Oxide Nitrate/Nitrite Complexes in the Gas Phase: An Interplay between Redox-Active Ligands and Metal. **Chemistry–A European Journal**, v. 29, n. 44, p. e202301221, 2023. DOI <https://doi.org/10.1002/chem.202301221>

SIMMIE, J.; WÜRMELE, J. An Organized Collection of Theoretical Gas-Phase Geometric, Spectroscopic, and Thermochemical Data of Oxygenated Hydrocarbons, $C_xH_yO_z$ ($x, y = 1, 2; z = 1-8$), of Relevance to Atmospheric, Astrochemical, and Combustion Sciences. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 49, n. 2, 2020. DOI <https://doi.org/10.1063/1.5132628>

SOUSA-SILVA, C.; SEAGER, S.; RANJAN, S.; PETKOWSKI, J. J.; ZHAN, Z.; HU, R.; BAINS, W. Phosphine as a Biosignature Gas in Exoplanet Atmospheres. **Astrobiology**, v. 20, n. 2, p. 235–268, 2020. DOI <https://doi.org/10.1089/ast.2018.1954>

SPIPKER, J. S. *et al.* Spatial variations in aromatic hydrocarbon emission in a dust-rich galaxy. **Nature**, v. 618, n. 7966, p. 708-711, 2023.: DOI <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05998-6>

SURE, R.; GRIMME, S. A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 14, p. 6670-6688, 2011. DOI <https://doi.org/10.1039/C0CP02984J>

VASCONCELOS, F. A.; PILLING, S.; ROCHA, W. R. M.; ROTHARD, H.; BODUCH, P.; DING, J. J. Ion irradiation of pure and amorphous CH₄ ice relevant for astrophysical environments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 20, p. 12845-12856, 2017a. DOI <https://doi.org/10.1039/C7CP00883J>

VASCONCELOS, F. A. PILLING, S. ROCHA, W. R. M. ROTHARD, H. BODUCH, P. Radiolysis of N₂-rich astrophysical ice by swift oxygen ions: implication for space weathering of outer solar system bodies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 35, p. 24154-24165, 2017b. DOI <https://doi.org/10.1039/C7CP04408A>

VASCONCELOS, F. A.; PILLING, S.; ROCHA, W. R. M.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. Energetic processing of N₂: CH₄ ices employing X-Rays and swift ions: implications for icy bodies in the outer solar system. **The Astrophysical Journal**, v. 850, n. 2, p. 174, 2017c. DOI <https://iopscience.iop.org/article/10.3847/1538-4357/aa965f>

VASCONCELOS, F. A.; PILLING, S.; AGNIHOTRI, A.; ROTHARD, H.; BODUCH, P. Methylenimine and cyanomethanimine synthesis from ion irradiation of N₂-CH₄ ice: Implication on the formation of prebiotic molecules in outer solar system bodies. **Icarus**, v. 351, p. 113944, 2020. DOI <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019103520303183>

VITOUSEK, P. M.; PORDER, S.; HOULTON, B. Z.; CHADWICK, O. A. Terrestrial phosphorus limitation: mechanisms, implications, and nitrogen-phosphorus interactions. **Ecological applications**, v. 20, n. 1, p. 5-15, 2010. DOI <http://dx.doi.org/10.1890/08-0127.1>

HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B.; JONSSON, H. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. **The Journal of chemical physics**, v. 113, n. 22, p. 9901-9904, 2000. DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.1329672>

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 18, p. 3297-3305, 2005. DOI <https://doi.org/10.1039/B508541A>

WEISSTEIN, E.; SERABYN, E. Detection of the 267 GHz J = 1-0 rotational transition of PH₃ in Saturn with a new Fourier transform spectrometer. **Icarus**, v. 109, p. 367-381, 1994.

LIU, Z.; JIA, S.; WANG, B.; ZHANG, T.; LIU, S. Preliminary investigation on the role of microorganisms in the production of phosphine. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 7, p. 885-890, 2008. DOI [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62142-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62142-7)

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n.1-3, n. 215-241, 2006. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>

ZHAO, Y.; ABBAR, S.; PHILLIPS, T.; SCHILLING, M. Phosphine fumigation and residues in dry-cured ham in commercial applications. **Meat Science**, v 107, p. s 57-63, 2015. DOI <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2015.04.008>

ZHANG, X.; JACQUEMIN, D.; PENG, Q.; SHUAI, Z.; ESCUDERO, D. General Approach To Compute Phosphorescent OLED Efficiency. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.122, n.11, p. 6340-6347, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00831>

Apêndice A: Artigo PILLING *et al.*, 2023

THE ASTROPHYSICAL JOURNAL, 952:17 (22pp), 2023 July 20
 © 2023. The Author(s). Published by the American Astronomical Society.

<https://doi.org/10.3847/1538-4357/acdb4a>

OPEN ACCESS



Understanding the Molecular Kinetics and Chemical Equilibrium Phase of Frozen CO during Bombardment by Cosmic Rays by Employing the PROCODA Code

S. Pilling¹, G. A. Carvalho^{1,2}, H. A. de Abreu³, B. R. L. Galvão⁴, C. H. da Silveira¹, and M. S. Mateus¹
¹Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 12244-000, SP, Brazil; spilling@univap.br
²Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 85884-000 PR, Brazil
³Departamento de química, Universidade Federal de Minas Gerais—UFMG, Belo Horizonte, 31270-901, MG, Brazil
⁴Departamento de Química, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG 5253, Brazil
 Received 2022 November 23; revised 2023 May 30; accepted 2023 May 31; published 2023 July 14

Abstract

Within the cold regions of space, ices that are enriched with carbon monoxide (CO) molecules are exposed to ionizing radiation, which triggers new reactions and desorption processes. Laboratory studies on astrochemical ices employing different projectiles have revealed the appearance of several new species. In this study, we employed the upgraded PROCODA code, which involves a calculation phase utilizing thermochemistry data, to map the chemical evolution of pure CO ice irradiated by cosmic-ray analogs. In the model, we have considered 18 different chemical species (six observed: CO, CO₂, C₃, O₃, C₂O, and C₅O₃; 12 unobserved: C, O, C₂, O₂, CO₃, C₃O, C₄O, C₅O, C₂O₂, C₂O₃, C₃O₂, and C₄O₂) coupled at 156 reaction routes. Our best-fit model provides effective reaction rates (effective rate constants, (ERCs)), branching ratios for reactions within reaction groups, several desorption parameters, and the characterization of molecular abundances at the chemical equilibrium (CE) phase. The most abundant species within the ice at the CE phase were atomic oxygen (68.2%) and atomic carbon (18.2%), followed by CO (11.8%) and CO₂ (1.6%). The averaged modeled desorption yield and rate were 1.3e5 molecules ion⁻¹ and 7.4e13 molecules s⁻¹, respectively, while the average value of ERCs in the radiation-induced dissociation reactions was 2.4e-1 s⁻¹ and for the bimolecular reactions it was 4.4e-24 cm³ molecule⁻¹ s⁻¹. We believe that the current kinetics study can be used in future astrochemical models to better understand the chemical evolution of embedded species within astrophysical ices under the presence of an ionizing radiation field.

Unified Astronomy Thesaurus concepts: Astrochemistry (75); Laboratory astrophysics (2004)

1. Introduction

Carbon monoxide (CO) is one of the most abundant molecules throughout the universe, and, according to Huang *et al.* (2020), serves as the dominant carbon reservoir in molecular gas. CO is not only ubiquitous in the gas phase of several regions of the interstellar medium (ISM; e.g., Lacy *et al.* 1984; Ehrenfreund & Cami 2010, and references therein), but its detection in astrophysical ices in cold interstellar and circumstellar regions has also become routine (e.g., Herbst & van Dishoeck 2009; Boogert *et al.* 2015, and references therein). Furthermore, frozen CO has been found on the surface of the moon and planetary surfaces, such as those of Triton (Lellouch *et al.* 2010) and Pluto (Bertrand & Forget 2016), and is believed to exist in cold exoplanets as well (e.g., Beaulieu *et al.* 2006).

The ionizing radiation that primarily triggers chemical reactions within astrophysical ices comprises cosmic rays, UV, and soft X-rays, and fast electrons. Studies have suggested that the bombardment of frozen species, including CO, by incoming radiation from the ISM can augment the molecular complexity of these regions (e.g., de Araujo Vasconcelos *et al.* 2017; Boduch *et al.* 2015; Pilling *et al.* 2011, 2010a, Pilling *et al.* 2009; Palumbo *et al.* 2008; Andrade *et al.* 2008, and references therein).

Over the last 20 yr, several groups have performed laboratory experiments to evaluate the chemical changes induced by ionizing radiation in CO ices at cryogenic

temperatures (e.g., Huang *et al.* 2020; Dartois *et al.* 2021; Ciaravella *et al.* 2016, 2012; de Barros *et al.* 2011; Seperuelo Duarte *et al.* 2010; Bennett *et al.* 2009; Palumbo *et al.* 2008; Jamieson *et al.* 2006; Loeffler *et al.* 2005; Trotter & Brooks 2004; Cottin *et al.* 2003; Gerakines *et al.* 1996; Cecchi-Pestellini & Aiello 1992). According to Jamieson *et al.* (2006), the main products of frozen CO irradiation can be sorted into three groups: carbon chains C_n, suboxides, C_nO, and C_nO₂ species (we also add here a fourth group containing the O_n). As discussed by Seperuelo Duarte *et al.* (2010) and Palumbo *et al.* (2008) and references therein, the major product from the processing of CO ice is carbon dioxide (CO₂). This species has also been detected extensively in the ISM in both gas and solid phase (e.g., Whittet *et al.* 1998; Gibb *et al.* 2004, and references therein). A recent review on the detection of CO and CO ices in the outer solar system is presented by Ahrens *et al.* (2022). The diatomic carbon (C₂) was detected by Souza & Lutz (1977) in the ISM toward the star Cyg OB2 with low excitation temperatures (30–40 K) suggesting some ice chemistry rule. This species has also been observed in comets (Lin *et al.* 2020 and references therein). The other produced species, such as the triatomic carbon (C₃), dicarbon monoxide (C₂O), and tricarbon monoxide (C₃O) have been often observed in molecular clouds (e.g., Ohishi *et al.* 1991; Cernicharo *et al.* 2000; Mookerjee *et al.* 2010; Urso *et al.* 2019). A discussion raised in the literature pointed out that the ratio C₂O/C₃O observed toward protostars should be ruled by some processing in the ice phase since gas-phase models fail to explain the observations (e.g., Urso *et al.* 2019). Moreover, Cernicharo *et al.* (2021) noticed that species such as C₃O and C₅O in molecular clouds (e.g., TMC-1) seem to have

Original content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 licence. Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

Apêndice B: Artigo: PILLING *et al.*, 2024.

Monthly Notices
of the
ROYAL ASTRONOMICAL SOCIETY

MNRAS 0, 1–0 (2024)
Advance Access publication 2024 February 02

<https://doi.org/10.1093/mnras/stae313>

Influence of temperature on the chemical evolution and desorption of pure CO ices irradiated by cosmic-rays analogues

S. Pilling,^{1*} M. S. Mateus,¹ A. Ojeda-González,¹ L. F. A. Ferrão,² B. R. L. Galvão³,³ P. Boduch⁴
and H. Rothard⁴

¹Physics and Astronomy, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP), São José dos Campos, SP, 12244-000, Brazil

²Departamento de química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, SP, 12228-900, Brazil

³Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Av. Amazonas 5253, 30421-169, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

⁴GANIL – Grand Accélérateur National d'Ions Lourds Bd Henri Becquerel, Becquerel, BP 55027 – 14076, Caen, Cedex 05, France

Accepted 2024 January 26. Received 2024 January 19; in original form 2023 September 21

ABSTRACT

Carbon monoxide (CO) plays a vital role in interstellar chemistry, existing abundantly in both gaseous and frozen environments. Understanding the radiation-driven chemistry of CO-rich ices is crucial for comprehending the formation and desorption of C-bearing molecules in the interstellar medium (ISM), particularly considering the potential impact of temperature on these processes. We report experimental data on irradiation processing of pure CO ice by cosmic ray analogues (95.2 MeV $^{136}\text{Xe}^{23+}$ ions) at temperatures of 10, 15, and 20 K, in the IGLIAS set-up coupled to the IRRSUD beamline at GANIL (Caen, France). The evolution of the irradiated frozen samples was monitored by infrared spectroscopy. The computational PROCODA code allows us to quantify the chemical evolution of the samples, determining effective reaction rates coefficients (ERCs), molecular abundances at the chemical equilibrium (CE) phase, and desorption processes. The model integrated 18 chemical species – 8 observed (CO, CO₂, C₃, O₃, C₂O, C₃O, C₃O₂, and C₅O₃) and 10 non-observed but predicted (C, O, C₂, O₂, CO₃, C₄O, C₅O, C₂O₂, C₂O₃, C₄O₂) – linked via 156 reactions. Our findings reveal temperature-driven influences on molecular abundances at chemical equilibrium, desorption yields and rates, and ERC values. Certain reaction routes exhibit distinct thermochemical behaviours of gas- and ice-phase reactions which may be attributed to the presence of neighbouring molecules within the ice matrix. This study provides pivotal insights into the chemical evolution of CO-enriched ice under irradiation, impacting solid-state astrochemistry, clarifying molecular abundances, and advancing our understanding of ISM chemistry and temperature effects on ionized radiation-processed frozen ices.

Key words: astrochemistry – molecular data – molecular processes – methods: data analysis – software: data analysis – ISM: molecules.

Apêndice C: Input cálculo de energias da molécula de PH⁺

Dados do arquivo de input (.inp) gerados pelo programa Avogadro e ajustados com os dados de interesse da molécula de PH⁺(multiplicidade de spin duplete). Foi definido o método de cálculo MP2 (teoria da perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem) e base cc-pvtz.

```
# avogadro generated ORCA input file
# PH+ DUPLETO - GEOMETRIA
#
! MP2 OPT cc-pvtz NOFROZENCORE LARGEPRINT FREQ

* xyz 1 2
  P      -4.07437      0.44335      0.00000
  H      -2.67483      0.28199      0.00000
*
```


Apêndice D: Input cálculo coupled cluster

Texto do arquivo de input (.inp) do cálculo de Coupled Cluster (CC) para a molécula de PH⁺.

```
# avogadro generated ORCA input file
# PH+ - duplete - COUPLE CLUSTER
#
! ccSD(t) extrapolate(2/3) LARGEPRINT
%maxcore 3000

* xyz 1 2
P -4.07918187874577 0.44390478568274 0.00000000000000
H -2.67001812125423 0.28143521431726 0.00000000000000
*
```


Apêndice E: Input cálculo NEB

Print de arquivo de entrada "input" (.inp) do ORCA para o cálculo NEB de R1. Foram definidas 150 imagens intermediárias (Nimages 150) para o suposto caminho da reação. O método e a base de cálculo fora, respectivamente, ω B97X e def2-tzvp.

```
!# avogadro generated ORCA input file
!# PH+ + H2 -> PH3+ NEB
!#
!# ! WB97X def2-tzvp NEB
!# %maxcore 7000
!# %pal nprocs 20 end

!# %NEB
!#   NEB_end_xyzfile "ph3+-wb97x-def2tzvp.xyz"
!#   Nimages 150
!# end

!# * xyzfile 1 2 h2+ph+-wb97x-def2tzvp.xyz
```


Apêndice F: Tabelas

Tabela 1: Métodos, bases, multiplicidade de spin e valores das energias para a molécula de PH^+ .

| MÉTODO | BASE | MULTIPLICIDADE DE SPIN | ENTALPIA (0 K, Eh) |
|--------------------|-----------|------------------------|--------------------|
| MP2 | cc-pvtz | 2 | -341,0265 |
| M06-2X | def2-tzvp | 2 | -341,48370 |
| ω B97x - D3 | def2-tzvp | 2 | -341,49831 |
| ω B97x | def2-tzvp | 2 | -341,49731 |

Fonte: o Autor.

Tabela 2: Métodos, bases, multiplicidade de spin e valores das energias para a molécula de H_2 .

| MÉTODO | BASE | MULTIPLICIDADE DE SPIN | ENTALPIA (0 K, Eh) |
|--------------------|-----------|------------------------|--------------------|
| MP2 | cc-pvtz | 1 | -1,15433 |
| M06-2X | def2-tzvp | 1 | -1,15834 |
| ω B97x - D3 | def2-tzvp | 1 | -1,16456 |
| ω B97x | def2-tzvp | 1 | -1,16188 |

Fonte: o Autor.

Tabela 3: Métodos, bases, multiplicidade de spin e valores das energias para a molécula de PH_3^+ .

| MÉTODO | BASE | MULTIPLICIDADE DE SPIN | ENTALPIA (0 K, Eh) |
|-------------------|-------------|-------------------------------|---------------------------|
| MP2 | cc-pvtz | 2 | -342,27885 |
| M06-2X | def2-tzvp | 2 | -342,73957 |
| ω B97x -D3 | def2-tzvp | 2 | -342,76556 |
| ω B97x | def2-tzvp | 2 | -342,76272 |

Fonte: o Autor.

Tabela 4: Métodos, bases, multiplicidade de spin e valores das energias para a molécula de **PH₂**.

| MÉTODO | BASE | MULTIPLICIDADE DE SPIN | ENTALPIA (0 K, Eh) |
|--------------------|-----------|------------------------|--------------------|
| MP2 | cc-pvtz | 2 | -342,01037 |
| M06-2X | def2-tzvp | 2 | -342,47241 |
| ω B97x - D3 | def2-tzvp | 2 | -342,49473 |
| ω B97x | def2-tzvp | 2 | -342,49216 |

Fonte: o Autor.

Tabela 5: Métodos, bases, multiplicidade de spin e valores das energias para a molécula de **PH₃**.

| MÉTODO | BASE | MULTIPLICIDADE DE SPIN | ENTALPIA (0 K, Eh) |
|--------------------|-----------|------------------------|--------------------|
| MP2 | cc-pvtz | 1 | -342,67719 |
| M06-2X | def2-tzvp | 1 | -343,09735 |
| ω B97x - D3 | def2-tzvp | 1 | -343,12469 |
| ω B97x | def2-tzvp | 1 | -343,12107 |

Fonte: o Autor.

Tabela 6: comparação entre os valores de entalpia (Eh) do método MP2 e Coupled Cluster pelo ORCA.

| ESPÉCIE | ENTALPIA 0 K (Eh) MÉTODO MP2 | ENTALPIA 0 K (Eh) MÉTODO COUPLED CLUSTER |
|------------------------------|---------------------------------|---|
| PH ₃ ⁺ | -342,27885 | -342,69551 |
| PH ₂ | -342,01037 | -342,06688 |
| PH ₃ | -342,67719 | -342,69551 |
| PH ⁺ | -341,02650 | -341,07117 |
| H ₂ | -1,15433 | -1,16615 |

Fonte: o Autor.