

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Julia de Carvalho Santos

SIMULAÇÃO DO ESPECTRO ROTACIONAL DE ROTORES ASSIMÉTRICOS NAS  
TRANSIÇÕES ROTACIONAIS DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROQUÍMICO

Rio de Janeiro  
2019

Julia de Carvalho Santos

SIMULAÇÃO DO ESPECTRO ROTACIONAL DE ROTORES ASSIMÉTRICOS NAS  
TRANSIÇÕES ROTACIONAIS DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROQUÍMICO

Projeto Final de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadores:  
Alexandre Braga da Rocha  
Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior

Rio de Janeiro  
2019

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família por prover todas as condições ideais para o meu aprendizado e crescimento intelectual. Sou profundamente grata por todo o esforço e sacrifício dos meus pais e familiares próximos para que esta etapa da minha vida acadêmica fosse cumprida. Também gostaria de agradecer aos meus amigos, que iluminaram meu dia-a-dia com momentos de descontração e divertimento em meio ao caos de realizar um TCC em seis meses. Ao meu namorado, gostaria de agradecer por toda a compreensão e apoio incondicional. E por último, mas não menos importante - talvez ligeiramente menos importante - gostaria de agradecer ao Kohei Horikoshi por ter criado uma das melhores obras da animação nipônica do século XXI, que por muitas vezes cumpriu um papel motivacional na minha trajetória.

## EPIGRAFE

*“Jamais imputei à natureza um propósito ou um objetivo, nem nada que possa ser entendido como antropomórfico. O que vejo na natureza é uma estrutura magnífica que só compreendemos de modo muito imperfeito, e que não tem como não encher uma pessoa racional de um sentimento de humildade.”*

- Albert Einstein

*“E se o mundo não corresponde em todos os aspectos a nossos desejos, é culpa da ciência ou dos que querem impor seus desejos ao mundo?”*

- Carl Sagan

## **RESUMO**

### **PROJETO DE CURSO**

**TÍTULO:** SIMULAÇÃO DO ESPECTRO ROTACIONAL DE ROTORES ASSIMÉTRICOS NAS TRANSIÇÕES ROTACIONAIS DE MOLÉCULAS DE INTERESSE ASTROQUÍMICO

**ALUNA:** Julia de Carvalho Santos

**ORIENTADOR:** Alexandre Braga da Rocha. DFQ - Instituto de Química - UFRJ

**CO-ORIENTADOR:** Ricardo Rodrigues de Oliveira Junior. DFQ - Instituto de Química - UFRJ

**DATA DA DEFESA:** 08/07/2019

**PALAVRAS-CHAVE:** Espectroscopia Rotacional, Astroquímica, Rotores Assimétricos, Rádio-Astronomia, VMS-ROT, Hamiltoniano de Watson.

A espectroscopia molecular, em especial a espectroscopia rotacional, desempenha um papel fundamental na caracterização de ambientes astrofísicos, uma vez que disponibiliza as bandas características que permitem a detecção de espécies moleculares e suas abundâncias. No presente trabalho, os espectros rotacionais das moléculas de água e seus dímeros neutro  $(\text{H}_2\text{O})_2$  e protonado  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ , assim como do formaldeído  $(\text{H}_2\text{CO})$  foram simulados a partir da determinação *ab initio* de seus parâmetros para além das aproximações harmônica e rígida. Espera-se que estas moléculas estejam enriquecendo ambientes astrofísicos congelados dominados por raios cósmicos e íons magnetosféricos, o que motiva a determinação computacional dos seus espectros rotacionais, visando a futura rádio-observação das mesmas no meio interestelar.

Autorizamos a divulgação no Repositório Institucional da UFRJ-Pantheon.

Aluna: \_\_\_\_\_  
Assinatura

Orientador: \_\_\_\_\_  
Assinatura

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Ciclo químico cósmico. Créditos: Bill Saxton, NRAO/AUI/NSF	Pp. 15
<b>Figura 2</b>	Classes de espécies químicas exóticas detectadas no MIE [9]	Pp. 16
<b>Figura 3</b>	Reações de formação de $\text{OH}^+$ , $\text{H}_2\text{O}^+$ e $\text{H}_3\text{O}^+$ no MIE [43]	Pp. 18
<b>Figura 4</b>	Distribuição das linhas de emissão em rádio de moléculas no <i>hot core</i> da nuvem Magellanic [79]	Pp. 20
<b>Figura 5</b>	Seções transversais dos elipsoides de inércia do $\text{H}_2\text{CO}$ [54]	Pp. 22
<b>Figura 6</b>	Esquema relacionando os sistemas de coordenadas XYZ e <i>abc</i> e os eixos Eulerianos [54]	Pp. 24
<b>Figura 7</b>	Comportamento qualitativo dos níveis rotacionais de um rotor assimétrico [85]	Pp. 26
<b>Figura 8</b>	Espectros rotacionais do $\text{H}_2\text{CO}$ simulado e experimental a 300 K	Pp. 54
<b>Figura 9</b>	Aproximação no intervalo de frequências entre 400 e 480 GHz da Figura 8	Pp. 54
<b>Figura 10</b>	Espectros rotacionais do $\text{H}_2\text{O}$ simulado e experimental a 300 K	Pp. 55
<b>Figura 11</b>	Comparação entre os espectros semi-empírico e experimental da água a 300 K	Pp. 56

<b>Figura 12</b>	Comparação entre os espectros semi-empírico e simulado da água a 300 K	Pp. 57
<b>Figura 13</b>	Espectro rotacional do $(\text{H}_2\text{O})_2$ a 300 K simulado a partir das constantes obtidas com o funcional B2PLYP, utilizando o Hamiltoniano S de Watson	Pp. 58
<b>Figura 14</b>	Espectro rotacional do $(\text{H}_2\text{O})_2$ a 300 K simulado a partir das constantes obtidas com o funcional B97D, utilizando o Hamiltoniano S de Watson	Pp. 58
<b>Figura 15</b>	Comparação entre os espectros simulados do $(\text{H}_2\text{O})_2$ utilizando os funcionais B2PLYP e B97D	Pp. 59
<b>Figura 16</b>	Espectro rotacional simulado do $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ a 300 K utilizando o Hamiltoniano S de Watson	Pp. 60
<b>Figura 17</b>	<i>Output</i> do G09 Rev. A.02 para as coordenadas cartesianas, as componentes do momento de dipolo elétrico e as constantes de distorção centrífuga para $\text{H}_2\text{O}$ no nível RHF/6-31G**	Pp. 74
<b>Figura 18</b>	<i>Output</i> do G09 Rev. D.01 para as coordenadas cartesianas, as componentes do momento de dipolo elétrico e as constantes de distorção centrífuga para $\text{H}_2\text{O}$ no nível RHF/6-31G**	Pp. 75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Moléculas detectadas no MIE na fase gasosa [9]	Pp. 14
<b>Tabela 2</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo e os parâmetros geométricos da molécula de água. <sup>a</sup> [45]; <sup>b</sup> [18] e [27]; <sup>c</sup> [24]	Pp. 39
<b>Tabela 3</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes de distorção centrífuga quádruplas e as frequências harmônicas e fundamentais da molécula de água. <sup>a</sup> [72]; <sup>b</sup> [24]	Pp. 40
<b>Tabela 4</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais e de distorção centrífuga quádrupla, o momento de dipolo e os parâmetros geométricos da molécula de água	Pp. 41
<b>Tabela 5</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes dependentes do campo de força cúbico para a molécula de água. <sup>a</sup> [45]; <sup>b</sup> [72]; <sup>c</sup> [24]	Pp. 43
<b>Tabela 6</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo, os parâmetros geométricos e as frequências harmônicas e fundamentais do formaldeído. <sup>a</sup> [96]; <sup>b</sup> [52]; <sup>c</sup> [47]; <sup>d</sup> [78]	Pp. 44
<b>Tabela 7</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes de distorção centrífuga, as diferenças $\Delta_r$ e o parâmetro de assimetria do formaldeído. <sup>a</sup> [78]; <sup>b</sup> [47]	Pp. 45



<b>Tabela 8</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo e as frequências fundamentais do $(\text{H}_2\text{O})_2$ , obtidos com o funcional B2PLYP. <sup>a</sup> [28]; <sup>b</sup> [101]; <sup>c</sup> [16]	Pp. 47
<b>Tabela 9</b>	Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo e as frequências fundamentais do $(\text{H}_2\text{O})_2$ , obtidos com o funcional B97D	Pp. 48
<b>Tabela 10</b>	Valores calculados com os funcionais B2PLYP e B97D das frequências harmônicas e das diferenças $\Delta_r$ para o $(\text{H}_2\text{O})_2$	Pp. 49
<b>Tabela 11</b>	Valores calculados e experimentais das constantes de distorção centrífuga nos Hamiltonianos A e S de Watson para o $(\text{H}_2\text{O})_2$ . <sup>a</sup> [101]	Pp. 50
<b>Tabela 12</b>	Valores teóricos e experimentais das constantes rotacionais, do momento de dipolo e das frequências fundamentais para o $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ . <sup>a</sup> [16]	Pp. 51
<b>Tabela 13</b>	Valores calculados das frequências harmônicas e das diferenças $\Delta_r$ para o $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$	Pp. 52
<b>Tabela 14</b>	Valores calculados das constantes de distorção centrífuga em ambos os Hamiltonianos A e S de Watson e do parâmetro de assimetria para o $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$	Pp. 52

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABO	Aproximação de Born-Oppenheimer
AGB	<i>Asymptotic Giant Branch</i>
AGNs	<i>Active Galactic Nucleus</i>
CCSD(T)	<i>Coupled Cluster Singles, Doubles, (Triples)</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DIBs	<i>Diffuse Interstellar Bands</i>
GMCs	<i>Giant Molecular Cloud</i>
HyLIRGs	<i>Hyper-Luminous Infrared Galaxies</i>
IV	Infra-vermelho
LIRGs	<i>Luminous Infrared Galaxies</i>
MIE	Meio Interestelar
MP2	Teoria da Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
TMC-1	<i>Taurus Molecular Cloud 1</i>
UIRs	<i>Unidentified Infrared Bands</i>
ULIRGs	<i>Ultra-Luminous Infrared Galaxies</i>
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 A Detecção de Espécies Químicas no Espaço	13
1.2 O Papel da Espectroscopia Rotacional na Astroquímica	19
1.3. O Rotor Rígido Assimétrico e seus Níveis Rotacionais	22
1.4. Motivação do Trabalho	27
2 OBJETIVOS	28
3 METODOLOGIA	29
3.1. Correções para Além do Rotor Rígido e Oscilador Harmônico	29
3.1.1. O Hamiltoniano rotacional	29
3.1.2 Constantes de interação rotacional-vibracional	31
3.1.3. Constantes de distorção centrífuga	32
3.1.4. Constantes de vibração anarmônica	35
3.1.5. Momento de dipolo e regras de seleção	36
3.2. Métodos Teóricos	37
3.2.1. Obtenção das constantes	37
3.2.2. Simulação dos espectros	38
4 DISCUSSÃO	39
4.1. Cálculos das Constantes	39
4.1.1. H <sub>2</sub> O:	39
4.1.2. H <sub>2</sub> CO	44
4.1.3. (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	47
4.3.4. (H <sub>2</sub> O)H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	52
4.2. Simulação dos Espectros	54
4.2.1. H <sub>2</sub> CO	54
4.2.2. H <sub>2</sub> O	56
4.2.3. Dímeros de água	59
5 CONCLUSÃO	63
6 REFERÊNCIAS	64
APÊNDICE A: Constantes Quádruplas de Distorção Centrífuga	72
APÊNDICE B: Questão da Inconsistência do Gaussian 09	74

## 1 INTRODUÇÃO

Por toda a história da humanidade, grandes descobertas científicas atuaram de forma fundamental no desenvolvimento da natureza humana e seu papel no cosmos. O relacionamento do *homo sapiens* com o universo que o permeia é moldado pelo seu entendimento do mesmo, o que confere ao saber científico não somente a capacidade de assimilação e interpretação dos fenômenos naturais que ocorrem ao seu redor, mas também um potencial emancipador capaz de libertar a vida inteligente de amarras dogmáticas e obscurantistas.

Durante os séculos XVI e XVII, o modelo geocêntrico foi substituído pelo heliocentrismo na que foi cunhada Revolução Copernicana. Com esta quebra de paradigma, a Terra - e, conseqüentemente, a espécie humana - foi descartada como o ponto central da criação, passando a compor o sistema solar como um dos vários corpos que orbitam o Sol. Três séculos depois, a publicação de “A Origem das Espécies” [22] por Charles Darwin serviu como epicentro da segunda revolução científica. A teoria da evolução de Darwin desapropriou os seres humanos de seu *status* de divindade biológica, inserindo-os na grande rede que conecta todos os seres vivos do planeta.

Em 1957, a publicação do famoso artigo científico popularmente conhecido como B<sup>2</sup>FH [15] desbancou a ideia da nucleossíntese primordial como formadora dos elementos da tabela periódica, dando origem ao que hoje entende-se como nucleossíntese estelar. Seguindo este modelo, Jacob Berkowitz, escritor científico e autor do livro *The Stardust Revolution* (A Revolução da Poeira Estelar, em inglês), defende em sua obra que estejamos vivendo atualmente a terceira revolução científica, na qual a vida poderia ser rastreada a partir do material ejetado pelas estrelas. De fato, nas últimas décadas uma série de moléculas orgânicas complexas foi detectada rotineiramente em regiões de formação estelar, despertando um interesse considerável da comunidade científica para o Meio Interestelar (MIE) e suas bandas difusas espectrais (DIBs).

Com isto em mente, torna-se evidente a necessidade de um esforço colaborativo e interdisciplinar em prol do entendimento da origem da vida e da evolução química dos ambientes espaciais. Neste capítulo, serão evidenciados os papéis da química teórica e da espectroscopia molecular no desenvolvimento do conhecimento astroquímico, em especial na

detecção de espécies moleculares através de rádio-observações, o que motiva o presente trabalho.

### 1.1 A Detecção de Espécies Químicas no Espaço

“ Nós nunca saberemos como estudar, por qualquer meio, a composição química (das estrelas), ou sua estrutura mineralógica”

-Auguste Comte (1835)

Apesar de trabalhos pioneiros na espectroscopia, como a observação das linhas espectrais solares medidas por Fraunhofer, datarem de antes mesmo desta declaração feita pelo filósofo positivista Auguste Comte, foi somente com o advento da química quântica no início do século XX que a espectroscopia pode finalmente ser compreendida e utilizada como ferramenta de estudo de objetos espaciais.

Essencialmente, toda informação a respeito dos corpos celestes fora do Sistema Solar está disponível apenas através da luz que eles - ou o que os permeia - emitem. Esta luz, registrada na forma de diferentes técnicas espectroscópicas, possibilita a detecção em muitos casos inequívoca de espécies atômicas e moleculares, o que permite inferir uma série de informações a respeito das características químicas e físicas destes ambientes.

O Meio Interestelar (MIE) consiste na matéria que preenche o espaço não ocupado entre as estrelas. Este ambiente serve como um reservatório de massa, a partir do qual novas estrelas se formam e para onde elas devolvem esse material enriquecido ao final de suas vidas. Apesar de estar constantemente sendo abastecido com o material ejetado pelas estrelas, por muitos anos acreditou-se que o MIE apresentava características demasiadamente hostis para que fosse possível a formação de moléculas orgânicas em seu interior. Foi somente há aproximadamente quarenta anos, com as primeiras detecções de moléculas contendo cadeias de hidrocarbonetos nestes ambientes, que o paradigma pôde começar a ser quebrado. Na última década, a investigação de espécies moleculares no MIE se tornou de extrema relevância para o meio científico, com a detecção de mais de 200 espécies na fase gasosa em nuvens interestelares e circumstelares, incluindo potenciais moléculas pré-bióticas (**Tabela 1**).

2 atoms	CS	HCO <sup>+</sup>	KCN	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	HCOOH	<i>l</i> -HC <sub>4</sub> N	CH <sub>2</sub> CHCHO	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OH
H <sub>2</sub>	HF	HCS <sup>+</sup>	FeCN	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CNH	<i>c</i> -H <sub>2</sub> C <sub>3</sub> O	CH <sub>2</sub> CCHCN	11 atoms
AlF	SH	HOC <sup>+</sup>	HO <sub>2</sub>	<i>c</i> -SiC <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O	C <sub>5</sub> N <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CN	HC <sub>9</sub> N
AlCl	SH <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NCN	E-HNCHCN	CH <sub>3</sub> CHNH	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H
C <sub>2</sub>	FeO	H <sub>2</sub> S	C <sub>2</sub> N	C <sub>3</sub> N <sup>-</sup>	HNC <sub>3</sub>	SiH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> SiH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCHO
CH	O <sub>2</sub>	HNC	SiCSi	PH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CNH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	CH <sub>3</sub> OC(O)CH <sub>3</sub>
CH <sup>+</sup>	CF <sup>+</sup>	HNO	S <sub>2</sub> H	HCNO	H <sub>2</sub> COH <sup>+</sup>	C <sub>5</sub> S	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO	12 atoms
CN	PO	MgCN	HCS	HOCN	C <sub>4</sub> H <sup>+</sup>	7 atoms	9 atoms	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
CO	AlO	MgNC	HSC	HSCN	HC(O)CN	C <sub>6</sub> H	CH <sub>3</sub> C <sub>4</sub> H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN
CO <sup>+</sup>	CN <sup>-</sup>	N <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	NCO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNCNH	CH <sub>2</sub> CHCN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CN	<i>t</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub>
CP	HCl <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> O	OCN <sup>-</sup>	<i>l</i> -C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> O	HC <sub>5</sub> N	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	>12 atoms
CSi	TiO	NaCN	4 atoms	HMgNC	H <sub>2</sub> NCO <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>60</sub>
HCl	ArH <sup>+</sup>	OCS	C <sub>3</sub> H <sup>*</sup>	HCCO	NCCNH <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	HC <sub>7</sub> N	C <sub>60</sub> <sup>+</sup>
KCl	N <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	<i>l</i> -C <sub>3</sub> H <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> Cl	NH <sub>3</sub> D <sup>+</sup>	<i>c</i> -C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>8</sub> H	C <sub>70</sub>
NH	NO <sup>+</sup>	<i>c</i> -SiC <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> N	CNCN	6 atoms	H <sub>2</sub> CCHOH	CH <sub>3</sub> C(O)NH <sub>2</sub>	<i>c</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN
NO	NS <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> O	MgCCH	C <sub>5</sub> H	C <sub>6</sub> H <sup>-</sup>	C <sub>8</sub> H <sup>-</sup>	CO(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub> ?
NS	LiH	NH <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S	NCCP	<i>l</i> -C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> NCO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> ?
NaCl	CrO	H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5 atoms	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HC <sub>5</sub> O	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> SH	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup>
OH	3 atoms	SiCN	HC <sub>2</sub> N	C <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CN	8 atoms	CH <sub>3</sub> NHCHO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
OH <sup>+</sup>	C <sub>3</sub>	AlNC	HCNH <sup>+</sup>	C <sub>4</sub> H	CH <sub>3</sub> NC	CH <sub>3</sub> C <sub>3</sub> N	HC <sub>7</sub> O	
PN	C <sub>2</sub> H	SINC	HNCO	C <sub>4</sub> Si	CH <sub>3</sub> OH	HC(O)OCH <sub>3</sub>	10 atoms	
SO	C <sub>2</sub> O	HCP	HNCS	<i>c</i> -C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> SH	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> N	
SO <sup>+</sup>	C <sub>2</sub> S	CCP	HOCO <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub> CN	HC <sub>3</sub> NH <sup>+</sup>	C <sub>7</sub> H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	
SiN	CH <sub>2</sub>	AlOH	H <sub>2</sub> CO	CH <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	(CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	
SiO	HCN	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CN	HC <sub>3</sub> N	NH <sub>2</sub> CHO	CH <sub>2</sub> OHCHO	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	
SiS	HCO	H <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> CS	HC <sub>2</sub> NC	C <sub>5</sub> N	<i>l</i> -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> O	

Tabela 1: Moléculas detectadas no MIE na fase gasosa até o presente momento [9].

Todo o material presente no MIE participa de um ciclo que engloba as várias fases da vida de uma estrela e seus sistemas planetários. Na **Figura 1**, está representado o ciclo químico cósmico, composto por cinco etapas relacionadas ao ciclo de vida das estrelas:

(1) Nuvens difusas, onde predominam condições frias e de baixas densidades - da ordem de  $10^2$  a  $10^3$  espécies por  $\text{cm}^3$  e temperaturas de 100 K [9]. Possuem uma química ditada pelo alto fluxo de radiação ultravioleta (UV) emitida de estrelas próximas, o que dificulta o aumento na complexidade das espécies devido à baixa estabilidade de moléculas orgânicas em ambientes dominados por este tipo de radiação. Ainda assim, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) foram detectados de forma ubíqua nestes ambientes [69], graças à sua capacidade de absorver a radiação UV e emitir linhas de fluorescência em infravermelho durante a relaxação.

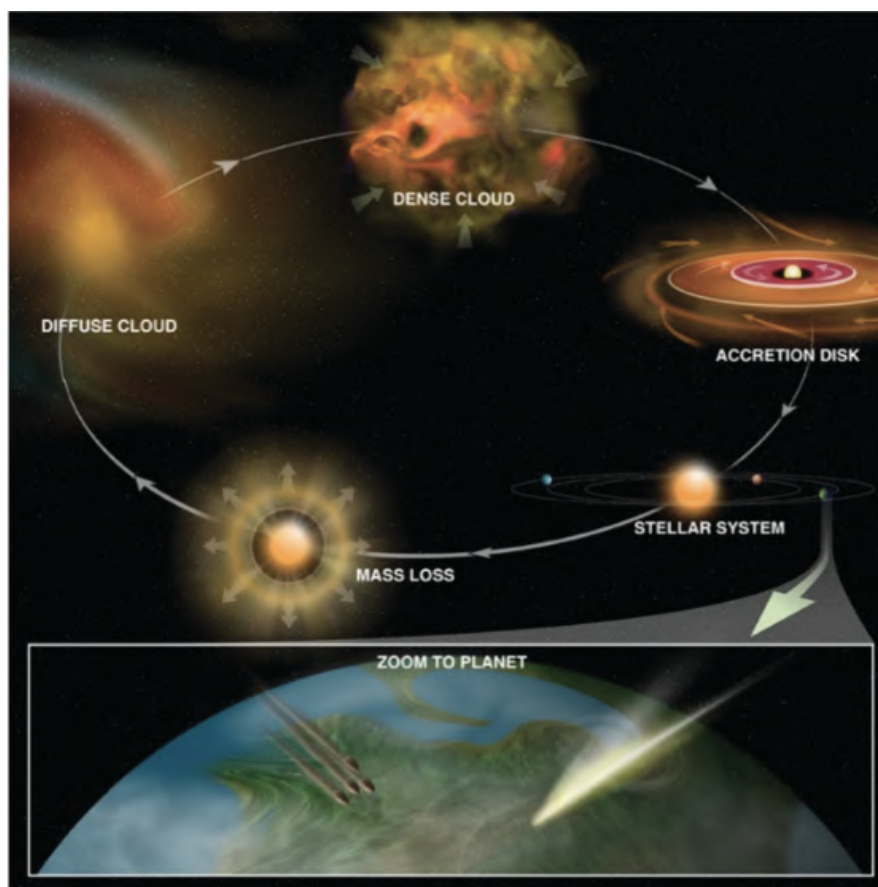


Figura 1: Desenho esquemático do ciclo químico cósmico. Créditos: Bill Saxton, NRAO/AUI/NSF.

(2) Nuvens densas, ou nuvens moleculares. São conhecida como “berçários de estrelas” e originam-se do colapso gravitacional de nuvens difusas. Nestes ambientes, os grãos de poeira passam a absorver a maior parte da radiação UV incidente, o que leva a uma diminuição na temperatura do interior das nuvens e processos envolvendo raios cósmicos passam a dominar a química da região. Nestas condições, os mantos de gelo que recobrem os grãos de poeira enriquecidos com átomos de oxigênio, carbono e nitrogênio anteriormente presentes na fase gasosa, dão origem a moléculas de alta complexidade, através de mecanismos de reação envolvendo radicais formados na superfície do gelo irradiado. A estrutura amorfa do gelo de água formado em baixíssimas temperaturas se comporta de forma semelhante à água no estado líquido, permitindo a formação, evolução e acúmulo de moléculas orgânicas complexas em seu interior sem que sofram deformação e quebra [13]. A **Figura 2** apresenta algumas espécies químicas “exóticas” encontradas nestes ambientes.

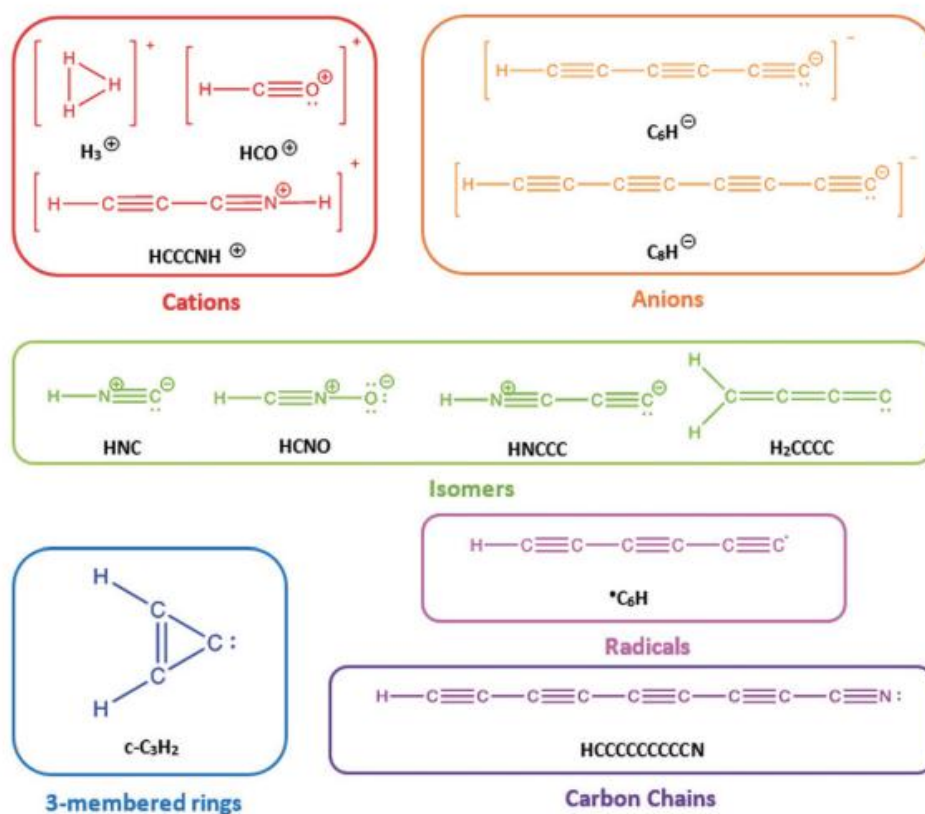


Figura 2: Classes de espécies químicas exóticas detectadas no MIE [9].

(3) Discos de acreção, formados a partir do colapso gravitacional localizado do material da nuvem molecular. Estes ambientes alimentam o crescimento de protoestrelas, e conseqüentemente criam as condições de maior temperatura e densidade - mais de  $10^6$  moléculas por  $\text{cm}^3$  e aproximadamente 100 K [9] - características destas regiões, onde muitas moléculas orgânicas complexas são observadas. (4) Sistema solar totalmente formado, durante o qual estrelas de alta massa, principalmente, perdem material para o MIE através de ventos solares, e também ilustrando a possibilidade do enriquecimento químico dos corpos que orbitam o sistema através do impacto de cometas e asteróides. (5) Perda de massa estelar, seja devido a explosões de super-nova ou devido à expulsão de material durante o Ramo Assintótico das Gigantes (AGB). A maior parte do material resultante da nucleossíntese estelar é expelido nesta etapa. Assim, o material volta a enriquecer o ambiente, completando o ciclo e compondo grande parte dos grãos de poeira que permeiam o MIE.

O ponto inicial do desenvolvimento de modelos astroquímicos, isto é, de mecanismos de reação que expliquem a evolução química de ambientes espaciais, é a determinação da presença ou ausência de determinadas moléculas no meio em questão, e suas



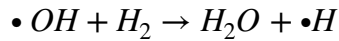
abundâncias. Logo, devido à predominância de moléculas de água no MIE, elas atuam como importantes ferramentas de diagnóstico para diferentes processos químicos e físicos que ocorrem neste ambiente. Utilizando os dados do arquivo do Observatório Espacial Herschel, Yang *et al.* [97] observaram que a molécula de água apresenta a emissão com maior luminosidade depois do CO na faixa submilimétrica em Galáxias Luminosas Infravermelhas locais (LIRGs). Adicionalmente, linhas submilimétricas de H<sub>2</sub>O em Galáxias Infravermelhas Ultra e Hiper Luminosas (ULIRGs e HyLIRGs) de alto *redshift* também são detectadas [14, 19, 57, 77]. Estas observações fornecem informações a respeito das propriedades dos núcleos densos de regiões de formação estelar [98] e auxiliam no entendimento dos mecanismos de excitação destas galáxias tanto no universo local [35] quanto de alto *redshift* [98]. Além disso, a evaporação dos mantos de gelo que recobrem os grãos do MIE em temperaturas de aproximadamente 100 K faz com que as moléculas de H<sub>2</sub>O atuem como filtros naturais para gases quentes, pois suas abundâncias na fase gasosa aumentam em duas ordens de magnitude nestas condições. Assim, a água serve como traçadora de temperatura para regiões diferentes do CO [87].

Além das moléculas neutras, íons resultantes da interação da água com a radiação do MIE carregam informações a respeito da evolução desses ambientes astrofísicos. Explosões de supernovas, expulsão de material de Núcleos Galácticos Ativos (AGNs), ventos solares, fotoionização e a transferência de calor por colisões são os mecanismos dominantes de transferência de energia e momento no MIE, impedindo a formação de futuras gerações de estrelas. Esse efeito, denominado *feedback*, é responsável pelo equilíbrio hidrodinâmico do meio interestelar: Em sua ausência, o MIE tende a colapsar muito rapidamente em sua própria gravidade, formando estrelas em um intervalo de tempo equivalente à queda livre<sup>1</sup> [41]; em seu excesso, o *feedback* é capaz de romper Nuvens Moleculares Gigantes (GMCs), repopulando o MIE difuso [44, 53]. Como a formação estelar está diretamente relacionada às nuvens moleculares [30], o efeito do *feedback* pode, em parte, ser rastreado através de suas condições físicas.

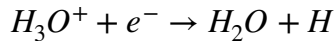
As moléculas de água podem ser formadas no MIE através de duas rotas distintas: neutro-neutro e íon-neutro. A rota neutro-neutro costuma predominar em ambientes quentes (>300 K), relacionada a maiores taxas de colisões entre as moléculas:

---

<sup>1</sup> Tempo de queda livre: Tempo característico necessário para um corpo colapsar devido a sua própria atração gravitacional, na ausência de forças para opor o colapso.



Em temperaturas mais baixas (<100 K), predominam reações do tipo íon-neutro, características de regiões dominadas por raios cósmicos e raios-X [61]. Nesta rota, a água é formada a partir de O, H<sup>+</sup>, H<sub>3</sub><sup>+</sup> e H<sub>2</sub>, com intermediários iônicos como O<sup>+</sup>, OH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. No caso do hidrônio, a formação da água se dá por meio da captura de um elétron:



Dessa forma, a detecção destes intermediários carregados é de extrema relevância na distinção entre as rotas iônica e de colisão para a origem da água. Assim, estas espécies podem indicar o tipo de região física predominante destas galáxias: regiões dominadas por colisões, por raios cósmicos ou por raios-X. Os íons H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> atuam como traçadores diretos da taxa de ionização por raios cósmicos e/ou raios-X do MIE [33, 36, 63], inferindo também informações acerca dos mecanismos de *feedback* principais na região. Além disso, a detecção das linhas de emissão destas espécies em Hy/ULIRGs de alto *redshift* podem auxiliar no entendimento da formação da água no universo jovem.

O H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> também pode ser formado em regiões com altas abundâncias de H<sub>2</sub> através de duas rotas distintas: a partir do O<sup>+</sup> por sucessivas reações com H<sub>2</sub>, ou pela reação com H<sub>3</sub><sup>+</sup> e O (**Figura 3**). Entretanto, o H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> não reage com H<sub>2</sub> [43], sendo destruído principalmente através de recombinação associativa. A abundância relativa do hidrônio é, portanto, controlada pela abundância de hidrogênio molecular no meio e pela taxa de ionização por raios cósmicos [43], atuando como uma poderosa ferramenta de diagnósticos dessas duas quantidades.

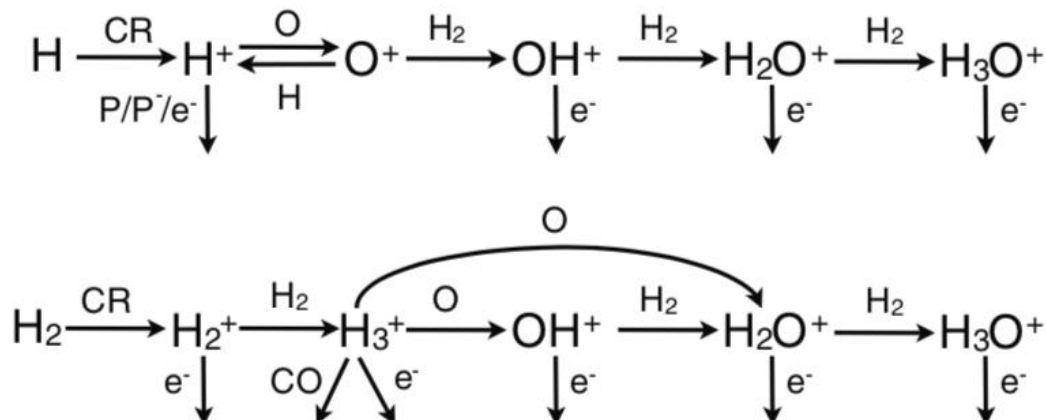


Figura 3: Reações do tipo íon-neutro resultando na formação de  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  no MIE. No primeiro modelo, a destruição do  $\text{H}^+$  pela rota denominada “P/P-/e-” representa a neutralização do  $\text{H}^+$  devido a reações com elétrons e com PAHs neutros e iônicos. “CR” corresponde aos Raios Cósmicos [43].

Finalmente, espécies resultantes do *sputtering* de gelos astrofísicos por partículas energéticas servem como traçadores de choque, que oferecem informações acerca do tipo de agente de *sputter* e do material que compõe a superfície do objeto em questão [1].

## 1.2 O Papel da Espectroscopia Rotacional na Astroquímica

As primeiras detecções moleculares em ambientes espaciais se deram através da espectroscopia eletrônica - as primeiras três moléculas identificadas no espaço foram  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}^+$  e  $\text{CN}$  [25, 60, 82], cujas transições eletrônicas apresentam frequências na região do ultravioleta-visível. Porém, foram observações em radiofrequência que permitiram a detecção de mais de 140 espécies químicas no meio interestelar [42, 83]. Devido às baixas temperaturas características do MIE, observações de linhas de emissão de transições eletrônicas e vibracionais são extremamente raras, sendo necessário ambientes excepcionalmente quentes ou mecanismos de bombeamento radiativo dos seus níveis energéticos para ocorrerem. Um exemplo do segundo caso são as já mencionadas Emissões Infravermelhas não Identificadas (UIRs), atribuídas às transições no infravermelho de PAHs excitados pela radiação UV em nuvens difusas [84].

Na ausência destas condições extraordinárias, a detecção de moléculas em comprimentos de onda na região do infravermelho (IV) é possível através de suas linhas de absorção, vistas na presença de uma fonte de radiação adequada que sirva como *background*<sup>2</sup>. No entanto, isto limita o número de ambientes nos quais podem-se utilizar estas técnicas, uma vez que necessitam de uma linha de visada que contenha uma fonte de *background* com energia adequada e apresente profundidade ótica suficientemente fina a ponto de permitir a transmissão do sinal.

Para o estudo do MIE e em especial as GMCs, onde se encontram a maior variedade de moléculas já detectadas, as observações astronômicas através de telescópios de rádio são mais bem sucedidas. O intervalo de comprimento de onda que compreende a rádio-astronomia

<sup>2</sup> *Background*: Luminosidade uniforme em contraste com a qual é possível distinguir os sinais específicos dos fenômenos observados.

pode ser grosseiramente estimado entre os centímetros e o infravermelho distante [59], região na qual predominam as transições puramente rotacionais das moléculas.

Em regiões do MIE com maiores temperaturas, como as regiões de *hot core*<sup>3</sup>, a energia disponível é suficiente para que ocorra uma distribuição de população dos níveis rotacionais das moléculas no meio bem acima do campo de radiação de fundo. Assim, é possível detectá-las através da observação de suas linhas de emissão rotacionais [12, 79] (**Figura 4**).

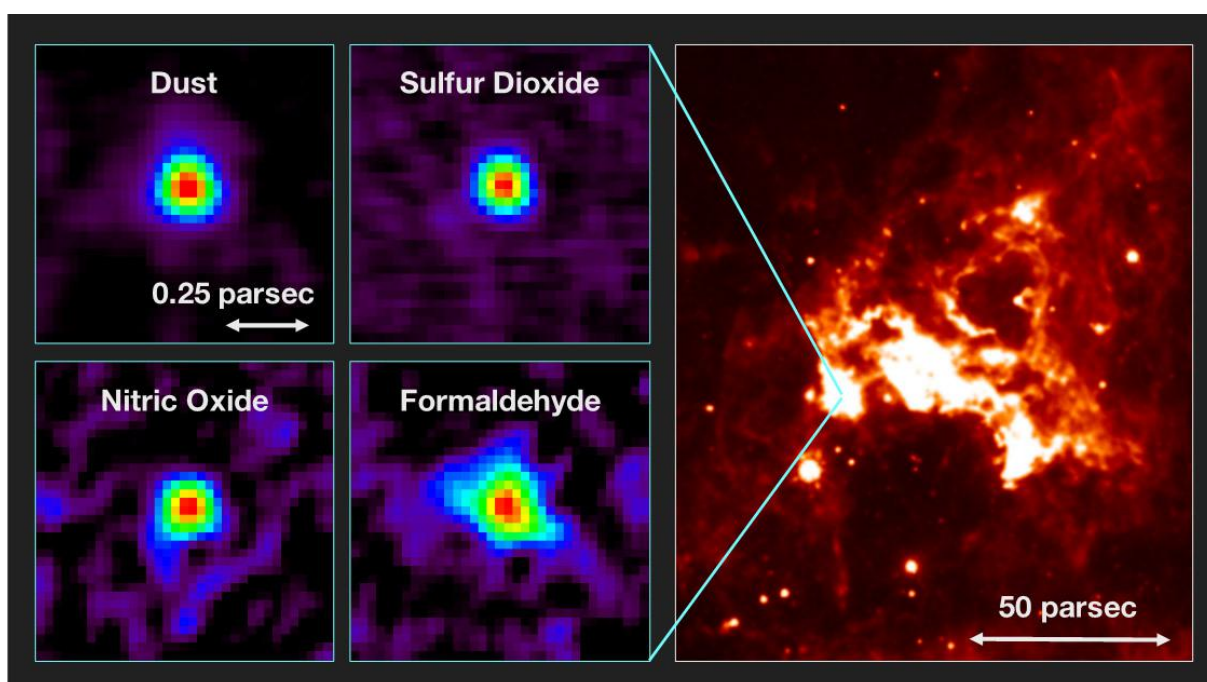


Figura 4: Esquerda: Distribuições das linhas de emissão em rádio de moléculas em um *hot core* presente na Grande Nuvem de Magalhães [79], galáxia satélite à Via Láctea. Direita: Imagem em infravermelho da região de formação estelar (NASA/Spitzer *Space Telescope*).

Em regiões mais frias, como a Nuvem Molecular de Touro 1 (TMC - 1), cuja temperatura média está por volta de 5 a 10 K, ainda há energia suficiente para popular os níveis rotacionais mais baixos das moléculas presentes, permitindo a observação de suas linhas de emissão [48]. Mesmo em condições nas quais a energia necessária para excitação dos níveis rotacionais é superior à temperatura do campo de radiação de fundo, as espécies químicas ainda podem ser observadas através de suas linhas de absorção que surgem no contínuo [64], normalmente resultante da emissão de radiação de corpo-negro das partículas

<sup>3</sup> *Hot Core*: Regiões quentes de formação estelar onde caracteristicamente podem ser observadas muitas linhas de emissão molecular.

de poeira que permeiam estes ambientes. A rádio-astronomia, portanto, apresenta a vantagem de poder ser estudada em virtualmente qualquer tipo de fonte do MIE. Seja através de linhas de emissão devido à excitação dos níveis rotacionais das moléculas em ambientes suficientemente quentes, seja através das suas linhas de absorção no contínuo em ambientes muito frios.

A maior desvantagem das observações em rádio está relacionada à sua dependência de um momento de dipolo permanente na espécie química para que seja detectada. A intensidade das transições rotacionais é proporcional ao quadrado do momento de dipolo elétrico da mesma, o que dificulta a detecção de moléculas com grande caráter simétrico - e conseqüentemente muito fracas ou nenhuma transição rotacional permitida. Esta desvantagem se reflete no fato de que ainda não foram detectadas no espaço moléculas de etano, por exemplo, apesar de muito provavelmente estarem presentes.

Outra desvantagem consiste na perda de intensidade nas transições rotacionais para moléculas maiores e mais complexas. Como o número de níveis de energia acessíveis aumenta com a maior complexidade da molécula, a ocupação desses níveis com a excitação se torna mais particionada, diminuindo a intensidade dos seus sinais e dificultando sua detecção. Além disso, a rádio-astronomia se limita à observação de moléculas na fase gasosa, uma vez que espécies na fase condensada não possuem liberdade para rodar livremente. Assim, ambientes sólidos de química rica como cometas, asteróides e os gelos do meio interestelar não podem ser estudados por esta técnica.

Ainda assim, o estudo das espécies que compõem a fase gasosa do MIE e do sistema solar mais que justificam os investimentos globais alocados nos últimos anos para o desenvolvimento de telescópios de rádio de alta resolução. Com a construção de rádio telescópios de interferometria como o Atacama Large Millimeter Array (ALMA) e o Northern Extended Millimeter Array (NOEMA), a demanda por espectros rotacionais de moléculas de interesse astroquímico vivenciou um aumento considerável, permitindo inclusive a detecção de moléculas prébióticas na atmosfera da lua Saturniana Titã [21, 68]. Em um futuro próximo, as oportunidades de observação em radiofrequência e detecção de moléculas em ambientes espaciais na América Latina serão ainda mais promissoras, com o desenvolvimento do telescópio de rádio *Large Latin American Millimeter Array* (LLAMA), projeto científico em conjunto do Brasil e da Argentina.

### 1.3. O Rotor Rígido Assimétrico e seus Níveis Rotacionais

Segundo a mecânica clássica, o momento de inércia de um rotor rígido com relação a um eixo  $\alpha$  é definido segundo a expressão:

$$I_\alpha \equiv \sum_{i=1}^n m_i r_i^2 \quad (1.1)$$

Sendo  $r_i$  a distância perpendicular da partícula de massa  $m_i$  ao eixo  $\alpha$ . Se, para todos os possíveis eixos que atravessam o centro de massa do rotor, forem assinalados pontos cujas distâncias ao centro de massa equivalem a  $I_\alpha^{-1/2}$ , o resultado é uma superfície tridimensional com forma de elipsoide cujo centro corresponde ao centro de massa do rotor. Esta superfície é denominada *elipsóide de inércia*, e possui três eixos ortogonais, os *eixos de inércia principais*, designados  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Os momentos de inércia com relação aos eixos principais são, respectivamente,  $I_a$ ,  $I_b$  e  $I_c$ , definidos de forma que:

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (1.2)$$

A **Figura 5** ilustra o elipsóide de inércia do formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ):

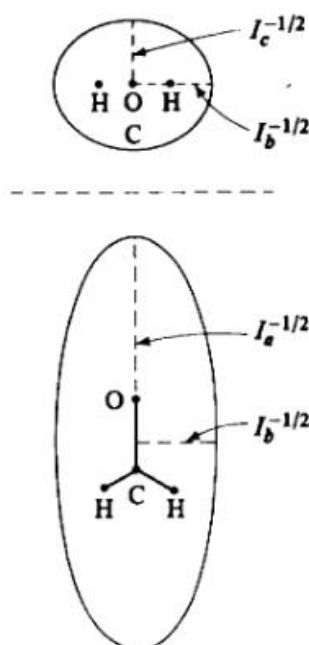


Figura 5: Seções transversais dos elipsoides de inércia do  $\text{H}_2\text{CO}$  contendo cada uma dois eixos inerciais [54].

Os diferentes tipos de rotores podem ser classificados de acordo com seus momentos de inércia como *rotores esféricos*, *rotores simétricos prolatos*, *rotores simétricos oblatos* e *rotores assimétricos*, segundo:

- Rotores esféricos:  $I_a = I_b = I_c$  (1.3)

- Rotores simétricos prolatos:  $I_a \neq I_b = I_c$  (1.4)

- Rotores simétricos oblatos:  $I_a = I_b \neq I_c$  (1.5)

- Rotores assimétricos:  $I_a \neq I_b \neq I_c$  (1.6)

Desta forma, o  $\text{H}_2\text{CO}$  é classificado como um *rotor assimétrico*. Para o formaldeído, que possui simetria pontual  $\text{C}_{2v}$ , a tarefa de encontrar seus eixos principais é relativamente simplificada, uma vez que as operações de simetria do sistema devem resultar em uma orientação do elipsóide de inércia indistinguível da original. No entanto, o mesmo não se pode dizer para sistemas com menos simetria.

A equação do elipsóide de inércia para qualquer molécula é descrita como [11]:

$$I_{xx}x^2 + I_{yy}y^2 + I_{zz}z^2 + 2I_{xy}xy + 2I_{xz}xz + 2I_{yz}yz = 1 \quad (1.7)$$

Sendo o sistema de coordenadas  $xyz$  um conjunto de eixos fixos na molécula e cuja origem é definida no centro de massa da mesma. Os momentos de inércia  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  e  $I_{zz}$  e os produtos de inércia  $I_{xy}$ ,  $I_{xz}$  e  $I_{yz}$  deste sistema de coordenadas são dados pelas equações:

$$I_{xx} \equiv \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2) \quad (1.8) \quad I_{xy} \equiv - \sum_i m_i x_i y_i \quad (1.9)$$

A partir da equação (1.7), é possível obter a matriz simétrica  $I_{xyz}$ , denominada *tensor inercial* [54]:

$$I_{xyz} = \begin{bmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{xy} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{xz} & I_{yz} & I_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

Os autovalores de  $I_{xyz}$  equivalem aos momentos de inércia principais  $I_a$ ,  $I_b$  e  $I_c$ , e os autovetores normalizados permitem a determinação da direção dos eixos principais  $a$ ,  $b$  e  $c$  com relação ao sistema de coordenadas  $xyz$ .

Para um rotor rígido, a expressão clássica de sua energia rotacional tem a forma:

$$T_{rot} = \frac{1}{2}(I_a\omega_a^2 + I_b\omega_b^2 + I_c\omega_c^2) \quad (1.11)$$

Sendo  $\omega_a$ ,  $\omega_b$  e  $\omega_c$  as velocidades angulares do sistema com relação aos eixos principais  $a$ ,  $b$  e  $c$ . O Hamiltoniano desse sistema, portanto, pode ser escrito como o operador da energia cinética expresso em função das componentes do momento angular  $\hat{\mathbf{J}}$  [37] pelos eixos principais:

$$\hat{H}_{rot} = \frac{1}{2} \frac{\hat{J}_a^2}{I_a} + \frac{1}{2} \frac{\hat{J}_b^2}{I_b} + \frac{1}{2} \frac{\hat{J}_c^2}{I_c} \quad (1.12)$$

As energias dos níveis rotacionais do rotor-rígido são os autovalores do Hamiltoniano (1.12).

Assumindo um sistema de coordenadas  $XYZ$  “fixo no espaço” - isto é, que não rotaciona com o sistema, mas translada com ele - o operador do momento angular  $\hat{\mathbf{J}}$  comuta com suas componentes:

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_X^2 + \hat{J}_Y^2 + \hat{J}_Z^2 \quad (1.13) \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_Z] = \hat{J}^2 \hat{J}_Z - \hat{J}_Z \hat{J}^2 = 0 \quad (1.14)$$

No entanto, as componentes de  $\hat{\mathbf{J}}$  não comutam entre si. Logo, somente  $\hat{J}^2$  e uma projeção de  $\hat{\mathbf{J}}$  em um determinado eixo possuem um conjunto comum de autofunções. Para a componente  $\hat{J}_Z$ , estas autofunções são designadas  $|J, M\rangle$ . Os autovalores dos operadores  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_Z$  são:

$$\hat{J}^2 |J, M\rangle = J(J+1) |J, M\rangle \quad (1.15) \quad \hat{J}_Z |J, M\rangle = M |J, M\rangle \quad (1.16)$$

Sendo  $J \in \mathbb{Z}^+$  e  $J \geq M \geq -J$ , com  $M \in \mathbb{Z}$ . A orientação dos eixos principais  $a$ ,  $b$  e  $c$  fixos na molécula com relação aos eixos  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  é especificada através dos ângulos Eulerianos  $\theta$ ,  $\varphi$  e  $\chi$  (Figura 6).

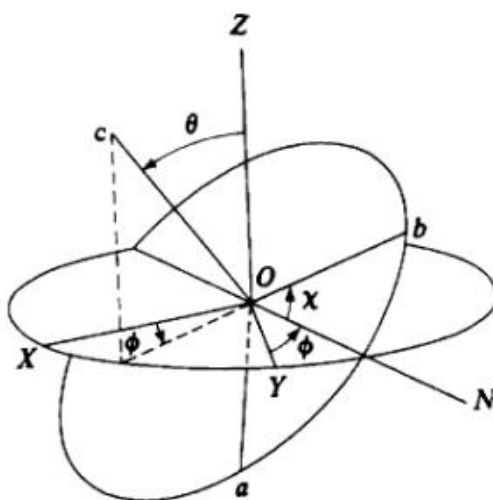




Figura 6: Esquema relacionando os sistemas de coordenadas XYZ e  $abc$  e os eixos Eulerianos. ON é a linha de interseção entre os planos XY e  $ab$ .  $\theta$  é o ângulo de rotação pelo eixo ON,  $\varphi$  pelo eixo OZ e  $\chi$  pelo eixo Oc [54].

Utilizando estes dois conjuntos de coordenadas, é possível determinar os autovalores para o Hamiltoniano rotacional de qualquer rotor-rígido. Como, neste trabalho, o foco de estudo são os rotores assimétricos, o leitor é aconselhado a consultar fontes especializadas (por exemplo refs. [54] e [85]) para desenvolvimentos para os outros tipos de rotores.

As autofunções  $\psi_{i,rot}$  desconhecidas do Hamiltoniano  $\hat{H}_{rot}$  do rotor assimétrico podem ser expandidas em uma combinação linear de funções conhecidas ortonormais  $\varphi_i$  que compõem um conjunto completo. Assim, os autovalores de  $\hat{H}_{rot}$  podem ser determinados através da resolução da equação secular:

$$\det [ \langle \varphi_m | \hat{H} | \varphi_n \rangle - E_i \delta_{mn} ] = 0 \quad (1.17)$$

Utilizando as autofunções do rotor simétrico como o conjunto de funções  $\varphi_i$ , e restringindo a soma para somente os termos cujos números quânticos do rotor simétrico  $J'$  e  $M'$  sejam os mesmos que  $\psi_{i,rot}$ , pode-se expandir  $\psi_{i,rot}$  na soma finita :

$$\psi_{i,rot} = \sum_{K'=-J}^J c_{i,J,M,K'} \varphi_{i,J,M,K'} \quad (1.18)$$

Em que  $J$  e  $M$  são os números quânticos do rotor assimétrico - uma vez que  $\psi_{i,rot}$  é autofunção dos operadores  $\hat{J}^2$  e  $\hat{J}_Z$  - e  $K'$  corresponde ao número quântico que surge da equação de autovalor e autovetor da componente do momento angular no eixo  $c$  fixo na molécula para o rotor simétrico [54]:

$$\hat{J}_c |J', M', K'\rangle = \pm K' |J', M', K'\rangle \quad (1.19)$$

De uma forma geral, as raízes da equação secular (1.17) utilizando as autofunções do rotor simétrico  $\varphi_i$  e o Hamiltoniano do rotor assimétrico  $\hat{H}_{rot}$  são todas diferentes entre si. Como existem  $2J + 1$  valores possíveis para  $K'$ , uma vez que  $J \geq K' \geq -J$ , para cada valor de  $J$  e  $M$  existem  $2J + 1$  níveis de energia. Conforme os valores de  $J$  aumentam, a equação secular (1.17) também cresce em complexidade. Dessa forma, tornam-se necessários métodos computacionais de diagonalização da matriz de  $\hat{H}_{rot}$  para a obtenção dos autovalores de energia [70, 99].

Assim como no caso das moléculas diatômicas, também é possível definir constantes rotacionais dependentes das três componentes do momento de inércia de moléculas poliatômicas:

$$A \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_a} \geq B \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_b} \geq C \equiv \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (1.20)$$

A constante  $B$  para rotores assimétricos pode assumir qualquer valor entre  $A$  e  $C$ , de forma que o limite  $B = A$  configura um rotor simétrico oblato e o limite  $B = C$  um rotor simétrico prolato. A faixa de valores de  $B$  entre  $A$  e  $C$  depende de uma série de fatores de assimetria, atentando para o caso especial em que a diferença entre  $B$  e  $C$  ou  $B$  e  $A$  é muito pequena, no qual o rotor pode ser denominado *quase-simétrico*. Na **Figura 7** está esquematizada a variação nos níveis de energia do rotor assimétrico conforme  $B$  varia de  $C$  para  $A$ , de forma que o lado extremo esquerdo corresponde a um rotor simétrico prolato e o lado extremo direito a um rotor simétrico oblato. Diferentemente dos rotores simétricos, nos quais o número quântico  $K$  apresenta dupla degenerescência, no caso dos rotores assimétricos esta degenerescência correspondente a  $\pm K$  é quebrada, causando o desdobramento dos níveis energéticos.

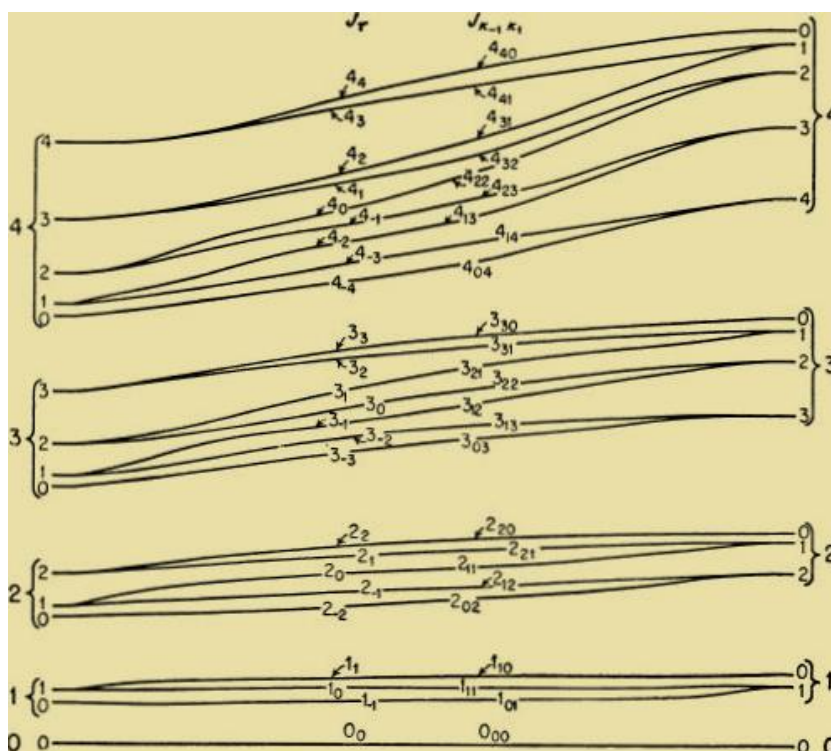


Figura 7: Comportamento qualitativo dos níveis rotacionais de um rotor assimétrico [85].

#### 1.4. Motivação do Trabalho

Ainda que hoje já tenha sido possível realizar o estudo de diferentes corpos do sistema solar devido a missões espaciais não-tripuladas, como a Cassini-Huygens, que sobrevooou Saturno e seus satélites [73], a Rosetta, primeira sonda espacial a acompanhar a órbita de um cometa - o 67P/Churyumov-Gerasimenko [5] - e a Hayabusa, que coletou amostras do asteroide 25143 Itokawa e as trouxe para a Terra [100], o estudo *in situ* de ambientes espaciais ainda se mantém majoritariamente inacessível. Por este motivo, a astroquímica experimental se utiliza de simulações em laboratório desses meios astrofísicos como ferramentas para o entendimento da evolução química dos mesmos.

Neste cenário, observou-se experimentalmente que espectros de massa de cátions ejetados por superfícies simuladas de gelos astrofísicos bombardeados por partículas em alta velocidade são dominados pela série de aglomerados iônicos  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}_3\text{O}^+$  [20, 23, 29]. Logo, espera-se que ambientes gelados do MIE, que estão constantemente sendo bombardeados por raios cósmicos e outras fontes ionizantes, estejam sendo enriquecidos por estas espécies resultantes do *sputtering* de seus gelos.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho consiste na determinação, através de cálculos *ab initio*, das transições rotacionais para além das aproximações do oscilador harmônico e do rotor rígido das moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e seus dímeros neutro ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> e protonado ( $\text{H}_2\text{O}$ ) $\text{H}_3\text{O}^+$ , visando a futura rádio-observação dos mesmos no meio interestelar. Para fins de comparação, foi utilizada como modelo a molécula do formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), sabidamente abundante no MIE [80].

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1. Correções para Além do Rotor Rígido e Oscilador Harmônico

Até o momento, a discussão a respeito dos níveis de energia dos rotores assimétricos se limitou aos casos do rotor-rígido e oscilador-harmônico. Estas aproximações, no entanto, não são suficientes para fins de simulação do espectro rotacional destas espécies no contexto da astroquímica. Dessa forma, se faz necessário adotar um tratamento teórico mais refinado para levar em conta os efeitos da não rigidez - isto é, não mais assumir que os núcleos dos átomos estejam fixos em suas posições de equilíbrio - e da anarmonicidade vibracional nos parâmetros espectroscópicos e conseqüentemente nos níveis de energia rotacionais. Nesta seção, será elaborado como foram feitas as correções para a distorção centrífuga, o acoplamento rotacional-vibracional e a anarmonicidade vibracional para os sistemas estudados.

##### 3.1.1. O Hamiltoniano rotacional

O Hamiltoniano rotacional efetivo para um determinado nível vibracional é derivado a partir do tratamento perturbativo do Hamiltoniano vibracional-rotacional completo como descrito por Watson [92], resultando em um Hamiltoniano transformado fruto da média por todas as coordenadas vibracionais [76]. Este procedimento leva a uma separação aproximada dos movimentos rotacional e vibracional da molécula [94], de forma análoga à separação entre os termos eletrônicos e vibracionais da expressão de energia na Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO), de forma que o Hamiltoniano passa a depender somente dos operadores de momento angular rotacionais.

Como resultado, obtém-se o Hamiltoniano efetivo na forma de uma série de potências cujos coeficientes são as constantes rotacionais e de distorção centrífuga do estado vibracional em questão [51, 91, 93].

$$\frac{\hat{H}_{rot}}{hc} = \sum_{\alpha} B_v^{(\alpha)} J_{\alpha}^2 + 1/4 \sum_{\alpha, \beta} (\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta})_v J_{\alpha}^2 J_{\beta}^2 + \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\alpha\alpha} J_{\alpha}^6 + \sum_{\alpha \neq \beta} \Phi_{\alpha\alpha\beta} (J_{\alpha}^4 J_{\beta}^2 + J_{\beta}^2 J_{\alpha}^4) + \dots$$

(3.1)

Em que as somas envolvendo  $\alpha$  e  $\beta$  dizem respeito a três eixos ortogonais fixos na molécula, normalmente sendo adotados os eixos inerciais principais  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Dessa forma,  $J_{\alpha}$  são as componentes do momento angular total em unidades de  $\hbar$ , omitindo o acento

circunflexo característico de operadores por motivos de simplicidade;  $B_v^{(\alpha)}$  são as constantes rotacionais efetivas;  $(\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta})_v$  as constantes efetivas quádruplas de distorção centrífuga definidas por Kivelson e Wilson [50] e  $\Phi_{\alpha\beta\gamma}$  as constantes efetivas sêxtuplas de distorção centrífuga definidas por Watson [91].

Por meio de transformações unitárias, é possível transformar o Hamiltoniano rotacional (3.1) em um *Hamiltoniano reduzido* [3, 89 - 91], que contém somente combinações determináveis experimentalmente destes coeficientes, sendo portanto adequado para o ajuste de níveis de energia rotacionais observados para rotores assimétricos. Isto é possível pois os autovalores do Hamiltoniano não são alterados durante o processo [89], ou seja, são invariantes quanto às transformações unitárias, de forma que o Hamiltoniano efetivo e o Hamiltoniano reduzido são indistinguíveis em relação às energias experimentais. Para rotores assimétricos, o Hamiltoniano reduzido de Watson tem a forma:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{H}_{rot}^A}{hc} = & \sum_{\alpha} \tilde{B}_v^{(\alpha)} J_{\alpha}^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - 2\delta_J J^2 (J_x^2 - J_y^2) - \delta_K [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] \\ & + H_J J^6 + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + 2h_J J^4 (J_x^2 - J_y^2) + h_{JK} J^2 [J_z^2 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^2] \\ & + h_K [J_z^4 (J_x^2 - J_y^2) + (J_x^2 - J_y^2) J_z^4] + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

Sendo  $\tilde{B}_v^{(a)} \equiv \tilde{A}_v$ ,  $\tilde{B}_v^{(b)} \equiv \tilde{B}_v$  e  $\tilde{B}_v^{(c)} \equiv \tilde{C}_v$ . Os termos que surgem neste Hamiltoniano reduzido - denominado Hamiltoniano assimétrico (A) de Watson - correspondem às constantes efetivas rotacionais e às constantes de distorção centrífuga quádruplas e sêxtuplas, cujos desenvolvimentos teóricos serão abordados mais adiante.

Existem alguns casos, no entanto, em que este Hamiltoniano reduzido não consegue descrever os níveis rotacionais da molécula. De uma forma geral, quando ocorre uma degenerescência acidental das constantes rotacionais do sistema estudado, o Hamiltoniano A não deve ser empregado, sendo necessário a sua substituição pelo Hamiltoniano reduzido de Watson do tipo simétrico (S) [93]:

$$\begin{aligned} \frac{\tilde{H}_{rot}^S}{hc} = & \sum_{\alpha} \tilde{B}_v^{(\alpha)} J_{\alpha}^2 - D_J J^4 - D_{JK} J^2 J_z^2 - D_K J_z^4 + d_1 J^2 (J_+^2 + J_-^2) + d_2 (J_+^4 + J_-^4) + H_J J^6 \\ & + H_{JK} J^4 J_z^2 + H_{KJ} J^2 J_z^4 + H_K J_z^6 + h_1 J^4 (J_+^2 + J_-^2) + h_2 J^2 (J_+^4 + J_-^4) + h_3 (J_+^6 + J_-^6) + \dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

Em que  $J_{\pm}$  são os operadores escada:

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (3.4)$$

### 3.1.2 Constantes de interação rotacional-vibracional

A constante rotacional  $B_v$  de um rotor assimétrico depende do movimento vibracional segundo a expressão [76]:

$$B_v = B_e - \sum_r \alpha_r^B \left( v_r + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.5)$$

Sendo  $B_e$  a constante rotacional de equilíbrio para o eixo  $b$ , dada por:

$$B_e = \hbar^2 / 2hcI_b \quad (3.6)$$

A soma em (3.5) inclui todos os modos normais de vibração da molécula, e a mesma expressão vale para as constantes  $A_v$  e  $C_v$ . A constante de acoplamento rotacional-vibracional  $\alpha_r$  segue a fórmula [76]:

$$-\alpha_r^B = \frac{2B_e^2}{\omega_r} \left[ \sum_{\xi} \frac{3(a_r^{(b\xi)})^2}{4I_{\xi}} + \sum_{s \neq r} (\zeta_{r,s}^{(b)})^2 \frac{(3\omega_r^2 + \omega_s^2)}{\omega_r^2 - \omega_s^2} + \pi \left( \frac{c}{h} \right)^{1/2} \sum_s \phi_{rrs} \alpha_s^{(bb)} \left( \frac{\omega_r}{\omega_s^{3/2}} \right) \right] \quad (3.7)$$

Nesta expressão,  $\omega_r$  corresponde ao número de onda harmônico do  $r$ -ésimo modo normal de vibração  $Q_r$ . As derivadas inerciais  $a_r^{(\alpha\beta)}$  são definidas como:

$$a_r^{(\alpha\beta)} = (\partial I_{\alpha\beta} / \partial Q_r)_e \quad (3.8)$$

Sendo  $I_{\alpha\beta}$  os momentos (1.8) e produtos (1.9) de inércia no equilíbrio.  $\zeta_{r,s}^{(\alpha)}$  é a constante de Coriolis, que acopla os modos normais de vibração  $Q_r$  e  $Q_s$  na rotação pelo eixo  $\alpha$  e cuja expressão tem a forma:

$$\zeta_{r,s}^{(\alpha)} = \sum_i (L_{ir}^{(\beta)} L_{is}^{(\gamma)} - L_{ir}^{(\gamma)} L_{is}^{(\beta)}) \quad (3.9)$$

Sendo  $\mathbf{L}$  uma matriz que transforma as coordenadas normais em um sistema massa-coordenada cartesiano. Finalmente,  $\phi_{rst}$  são as constantes de força anarmônicas obtidas a partir da expansão de Taylor do potencial vibracional em termos das coordenadas normais adimensionais  $q_r$  como descrito por Nielsen [65 - 67]:

$$\frac{V}{hc} = \frac{1}{2} \sum_r \omega_r q_r^2 + \frac{1}{6} \sum_{rst} \phi_{rst} q_r q_s q_t + \dots \quad (3.10)$$

Dessa forma, as constantes  $a_r^{(\alpha\beta)}$  e  $\zeta_{r,s}^{(\alpha)}$  são os dois tipos de constantes de interação rotacional-vibracional que aparecem na expansão do Hamiltoniano efetivo, na forma da constante de acoplamento rotacional-vibracional resultante  $\alpha_r^{(\alpha)}$  (3.7). Para um grande número de moléculas, existem muitos termos negativos da constante de força cúbica relacionados ao estiramento da ligação, que se tornam a contribuição dominante na expressão de  $\alpha_r^{(\alpha)}$  para espécies pequenas. Nesses casos, o lado direito da equação (3.7) é negativo, o que justifica o sinal negativo do lado esquerdo da mesma equação.

Para o caso especial no qual dois estados vibracionais do rotor assimétrico são acidentalmente quase-degenerados, o termo da equação (3.7) devido à interação de Coriolis deixa de ser válido, uma vez que o tratamento do mesmo por teoria de perturbação não é adequado. Este caso é conhecido como *Ressonância de Coriolis*, e uma forma aproximada de solucioná-lo consiste em desprezar os termos que deveriam ser incluídos em primeira ordem, substituindo-os por [17, 46, 67]:

$$(\zeta_{r,s}^{(b)})^2 \frac{(3\omega_r^2 + \omega_s^2)}{\omega_r^2 - \omega_s^2} \rightarrow -\frac{1}{2} (\zeta_{r,s}^{(b)})^2 \frac{(\omega_r - \omega_s)^2}{\omega_s(\omega_r + \omega_s)} \quad (3.11)$$

### 3.1.3. Constantes de distorção centrífuga

Wilson e Howard [94] descrevem o efeito da distorção centrífuga como o seguinte termo no Hamiltoniano rotacional resultante do tratamento perturbativo:

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{1}{4} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta \quad (3.12)$$

Sendo  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  determinado pela expressão:

$$\tau_{\alpha\beta\gamma\delta} = -\frac{1}{2} \sum_r \left( \frac{a_r^{(\alpha\beta)} a_r^{(\gamma\delta)}}{\lambda_r I_\alpha I_\beta I_\gamma I_\delta} \right) \quad (3.13)$$

Destaca-se aqui que as constantes de distorção centrífuga (3.13), em um nível razoável de aproximação, só dependem da parte quadrática do potencial vibracional [3, 17]. Os únicos termos de (3.12) que influenciam o Hamiltoniano rotacional em primeira ordem, no entanto, podem ser descritos segundo o termo de distorção centrífuga explicitado na equação (3.1), isto é [49, 88, 89]:



$$\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta} = \frac{\hbar^4}{hc}(\tau_{\alpha\alpha\beta\beta} + 2\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}\delta_{\alpha\beta}) \quad (3.14)$$

Como demonstrado por Watson [88, 89], apenas cinco combinações lineares das seis constantes  $\tau'_{\alpha\beta\gamma\delta}$  (3.14) podem ser medidas diretamente por análise de espectros experimentais. Essas combinações aparecem no Hamiltoniano reduzido do tipo assimétrico de Watson (3.2) como as cinco constantes quádruplas de distorção centrífuga independentes, descritas por:

$$\begin{aligned} \Delta_J &= D_J - 2R_6 \\ \Delta_{JK} &= D_{JK} + 12R_6 \\ \Delta_K &= D_K - 10R_6 \\ \delta_J &= \delta_J \\ \delta_K &= -2R_5 - 4\sigma R_6 \end{aligned} \quad (3.15)$$

Os parâmetros que compõem as expressões das constantes quádruplas efetivas são os descritos por Kivelson e Wilson [49], e estão abordados em mais detalhes no **Apêndice A**.

As constantes rotacionais efetivas  $\tilde{A}_v$ ,  $\tilde{B}_v$  e  $\tilde{C}_v$  do Hamiltoniano A de Watson (3.2) no nível vibracional fundamental dependem de termos referentes à distorção centrífuga segundo [89]:

$$\begin{aligned} \tilde{A}_0 &= A'_0 + 16R_6 \\ \tilde{B}_0 &= B'_0 - 8R_6(\sigma + 1) \\ \tilde{C}_0 &= C'_0 + 8R_6(\sigma - 1) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Sendo  $A'_0$ ,  $B'_0$  e  $C'_0$  constantes rotacionais efetivas corrigidas para a distorção centrífuga como descritas por Kivelson e Wilson [49].  $A'_0$ ,  $B'_0$ ,  $C'_0$  e  $R_6$ , assim como o parâmetro de assimetria  $\sigma$ , estão descritos em maior detalhe no **Apêndice A**. Aqui, as constantes que incluem correção de distorção centrífuga quádrupla estão denotadas com apóstrofo, contrariamente ao adotado por Kivelson e Wilson, a fim de evitar confusões com a equação (3.5).

Para a correção da distorção centrífuga de nível sêxtuplo, é necessário utilizar um tratamento perturbativo de quarta ordem no Hamiltoniano rotacional-vibracional completo [6 - 8, 34, 92]. Das dez constantes sêxtuplas de distorção centrífuga [3, 80, 91], apenas sete

combinações lineares podem ser determinadas experimentalmente. Estas combinações, presentes no Hamiltoniano reduzido de Watson do tipo A (3.2) [3, 91], são descritas por:

$$\begin{aligned}
H_J &= \Phi_{600} + 2\Phi_{204} \\
H_{JK} &= \Phi_{420} - 12\Phi_{204} + 2\Phi_{024} + 16\sigma\Phi_{006} - 16(R_5 - 2\sigma R_6)s_{111} + 8(2A'_0 - B'_0 - C'_0)s_{111}^2 \\
H_{KJ} &= \Phi_{240} + \frac{10}{3}\Phi_{420} - 30\Phi_{204} - \frac{10}{3}H_{JK} \\
H_K &= \Phi_{060} - \frac{7}{3}\Phi_{420} + 28\Phi_{204} + \frac{7}{3}H_{JK} \\
h_J &= \Phi_{402} + \Phi_{006} \\
h_{JK} &= \Phi_{222} - 10\Phi_{006} + 4\sigma\Phi_{204} + 2(D_{JK} - 2\sigma\delta_J - 4R_6)s_{111} - 4(B'_0 - C'_0)s_{111}^2 \\
h_K &= \Phi_{042} + \frac{4}{3}\sigma\Phi_{024} + \left(9 + \frac{32}{3}\sigma^2\right)\Phi_{006} + 4\left[D_K - \frac{2}{3}\sigma R_5 + 2\left(1 + \frac{8}{3}\sigma^2\right)R_6\right]s_{111} \\
&+ \left(6 + \frac{10}{3}\sigma^2\right)(B'_0 - C'_0)s_{111}^2 \quad (3.17)
\end{aligned}$$

O parâmetro  $s_{111}$  surge para adequar o Hamiltoniano reduzido ao utilizado para ajustar o espectro experimental. No caso do Hamiltoniano para rotores assimétricos de Watson (3.2),  $s_{111}$  corresponde a:

$$s_{111} = -\frac{4R_6}{(B'_0 - C'_0)} \quad (3.18)$$

Os parâmetros  $\Phi_{2l,2m,2n}$  são definidos em termos das constantes sêxtuplas de distorção centrífuga  $\Phi_{\alpha,\beta,\gamma}$  presentes no Hamiltoniano efetivo (3.1). As expressões para  $\Phi_{\alpha,\beta,\gamma}$  e  $\Phi_{2l,2m,2n}$  estão descritas, respectivamente, nas tabelas IV e VII do artigo de Aliev e Watson [3]. Diferentemente do nível quádruplo, as constantes sêxtuplas de distorção centrífuga de um rotor assimétrico dependem do potencial vibracional cúbico. Além disso, as constantes rotacionais (explicitadas no **Apêndice A** nas equações (A.2)) e as constantes quádruplas de distorção centrífuga (3.13) sofrem pequenas contribuições da distorção de ordem sêxtupla, que foram negligenciadas devido à ausência de correções disponíveis na literatura.

### 3.1.4. Constantes de vibração anarmônica

Os níveis de energia roto-vibacionais de uma molécula poliatômica podem ser descritos empiricamente através da soma de um termo vibracional independente dos números quânticos rotacionais e um termo rotacional que depende parametricamente dos números quânticos vibracionais [76]:

$$T(v, J) = G(v) + F_v(J) \quad (3.19)$$

O termo referente aos níveis rotacionais é obtido a partir dos auto-valores do Hamiltoniano rotacional efetivo (3.1), como discutido acima. De forma semelhante,  $G(v)$  pode ser obtido através do tratamento perturbativo do potencial vibracional expandido (3.10):

$$G(v) = \sum_r \omega_r \left( v_r + \frac{1}{2} \right) + \sum_r \sum_{s \leq r} \chi_{rs} \left( v_r + \frac{1}{2} \right) \left( v_s + \frac{1}{2} \right) + \dots \quad (3.20)$$

Sendo  $\chi_{rs}$  as constantes vibracionais anarmônicas derivadas por Nielsen [67].

Segundo a notação em [76], para os termos diagonais da matriz de  $\chi_{rs}$ :

$$\chi_{rr} = \frac{1}{16} \phi_{rrrr} - \frac{1}{16} \sum_s \phi_{rrs}^2 \left[ \frac{8\omega_r^2 - 3\omega_s^2}{\omega_s(4\omega_r^2 - \omega_s^2)} \right] \quad (3.21)$$

E para  $r \neq s$ :

$$\chi_{rs} = \frac{1}{4} \phi_{rrss} - \frac{1}{4} \sum_t \left( \frac{\phi_{rrt} \phi_{tss}}{\omega_t} \right) - \frac{1}{2} \sum_t \left[ \frac{\phi_{rst}^2 \omega_t (\omega_t^2 - \omega_r^2 - \omega_s^2)}{\Delta_{rst}} \right] + \left[ A(\zeta_{r,s}^{(a)})^2 + B(\zeta_{r,s}^{(b)})^2 + C(\zeta_{r,s}^{(c)})^2 \right] \left[ \frac{\omega_r}{\omega_s} + \frac{\omega_s}{\omega_r} \right] \quad (3.22)$$

Sendo:

$$\Delta_{rst} = (\omega_r + \omega_s + \omega_t)(\omega_r - \omega_s - \omega_t)(-\omega_r + \omega_s - \omega_t)(-\omega_r - \omega_s + \omega_t) \quad (3.23)$$

As constantes vibracionais anarmônicas  $\chi_{rs}$  possuem contribuições de segunda ordem das constantes de força cúbicas e contribuições de primeira ordem das constantes de força quadruplas em magnitudes semelhantes [76].

As frequências fundamentais  $v_r$  são aquelas que normalmente melhor correspondem às frequências observadas experimentalmente. Para um rotor assimétrico, elas são descritas por [17]:

$$v_r = \omega_r + \Delta_r = \omega_r + 2\chi_{rr} + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r} \chi_{rs} + \dots \quad (3.24)$$

Sendo  $\omega_r$  as frequências harmônicas e  $\chi_{rs}$  as constantes vibracionais anarmônicas.

### 3.1.5. Momento de dipolo e regras de seleção

As transições rotacionais são induzidas pela interação das componentes de momento de dipolo elétrico do sistema (fixo na molécula) com as componentes elétricas do campo de radiação fixo no espaço. Assim, para que apresente transições puramente rotacionais, a molécula deve apresentar um momento de dipolo elétrico permanente. As intensidades dessas transições são proporcionais ao quadrado da matriz de dipolo [95]. Em um rotor assimétrico, o momento de dipolo pode estar apontado para qualquer direção arbitrária com relação aos eixos de inércia principais, de forma que as componentes  $z$  dos elementos de matriz da matriz de dipolo para uma transição  $i \rightarrow j$  são descritas por [85]:

$$\mu_z = \mu_a \int \cos(az) \psi_i \psi_j^* dr + \mu_b \int \cos(bz) \psi_i \psi_j^* dr + \mu_c \int \cos(cz) \psi_i \psi_j^* dr \quad (3.25)$$

Em que  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  e  $\mu_c$  correspondem às componentes do momento de dipolo pelos eixos inerciais  $a$ ,  $b$  e  $c$  e  $\cos(az)$ ,  $\cos(bz)$  e  $\cos(cz)$  correspondem aos cossenos dos ângulos entre os eixos inerciais principais e o eixo  $z$  fixo no espaço.  $\psi_i$  correspondem às funções de onda do rotor assimétrico.

O elipsoide de inércia de um rotor assimétrico deve ser simétrico com relação a uma rotação de  $180^\circ$  por qualquer eixo principal, mesmo que a molécula em si não o seja. Desta forma, a função de onda do rotor assimétrico deve ser simétrica ou assimétrica com relação a estas rotações. Como consequência disto, as regras de seleção que governam as transições rotacionais para rotores assimétricos são [54]:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta M = 0, \pm 1 \quad \Delta K_{\pm 1} = 0, \pm 1 \quad (3.26)$$

Em que  $K_{+1}$  e  $K_{-1}$  correspondem, respectivamente, aos números quânticos dos rotores simétricos limitantes oblato e prolato. Para rotores assimétricos, é possível que um nível rotacional com número quântico  $J - 1$  possua energia superior a um nível  $J$ , o que permite ocorrerem linhas de absorção na região do microondas com  $\Delta J = -1$ . Se o rotor apresentar componentes do momento de dipolo elétrico diferentes de zero em todos os três eixos inerciais, todas as transições possíveis consistentes com estas regras de seleção são permitidas.

### 3.2. Métodos Teóricos

Neste trabalho foram determinadas as constantes rotacionais, de distorção centrífuga, de acoplamento rotacional-vibracional e de anarmonicidade vibracional das moléculas de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e seus dímeros neutro ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> e protonado ( $\text{H}_2\text{O}$ )H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, além do formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) utilizado como modelo comparativo na simulação dos espectros. O comportamento anarmônico das moléculas da água e do formaldeído já foi amplamente descrito na literatura, tanto experimental [24, 26, 45, 47, 72, 78] quanto teoricamente [17]. A água foi uma das primeiras moléculas a ter seu campo de força cúbico determinado analiticamente por Gaw *et al.* [31, 32], e o formaldeído fornece uma das melhores comparações de constantes moleculares obtidas de campos de força quádruplos teóricos e experimentais [17]. Desta forma, estes dois sistemas serviram como *benchmarks* na simulação dos espectros dos aglomerados de moléculas de água.

#### 3.2.1. Obtenção das constantes

A otimização de geometrias e a determinação das constantes discutidas em 3.1., para todas as moléculas estudadas, foram realizadas por meio de cálculos *ab initio* efetuados com o pacote de programas Gaussian 09.

Para a molécula de água, um estudo a respeito da influência do conjunto de base nas constantes calculadas foi realizado utilizando as bases *double-zeta* e *triple-zeta* de Pople com funções de polarização 6-31G\*\* e 6-311G\*\*, respectivamente. Além disso, também foram utilizados os conjuntos de bases de Dunning consistentes com correlação *quadruple-zeta* e *quintuple-zeta*, cc-pVQZ e cc-pV5Z. Para todos os conjuntos de base, foram realizados cálculos em dois níveis diferentes: Hartree-Fock Restrito (RHF) e Møller-Plesset em segundo nível (MP2). Adicionalmente, foram realizados cálculos na base cc-pVQZ utilizando os funcionais B2PLYP [38] e B3LYP [10] da Teoria de Funcional de Densidade (DFT) e, exclusivamente para as constantes rotacionais e de distorção centrífuga quádruplas, também foi utilizado o método de *Coupled Cluster* CCSD(T) com triplas adicionadas por teoria de perturbação.

Para o formaldeído, as constantes foram obtidas no nível DFT utilizando o funcional B2PLYP na base cc-pVQZ. Para ambos os aglomerados, foram utilizadas as bases *triple-zeta* aumentadas de Dunning aug-cc-pVTZ com o funcional B2PLYP com correção de dispersão

D2 de Grimme [39], e para o dímero neutro também foi utilizado o funcional de Grimme B97D com correção dispersão D2.

As otimizações de geometria foram efetuadas utilizando gradientes analíticos segundo o algoritmo de Berny [55], com os critérios de convergência delimitados para  $1,5 \times 10^{-5}$  Hartree/Bohr e  $6,0 \times 10^{-5}$  Angstrom para todos os sistemas com exceção do dímero neutro  $(\text{H}_2\text{O})_2$ . Para esta molécula foi necessário adotar um limite de  $1,5 \times 10^{-6}$  Hartree/Bohr e uma rede do tipo *Ultrafine* (99,590) devido à maior dificuldade de convergência.

### 3.2.2. Simulação dos espectros

Os espectros rotacionais das moléculas estudadas foram simulados com o auxílio dos programas SPCAT e SPFIT desenvolvidos por Pickett [70] e incorporados no *Software* VMS-ROT [56]. Estes programas, que funcionam através de sub-rotinas em FORTRAN, foram escolhidos devido à sua vasta aplicabilidade na literatura, sendo os espectros dos bancos de dados *Cologne Database for Molecular Spectroscopy* (CDMS) [62] e *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) [71] arquivados no formato SPCAT.

## 4 DISCUSSÃO

### 4.1. Cálculos das Constantes

#### 4.1.1. H<sub>2</sub>O:

Nas **Tabelas 2 e 3** estão listados os parâmetros geométricos, o momento de dipolo e algumas das constantes discutidas em 3.1. da molécula de água, obtidos computacionalmente com os diferentes conjuntos de base explicitados em 3.2.1 para os níveis RHF e MP2:

	RHF				MP2				Experimental
	6-31G**	6-311G**	cc-pVQZ	cc-pV5Z	6-31G**	6-311G**	cc-pVQZ	cc-pV5Z	
$r_e$ (OH) (Å)	0,9431	0,9410	0,9396	0,9396	0,9615	0,9579	0,9577	0,9579	0,9572 <sup>a</sup>
$\theta_e$ (HOH) (deg)	105,9680	105,4614	106,2221	106,3280	103,8122	102,4002	103,9875	104,2854	104,52 <sup>a</sup>
$\mu$ (D)	2,1476	2,1377	1,9649	1,9570	2,1119	2,1012	1,9099	1,8983	1,8546 $\pm$ 0,0004 <sup>b</sup>
$A_e$ (cm <sup>-1</sup> )	29,2144	29,0038	29,6041	29,6791	26,7651	26,1396	27,0796	27,2483	27,4097 <sup>a</sup>
$B_e$	14,7497	14,9149	14,8092	14,7896	14,6075	15,0067	14,6863	14,6202	14,5895 <sup>a</sup>
$C_e$	9,8013	9,8498	9,8712	9,8708	9,4500	9,5335	9,5221	9,5149	9,5310 <sup>a</sup>
$A_0$	29,7392	29,5904	30,2194	30,3081	26,9937	26,5296	27,4566	27,6392	27,87873 $\pm$ 0,00003 <sup>c</sup>
$B_0$	14,6697	14,8293	14,7278	14,7074	14,5565	14,9089	14,6157	14,5496	14,51152 $\pm$ 0,00003 <sup>c</sup>
$C_0$	9,5814	9,6317	9,6538	9,6539	9,2187	9,3014	9,2917	9,2848	9,28799 $\pm$ 0,00003 <sup>c</sup>
$A'_0$	29,7378	29,5889	30,2179	30,3066	26,9921	26,5278	27,4549	27,6375	27,88253 $\pm$ 0,00003 <sup>c</sup>
$B'_0$	14,6753	14,8351	14,7337	14,7133	14,5618	14,9145	14,6215	14,5555	14,51537 $\pm$ 0,00003 <sup>c</sup>
$C'_0$	9,5772	9,6274	9,6494	9,6495	9,2149	9,2977	9,2876	9,2806	9,28241 $\pm$ 0,00003 <sup>c</sup>

Tabela 2: Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo e os parâmetros geométricos da molécula de água. <sup>a</sup> [45]; <sup>b</sup> [18] e [27]; <sup>c</sup> [24]

	RHF				MP2				Experimental
	6-31G**	6-311G**	cc-pVQZ	cc-pV5Z	6-31G**	6-311G**	cc-pVQZ	cc-pV5Z	
$\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> )	4147,466	4142,118	4130,101	4130,557	3891,499	3903,606	3854,961	3848,836	3832,2 <sup>a</sup>
$\omega_2$	1769,656	1750,942	1750,596	1748,309	1682,313	1668,189	1643,074	1636,048	1648,5 <sup>a</sup>
$\omega_3$	4264,477	4237,387	4229,425	4230,962	4029,803	4011,087	3977,409	3974,234	3942,5 <sup>a</sup>
$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	3981,721	3979,584	3970,783	3970,732	3712,259	3724,273	3682,477	3676,030	3656,6 <sup>a</sup>
$\nu_2$	1716,703	1703,225	1695,128	1692,552	1632,045	1620,102	1589,726	1582,470	1594,6 <sup>a</sup>
$\nu_3$	4084,092	4063,411	4057,439	4058,428	3837,094	3824,897	3793,573	3789,750	3755,8 <sup>a</sup>
$\Delta_J$ (cm <sup>-1</sup> )	1,048E-03	1,111E-03	1,080E-03	1,078E-03	1,131E-03	1,262E-03	1,195E-03	1,186E-03	1,254E-03 ± 2E-06 <sup>b</sup>
$\Delta_{JK}$	-4,728E-03	-5,038E-03	-4,950E-03	-4,966E-03	-4,765E-03	-5,284E-03	-5,171E-03	-5,190E-03	-5,77E-03 ± 1E-05 <sup>b</sup>
$\Delta_K$	2,674E-02	2,675E-02	2,836E-02	2,863E-02	2,326E-02	2,225E-02	2,521E-02	2,585E-02	3,2465E-02 ± 6E-06 <sup>b</sup>
$\delta_J$	4,145E-04	4,439E-04	4,273E-04	4,261E-04	4,539E-04	5,170E-04	4,814E-04	4,768E-04	5,074E-04 ± 7E-07 <sup>b</sup>
$\delta_K$	4,355E-04	4,158E-04	4,651E-04	4,695E-04	3,018E-04	2,193E-04	3,117E-04	3,265E-04	1,37E-03 ± 1E-05 <sup>b</sup>

Tabela 3: Valores teóricos e experimentais para as constantes de distorção centrífuga quádruplas e as frequências harmônicas e fundamentais da molécula de água. <sup>a</sup> [72]; <sup>b</sup> [24]

De uma maneira geral, as bases de Dunning *quadruple-* e *quintuple-zeta* se saíram melhor na descrição do sistema do que as bases *double-* e *triple-zeta* de Pople. Como as bases de Dunning foram concebidas para serem utilizadas com métodos que contabilizem efeitos da energia de correlação, algumas estimativas exageradas obtidas com estes conjuntos com cálculo RHF podem estar associadas ao fato de este não ser o método ideal para empregá-las. No entanto, ao analisar os resultados obtidos com o MP2, estas bases se mostram mais eficientes em descrever o sistema, especialmente no que tange os valores de momento de dipolo  $\mu$ , das constantes rotacionais  $A_e$ ,  $A_0$  e  $A'_0$  e das frequências vibracionais  $\omega_r$  e  $\nu_r$ .

O aumento no número de funções que descrevem os orbitais de valência entre as bases cc-pVQZ e cc-pV5Z leva a uma pequena melhora geral nas constantes calculadas. No entanto, esta melhora não justifica o esforço computacional que o conjunto *quintuple-zeta* e



superiores requerem. Para sistemas maiores, como os aglomerados de água, nem mesmo a base *quadruple-zeta* apresenta um tempo computacional justificável para estes cálculos, o que motivou a utilização do cc-pVTZ nestes casos.

Comparando os resultados obtidos para o RHF e o MP2, fica clara a importância da correção para a energia de correlação dos elétrons na obtenção de valores mais acurados para as constantes, como esperado. Com a sofisticação do nível de cálculo empregado, é razoável assumir que o sistema calculado será mais bem descrito. Afim de avaliar a influência do método na determinação das constantes, foram realizados os cálculos dos parâmetros geométricos, das constantes rotacionais no equilíbrio, das frequências harmônicas e das constantes de distorção centrífuga quádruplas na base cc-pVQZ com dois funcionais da DFT, B2PLYP e B3LYP, e com CCSD(T) - considerado por muitos o *state-of-the-art* dos métodos de recuperação da correlação eletrônica [74] (**Tabela 4**).

	B2PLYP	B3LYP	CCSD(T)	Experimental
$r_e$ (OH) (Å)	0,9584	0,9606	0,9579	0,9572
$\theta_e$ (HOH) (deg)	104,6117	105,1155	104,1165	104,52
$\mu$ (D)	1,9009	1,8459	2,0143	1,8546 $\pm$ 0,0004 <sup>b</sup>
$A_e$ (cm <sup>-1</sup> )	27,4204	27,6113	27,1484	27,4097
$B_e$	14,5404	14,3777	14,6554	14,5895
$C_e$	9,5018	9,4545	9,5176	9,5310
$\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> )	3831,051	3804,254	3845,104	3832,2
$\omega_2$	1644,593	1629,361	1657,751	1648,5
$\omega_3$	3939,655	3906,043	3952,054	3942,5
$\Delta_J$ (cm <sup>-1</sup> )	1,160E-03	1,140E-03	1,177E-03	1,254E-03 $\pm$ 2E-06 <sup>b</sup>
$\Delta_{JK}$	-5,004E-03	-4,986E-03	-4,990E-03	-5,77E-03 $\pm$ 1E-05 <sup>b</sup>
$\Delta_K$	2,596E-02	2,688E-02	2,487E-02	3,2465E-02 $\pm$ 6E-06 <sup>b</sup>
$\delta_J$	4,632E-04	4,533E-04	4,717E-04	5,074E-04 $\pm$ 7E-07 <sup>b</sup>
$\delta_K$	3,737E-04	4,071E-04	3,494E-04	1,37E-03 $\pm$ 1E-05 <sup>b</sup>

Tabela 4: Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais e de distorção centrífuga quádrupla, o momento de dipolo, frequências harmônicas e parâmetros geométricos da molécula de água.

Como o CCSD(T) não possui segundas derivadas analíticas, cálculos que envolvam as constantes de força cúbicas não podem ser realizados com este método utilizando o programa Gaussian. Para esta finalidade, seria necessário utilizar outro programa especializado em cálculos de *Coupled Cluster*, como o CFOUR [81]. Por este motivo, só foram exploradas as constantes dependentes do campo de força harmônico na **Tabela 4**.

Comparando entre os dois funcionais utilizados, o B2PLYP se mostrou mais adequado para descrever o sistema do que o B3LYP, com exceção do momento de dipolo elétrico, no qual o erro relativo obtido pelo B2PLYP excede o B3LYP em cinco vezes. No entanto, como um maior enfoque é dado às frequências rotacionais em comparação com as intensidades das transições no presente trabalho, a escolha pelo funcional B2PLYP é mais adequada.

Com relação ao CCSD(T), não foram observadas melhoras satisfatórias a ponto de justificar o seu uso para as tarefas de otimização de geometria e obtenção do campo de força harmônico. Por se tratar de um método menos custoso e, segundo o observado, similarmente eficaz na descrição do sistema, o funcional B2PLYP foi escolhido para a determinação das constantes das demais moléculas estudadas. Na **Tabela 5** estão listadas as constantes dependentes do campo de força cúbico para a água utilizando o funcional B2PLYP na base cc-pVQZ.

As constantes rotacionais estão em ótimo acordo com os valores experimentais, apresentando erros relativos de menos de 1%. Um erro pequeno para estas constantes é de extrema importância para a determinação das frequências rotacionais do sistema, uma vez que elas contribuem para os níveis de energia em ordem zero. As frequências vibracionais fundamentais  $\nu_r$  e harmônicas  $\omega_r$ , neste nível de cálculo apresentaram um erro pequeno com relação aos valores experimentais, não ultrapassando 5 cm<sup>-1</sup> de discrepância, o que indica que os campos de força quadrático, cúbico e quádruplo são bem descritos pelo método escolhido.

As constantes de distorção centrífuga apresentam erros maiores em relação aos valores experimentais, o que em parte pode estar associado à maior dificuldade de determinação experimental das mesmas [58]. Mais importante, como a água possui efeitos de

distorção centrífuga mais pronunciados [86], a utilização de uma abordagem perturbativa para este sistema apresenta alguns problemas que podem se refletir nestas constantes. Os erros relativos para  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$  e  $\delta_{JK}$  se mantiveram entre 7% e 20%, dentro da faixa obtida por Alessandrini *et al.* para tiocumulenos (C<sub>n</sub>S) [2] e ligeiramente menores do que o erro obtido por Puzzarini *et al.* para a água deuterada [75].

	B2PLYP	Experimental <sup>a</sup>		B2PLYP	Experimental		B2PLYP	Experimental
$\alpha_1^A$ (cm <sup>-1</sup> )	0,6832	0,75 ± 0,01	A'₀	27,8374	27,88253 ± 0,00003 <sup>c</sup>	$\Delta_1$ (cm <sup>-1</sup> )	-169,980	-175,6 <sup>b</sup>
$\alpha_2^A$	-2,6791	-2,94 ± 0,01	B'₀	14,4665	14,51537 ± 0,00003 <sup>c</sup>	$\Delta_2$	-52,688	-53,9 <sup>b</sup>
$\alpha_3^A$	1,1586	1,25 ± 0,01	C'₀	9,2673	9,28241 ± 0,00003 <sup>c</sup>	$\Delta_3$	-182,758	-186,7 <sup>b</sup>
$\alpha_1^B$	0,2171	0,24 ± 0,01	$\chi_{11}$ (cm <sup>-1</sup> )	-41,425	-42,6 <sup>b</sup>	H <sub>J</sub> (cm <sup>-1</sup> )	4,600E-07	5,2E-07 ± 1E-08 <sup>c</sup>
$\alpha_2^B$	-0,1523	-0,16 ± 0,01	$\chi_{12}$	-14,559	-15,9 <sup>b</sup>	H <sub>JK</sub>	-5,440E-06	-1,4E-06 ± 4E-07 <sup>c</sup>
$\alpha_3^B$	0,0946	0,08 ± 0,01	$\chi_{13}$	-159,698	-165,8 <sup>b</sup>	H <sub>KJ</sub>	3,205E-07	-1,70E-05 ± 7E-07 <sup>c</sup>
			$\chi_{22}$	-18,133	-16,8 <sup>b</sup>	H <sub>K</sub>	6,732E-05	1,245E-04 ± 5E-07 <sup>c</sup>
$\alpha_1^C$	0,1751	0,20 ± 0,01	$\chi_{23}$	-18,286	-20,3 <sup>b</sup>	h <sub>J</sub>	1,999E-07	2,60E-07 ± 6E-09 <sup>c</sup>
$\alpha_2^C$	0,1451	0,14 ± 0,01	$\chi_{33}$	-46,883	-47,6 <sup>b</sup>	h <sub>JK</sub>	-2,510E-09	-8,4E-07 ± 7E-08 <sup>c</sup>
$\alpha_3^C$	0,1405	0,14 ± 0,01				h <sub>K</sub>	2,536E-08	3,6E-05 ± 2E-06 <sup>c</sup>
			$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	3661,071	3656,6			
A₀	27,8390	27,87873 ± 0,00003 <sup>c</sup>	$\nu_2$	1591,905	1594,6	$\sigma$	6,1125	6,10891 ± 0,00003 <sup>c</sup>
B₀	14,4607	14,51152 ± 0,00003 <sup>c</sup>	$\nu_3$	3756,897	3755,8			
C₀	9,2715	9,28799 ± 0,00003 <sup>c</sup>						

Tabela 5: Valores teóricos e experimentais para as constantes dependentes do campo de força cúbico para a molécula de água. <sup>a</sup> [45]; <sup>b</sup> [72]; <sup>c</sup> [24]

A constante  $\delta_K$ , no entanto, apresentou um erro anormalmente alto, de 72%, podendo estar associado à grande sensibilidade desta constante ao nível de cálculo utilizado, o que pode ser averiguado nas **Tabelas 3 e 4**. Além disso, como discutido por Clabo *et al.* [17], os parâmetros experimentais não são consistentes entre si. A partir das constantes  $\Delta_J$ ,  $\Delta_{JK}$ ,  $\Delta_K$ ,  $\delta_J$  e  $\delta_{JK}$  determinadas experimentalmente e da formulação teórica da constante  $\delta_K$ , Clabo *et al.* obtiveram um valor para  $\delta_K$  diferente do medido em laboratório ( $\delta_K = 334 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ). Comparando a constante  $\delta_K$  semi-empírica apresentada em [17] com o valor calculado no presente trabalho, o erro relativo obtido passa a ser de 12%, consistente com as discrepâncias encontradas para as outras constantes. Isto pode significar que o parâmetro fenomenológico  $\delta_K$  observado experimentalmente não corresponde à formulação teórica discutida em (3.13).

As constantes de distorção centrífuga sêxtuplas, por sua vez, apresentam erros relativos que variam de 11% a até 288%. Como se tratam de parâmetros muito sensíveis, a influência das flutuações nos campos de força quadráticos e cúbicos se torna extremamente relevante, sendo uma tarefa difícil obter valores consistentes e concordantes com os experimentais através de cálculos *ab initio*. Além disso, há também a possibilidade da formulação teórica não abranger todos os termos relevantes para a determinação computacional destas constantes, como observado no caso de  $\delta_k$ .

#### 4.1.2: H<sub>2</sub>CO

Nas **Tabelas 6 e 7** estão listados os parâmetros geométricos, o momento de dipolo e algumas constantes discutidas em 3.1. para o formaldeído, obtidos com o funcional de densidade B2PLYP na base cc-pVQZ:

	B2PLYP	Experimental		B2PLYP	Experimental <sup>d</sup>
$r_e$ (CO) (Å)	1,2026	1,203 <sup>a</sup>	$\omega_1$ (cm <sup>-1</sup> )	2988,464	2997,0 ± 0,4
$r_e$ (CH)	1,1020	1,099 <sup>a</sup>	$\omega_2$	2926,057	2977,9 ± 0,3
$\theta_e$ (HCH) (deg)	116,1235	116,5 <sup>a</sup>	$\omega_3$	1792,109	1778,3 ± 0,2
			$\omega_4$	1543,397	1528,9 ± 0,5
$\mu$ (D)	2,3532	2,34 ± 0,01 <sup>b</sup>	$\omega_5$	1275,056	1298,9 ± 0,3
			$\omega_6$	1207,501	1191,0 ± 0,1
$A_e$ (cm <sup>-1</sup> )	9,5629	9,579 ± 0,002 <sup>a</sup>			
$B_e$	1,3019	1,303 ± 0,002 <sup>a</sup>	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	2842,878	2843,33
$C_e$	1,1459	1,146 ± 0,002 <sup>a</sup>	$\nu_2$	2770,628	2782,46
			$\nu_3$	1762,110	1746,01
$A'_0$	9,4579	9,405519 ± 0,000003 <sup>c</sup>	$\nu_4$	1510,261	1500,18
$B'_0$	1,2969	1,2954104 ± 0,0000003 <sup>c</sup>	$\nu_5$	1253,186	1249,09
$C'_0$	1,1360	1,1343091 ± 0,0000003 <sup>c</sup>	$\nu_6$	1189,215	1167,26

Tabela 6: Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo, os parâmetros geométricos e as frequências harmônicas e fundamentais do formaldeído. <sup>a</sup> [96]; <sup>b</sup> [52]; <sup>c</sup> [47]; <sup>d</sup> [78]

	B2PLYP	Experimental		B2PLYP	Experimental <sup>b</sup>
$\Delta_1$ (cm <sup>-1</sup> )	-145,586	-153,71 <sup>a</sup>	$H_J$ (cm <sup>-1</sup> )	2,901E-12	-
$\Delta_2$	-155,429	-195,45 <sup>a</sup>	$H_{JK}$	8,593E-10	-
$\Delta_3$	-29,999	-32,25 <sup>a</sup>	$H_{KJ}$	4,738E-10	-
$\Delta_4$	-33,136	-28,77 <sup>a</sup>	$H_K$	1,270E-07	-
$\Delta_5$	-21,870	-49,82 <sup>a</sup>	$h_J$	1,376E-12	-
$\Delta_6$	-18,286	-23,76 <sup>a</sup>	$h_{JK}$	4,606E-10	-2E-12
			$h_K$	4,009E-08	5,3500E-08
$\Delta_J$ (cm <sup>-1</sup> )	2,462E-06	2,518E-06 <sup>b</sup>			
$\Delta_{JK}$	4,280E-05	4,315E-05 <sup>b</sup>	$\sigma$	106,9058	101,6833410 ± 0,0000003
$\Delta_K$	6,286E-04	6,664E-04 <sup>b</sup>			
$\delta_J$	3,274E-07	3,48E-07 <sup>b</sup>			
$\delta_K$	3,051E-05	3,452E-05 <sup>b</sup>			

Tabela 7: Valores teóricos e experimentais para as constantes de distorção centrífuga, as diferenças  $\Delta_i$  e o parâmetro de assimetria do formaldeído. <sup>a</sup> [78]; <sup>b</sup> [47]

Os parâmetros geométricos, as constantes rotacionais e o momento de dipolo elétrico apresentados na **Tabela 6** estão em ótimo acordo com os valores experimentais, apresentando erros relativos menores do que 1%. Como o formaldeído é uma molécula mais rígida, as interações rotacionais-vibracionais perturbam pouco a sua conformação. Além disso, as frequências vibracionais harmônicas apresentam um erro relativo médio de aproximadamente 1%, enquanto que para as frequências anarmônicas os erros se mantêm em geral abaixo do 1%. Isto indica que os campos de força harmônicos, cúbicos e quádruplos estão sendo bem descritos para este sistema. De uma forma geral, no entanto, os efeitos de anarmonicidade estão sendo ligeiramente subestimados pelo cálculo teórico, especialmente para  $\nu_5$ , que apresenta o maior erro relativo (56%) para  $\Delta_5$ .

Apesar de todas as constantes quádruplas estarem sistematicamente subestimadas teoricamente (**Tabela 7**), elas apresentam valores satisfatoriamente próximos dos experimentais, sendo a maior discrepância apresentada por  $\delta_K$ , com um erro relativo de 11%. Isto leva a crer que, de fato, o campo de força harmônico está sendo bem descrito por este método.

O parâmetro de assimetria  $\sigma$  apresenta um valor relativamente alto para o formaldeído, devido à quase-degenerescência acidental de B e C (A.3). Caso este parâmetro seja demasiadamente alto, isto é, caso o sistema configure um rotor quase-simétrico, o Hamiltoniano reduzido do tipo A de Watson (3.2) não mais pode ser empregado, sendo necessário utilizar o Hamiltoniano S de Watson (3.3) [93]. O limite para a utilização de cada tipo de Hamiltoniano reduzido, contudo, depende intrinsecamente dos parâmetros envolvidos nas transformações unitárias que resultam na redução do mesmo como o  $S_{111}$  (3.18) - e não necessariamente pode ser estipulado a partir de  $\sigma$ . O ótimo acordo das constantes de distorção centrífuga quádruplas obtidas através do Hamiltoniano A de Watson indica que este sistema ainda é bem descrito por este Hamiltoniano.

As constantes sêxtuplas apresentam uma maior dificuldade de determinação experimental, o que prejudica a comparação entre os valores experimentais e teóricos destes parâmetros. Na **Tabela 7**, pode-se constatar que  $h_K$  apresenta uma ordem de grandeza teórica

em concordância com a experimental, com um erro relativo de 25%. O erro para  $h_{JK}$ , no entanto, é bem mais pronunciado. Ainda assim, a inversão de sinais para o caso de  $h_{JK}$  não deve causar espanto, uma vez que o valor absoluto extremamente pequeno destas constantes e o caráter minucioso da correção tornam este tipo de discrepância esperada.

#### 4.1.3. (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

Na **Tabela 8** estão listadas as constantes rotacionais, as frequências fundamentais e o momento de dipolo para o dímero de água, obtidos computacionalmente utilizando o funcional B2PLYP com correção de dispersão D2 na base aug-cc-pVTZ. Além disso, também estão listados os parâmetros  $\bar{B}$  e  $\delta$ , descritos por:

$$\bar{B} = \frac{B + C}{2} \quad (4.1) \qquad \delta = B - C \quad (4.2)$$

Observando os valores calculados para as constantes rotacionais B e C com as diferentes correções, nota-se que ocorre um fenômeno interessante de inversão. Por se tratar de uma molécula fracamente ligada, e por isto extremamente sujeita aos efeitos vibracionais anarmônicos e de distorção centrífuga, não causa estranheza que, conforme adicionam-se às suas expressões tais ajustes, haja uma grande variação nas constantes rotacionais. Somando a isto, o dímero de água se comporta como um rotor quase-simétrico, apresentando constantes rotacionais B e C acidentalmente quase-degeneradas. Desta forma, por serem próximas e altamente influenciadas pelas correções, é compreensível que seja observada esta inversão das constantes.

	B2PLYP	Experimental		B2PLYP	Experimental
$\mu(D)$	2,465	2,6 <sup>a</sup>	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	3731,719	3745 <sup>c</sup>
			$\nu_2$	3714,501	3730 <sup>c</sup>
$A_e$ (MHz)	213662,840	-	$\nu_3$	3634,638	3600 <sup>c</sup>
$B_e$	6530,838	-	$\nu_4$	3558,123	3530 <sup>c</sup>
$C_e$	6529,735	-	$\nu_5$	1598,881	1619 <sup>c</sup>
			$\nu_6$	1588,803	1601 <sup>c</sup>
$A_0$	232436,198	-	$\nu_7$	525,048	-
$B_0$	6263,104	-	$\nu_8$	327,411	-
$C_0$	6283,939	-	$\nu_9$	140,631	-
			$\nu_{10}$	110,703	-
$A'_0$	232436,199	$227580,4 \pm 0,5$ <sup>b</sup>	$\nu_{11}$	128,257	-
$B'_0$	6054,162	-	$\nu_{12}$	96,062	-
$C'_0$	6492,880	-			
			$\bar{B}$ (MHz)	6273,521	$6163,8 \pm 0,5$ <sup>b</sup>
			$\delta$	438,710	$26,7 \pm 0,9$ <sup>b</sup>

Tabela 8: Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo e as frequências fundamentais do (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, obtidos com o funcional B2PLYP. <sup>a</sup> [28]; <sup>b</sup> [101]; <sup>c</sup> [16]

Ainda sobre as constantes rotacionais, os valores calculados para  $\bar{B}$  e  $A$  utilizando  $A'_0$ ,  $B'_0$  e  $C'_0$  estão em um bom acordo com os obtidos experimentalmente por Zwart *et al.* [101], apresentando erros relativos de, respectivamente, 1,8% e 5,2%. No entanto, o valor obtido para  $\delta$  utilizando estas mesmas constantes está muito distante do experimental. Isto pode ser consequência do funcional utilizado, e quão bem ele descreve esse tipo de sistema. Segundo Grimme *et al.* [40], para sistemas que envolvem ligações de hidrogênio, o funcional incluindo correção de dispersão B97D é mais bem sucedido na descrição do que o funcional mais geral B2PLYPD. Na **Tabela 9** estão apresentadas as constantes rotacionais, o momento de dipolo e as frequências fundamentais obtidas utilizando este funcional de Grimme.



	B97D	Experimental		B97D	Experimental
$\mu(D)$	2,0656824	2,6 <sup>a</sup>	$\nu_1$ (cm <sup>-1</sup> )	3643,733	3745 <sup>c</sup>
			$\nu_2$	3592,017	3730 <sup>c</sup>
$A_e$ (MHz)	204579,202	-	$\nu_3$	3551,238	3600 <sup>c</sup>
$B_e$	6390,732	-	$\nu_4$	3494,765	3530 <sup>c</sup>
$C_e$	6381,610	-	$\nu_5$	1575,150	1619 <sup>c</sup>
			$\nu_6$	1570,236	1601 <sup>c</sup>
$A_0$	219522,534	-	$\nu_7$	436,181	-
$B_0$	5931,988	-	$\nu_8$	315,244	-
$C_0$	5943,563	-	$\nu_9$	302,293	-
			$\nu_{10}$	274,862	-
$A'_0$	219522,534	227580,4 ± 0,5 <sup>b</sup>	$\nu_{11}$	245,535	-
$B'_0$	5912,237	-	$\nu_{12}$	134,011	-
$C'_0$	5963,313	-			
			$\bar{B}$ (MHz)	5912,275	6163,8 ± 0,5 <sup>b</sup>
			$\delta$	51,076	26,7 ± 0,9 <sup>b</sup>

Tabela 9: Valores teóricos e experimentais para as constantes rotacionais, o momento de dipolo e as frequências fundamentais do (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, obtidos com o funcional B97D.

Os valores das constantes obtidas para o funcional B97D, de uma maneira geral, apresentam um erro relativo ligeiramente superior - da ordem de 2% a mais - aos calculados para o B2PLYPD. No entanto, o parâmetro  $\delta$  calculado a partir das constantes rotacionais corrigidas para a distorção centrífuga se aproximou consideravelmente do valor experimental, o que confirma a superioridade deste funcional na descrição de sistemas que envolvam a água. Além disso, novamente é observado o fenômeno de inversão das constantes rotacionais conforme vão sendo adicionadas as correções, de acordo com o observado para o B2PLYPD.

Ainda assim, analisando os valores calculados para as frequências fundamentais para ambos os funcionais, observa-se que suas concordâncias com as frequências experimentais são universalmente bastante satisfatórias, com erros relativos médios da ordem de 2%. Isto indica que ambos os funcionais são capazes de descrever razoavelmente bem os campos de força harmônico, cúbico e quádruplo do sistema.

Na **Tabela 10** estão listadas  $\omega_r$  e  $\Delta_r$  calculadas para ambos os funcionais. De fato, observa-se que os efeitos da anarmonicidade são bastante influentes nas frequências vibracionais do dímero, com muitos modos apresentando  $\Delta_r$  superior a  $100 \text{ cm}^{-1}$  tanto para o B2PLYPD quanto para o B97D.

B2PLYP				B97D			
$\omega_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3913,452	$\Delta_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	181,733	$\omega_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3823,228	$\Delta_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	-179,495
$\omega_2$	3892,371	$\Delta_2$	177,870	$\omega_2$	3797,921	$\Delta_2$	-205,904
$\omega_3$	3804,864	$\Delta_3$	170,226	$\omega_3$	3715,377	$\Delta_3$	-164,139
$\omega_4$	3690,914	$\Delta_4$	132,791	$\omega_4$	3569,006	$\Delta_4$	-74,241
$\omega_5$	1653,918	$\Delta_5$	55,037	$\omega_5$	1626,805	$\Delta_5$	-51,655
$\omega_6$	1634,259	$\Delta_6$	45,456	$\omega_6$	1611,954	$\Delta_6$	-41,718
$\omega_7$	640,948	$\Delta_7$	115,9	$\omega_7$	621,557	$\Delta_7$	-185,376
$\omega_8$	374,931	$\Delta_8$	47,52	$\omega_8$	382,717	$\Delta_8$	-67,473
$\omega_9$	193,736	$\Delta_9$	53,105	$\omega_9$	180,235	$\Delta_9$	122,058
$\omega_{10}$	155,563	$\Delta_{10}$	44,86	$\omega_{10}$	145,405	$\Delta_{10}$	129,457
$\omega_{11}$	145,126	$\Delta_{11}$	16,869	$\omega_{11}$	141,645	$\Delta_{11}$	103,890
$\omega_{12}$	128,930	$\Delta_{12}$	32,868	$\omega_{12}$	126,618	$\Delta_{12}$	7,393

Tabela 10: Valores calculados com os funcionais B2PLYP e B97D das frequências harmônicas e das diferenças  $\Delta_r$  para o  $(\text{H}_2\text{O})_2$ .

As constantes de distorção centrífuga quádruplas e sêxtuplas calculadas nos dois funcionais para ambos os Hamiltonianos reduzidos A e S de Watson, assim como o parâmetro  $\sigma$  de assimetria, estão listados na **Tabela 11**. Como já mencionado, o dímero de água configura um caso especial de rotor quase-simétrico, de forma que o Hamiltoniano A de Watson não necessariamente será adequado para descrever o seu sistema. Segundo o próprio autor, o Hamiltoniano assimétrico não mais serve para descrever os níveis energéticos de um rotor quando a diferença entre duas das constantes rotacionais for da mesma ordem de grandeza das constantes de distorção centrífuga [89]. Como, para esta molécula, algumas das constantes quádruplas e até mesmo sêxtuplas apresentam ordem de grandeza superior a  $10^1$  MHz para ambos os funcionais, evidentemente a simulação das suas frequências rotacionais deve ser realizada utilizando o Hamiltoniano do tipo S (3.3). Isto já era esperado, levando em

consideração os valores exacerbados de  $\sigma$  e o fenômeno de inversão das constantes rotacionais.

B2PLYP				B97D				Experimental (S) <sup>a</sup>
$\Delta_J$ (MHz)	3,879E-02	$D_J$ (MHz)	3,893E-02	$\Delta_J$ (MHz)	5,157E-02	$D_J$ (MHz)	5,169E-02	4,83E-02 $\pm$ 2E-04
$\Delta_{JK}$	1,581E+00	$D_{JK}$	1,581E+00	$\Delta_{JK}$	1,527E+00	$D_{JK}$	1,526E+00	5,9E+00 $\pm$ 9E-01
$\Delta_K$	5,024E+01	$D_K$	5,024E+01	$\Delta_K$	2,257E+01	$D_K$	2,257E+01	-
$\delta_J$	6,181E-05	$d_1$	-6,181E-05	$\delta_J$	8,018E-05	$d_1$	-8,018E-05	-
$\delta_K$	-1,051E+02	$d_2$	7,005E-05	$\delta_K$	-1,037E+01	$d_2$	5,967E-05	-
$H_J$ (MHz)	-5,495E-07	$H_J$ (MHz)	-5,458E-01	$H_J$ (MHz)	-1,553E-06	$H_J$ (MHz)	-1,549E-06	-
$H_{JK}$	1,587E-03	$H_{JK}$	2,769E+01	$H_{JK}$	1,712E-04	$H_{JK}$	-1,016E-04	-
$H_{KJ}$	-2,779E-02	$H_{KJ}$	-2,260E+04	$H_{KJ}$	-4,404E-03	$H_{KJ}$	-3,495E-03	-
$H_K$	1,905E-01	$H_K$	1,868E+05	$H_K$	1,346E-02	$H_K$	1,283E-02	-
$h_J$	2,359E-09	$h_1$	2,099E-03	$h_J$	-7,286E-09	$h_1$	-7,678E-09	-
$h_{JK}$	1,997E-02	$h_2$	-1,850E-03	$h_{JK}$	-1,155E-04	$h_2$	-2,303E-09	-
$h_K$	-1,964E+04	$h_3$	2,597E-04	$h_K$	-1,569E+01	$h_3$	3,924E-10	-
$\sigma$	375270,956			$\sigma$	43458,228			

Tabela 11: Valores calculados e experimentais das constantes de distorção centrífuga nos Hamiltonianos A e S de Watson para o (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. <sup>a</sup> [101]

A comparação dos valores calculados para a constante quádrupla  $D_J$  de distorção centrífuga do Hamiltoniano *Watsoniano* simétrico com o determinado experimentalmente evidencia a superioridade do funcional B97D em descrever os efeitos da distorção centrífuga para sistemas sujeitos a ligações de hidrogênio, uma vez que o erro relativo obtido para esta constante com o funcional B2PLYP foi da ordem de 20%, enquanto que para o funcional de Grimme foi de apenas 7%. Contudo, ao analisar os resultados para a constante  $D_{JK}$ , ambos os funcionais apresentam erros relativos ainda demasiadamente largos. De qualquer forma, levando em consideração que a determinação experimental destas constantes ainda é uma tarefa complexa, e que as frequências rotacionais dependem das mesmas apenas em um nível perturbativo - sendo a maior parte dos valores calculados proveniente dos termos que

envolvem as constantes rotacionais - os espectros simulados e abordados em 4.2. ainda contêm informações valiosas na detecção desta espécie no espaço.

#### 4.3.4. $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$

A discussão para o dímero protonado da água é semelhante à já realizada para o dímero neutro. No entanto, a ausência de medidas experimentais dos parâmetros discutidos para esta molécula torna a avaliação do modelo apenas especulativa, baseada no que pode ser observado em 4.3.3. Nas **Tabelas 12, 13 e 14** estão listadas as constantes calculadas para o dímero protonado da água, obtidas com o funcional de densidade B2PLYP com correção de dispersão na base aug-cc-pVTZ.

	B2PLYP		B2PLYP	Experimental <sup>a</sup>
$\mu(\text{D})$	1,328	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	3646,589	3684
		$\nu_2$	3644,711	3684
$A_e (\text{MHz})$	178201,518	$\nu_3$	3572,441	3609
$B_e$	8642,679	$\nu_4$	3564,719	3609
$C_e$	8608,427	$\nu_5$	1817,788	-
		$\nu_6$	1322,705	-
$A_0$	185603,874	$\nu_7$	1386,904	-
$B_0$	8332,415	$\nu_8$	1262,638	-
$C_0$	8269,214	$\nu_9$	1319,084	1317
		$\nu_{10}$	121,975	-
$A'_0$	185603,871	$\nu_{11}$	473,096	-
$B'_0$	8344,664	$\nu_{12}$	270,406	-
$C'_0$	8256,968	$\nu_{13}$	253,255	-
		$\nu_{14}$	274,258	-
		$\nu_{15}$	94,464	-

Tabela 12: Valores teóricos e experimentais das constantes rotacionais, do momento de dipolo e das frequências fundamentais para o  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ . <sup>a</sup> [16]

	B2PLYP		B2PLYP		B2PLYP		B2PLYP
$\omega_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3824,786	$\omega_9$	859,286	$\Delta_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	178,197	$\Delta_9$	-459,798
$\omega_2$	3824,324	$\omega_{10}$	611,526	$\Delta_2$	179,613	$\Delta_{10}$	489,551
$\omega_3$	3736,498	$\omega_{11}$	513,624	$\Delta_3$	164,057	$\Delta_{11}$	40,528
$\omega_4$	3728,218	$\omega_{12}$	506,652	$\Delta_4$	163,499	$\Delta_{12}$	236,246
$\omega_5$	1752,317	$\omega_{13}$	436,728	$\Delta_5$	-65,471	$\Delta_{13}$	183,473
$\omega_6$	1691,948	$\omega_{14}$	325,803	$\Delta_6$	369,243	$\Delta_{14}$	51,545
$\omega_7$	1525,864	$\omega_{15}$	174,565	$\Delta_7$	138,960	$\Delta_{15}$	80,101
$\omega_8$	1459,629			$\Delta_8$	196,991		

Tabela 13: Valores calculados das frequências harmônicas e das diferenças  $\Delta_r$  para o  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ .

	B2PLYP		B2PLYP
$\Delta_J$ (MHz)	8,1645E-03	$D_J$ (MHz)	7,8556E-03
$\Delta_{JK}$	2,5198E-01	$D_{JK}$	2,5384E-01
$\Delta_K$	1,0789E+01	$D_K$	1,0788E+01
$\delta_J$	1,8672E-05	$d_1$	-1,8672E-05
$\delta_K$	6,1173E+00	$d_2$	-1,5445E+05
$H_J$ (MHz)	-1,9960E-09	$H_J$ (MHz)	-2,9606E-10
$H_{JK}$	3,4591E-05	$H_{JK}$	-3,6972E-06
$H_{KJ}$	-2,8898E-04	$H_{KJ}$	-1,6138E-04
$H_K$	-1,4094E-02	$H_K$	-1,4183E-02
$h_J$	1,6009E-09	$h_1$	1,3593E-09
$h_{JK}$	-3,7872E-05	$h_2$	-8,4999E-10
$h_K$	-1,9316E+00	$h_3$	2,4161E-10
$\sigma$	9901,675		

Tabela 14: Valores calculados das constantes de distorção centrífuga em ambos os Hamiltonianos A e S de Watson e do parâmetro de assimetria para o  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$ .

Apesar de o dímero protonado também apresentar constantes rotacionais acidentalmente degeneradas, configurando mais uma situação de rotor quase-simétrico, neste caso não é observado o fenômeno de inversão das constantes B e C. Uma explicação razoável

está relacionada à carga positiva, que fortalece ligeiramente a ligação intramolecular, amenizando o caráter altamente frouxo desta molécula e com isso suavizando os efeitos de acoplamento roto-vibracional e distorção centrífuga nas constantes rotacionais. Ainda assim, a diferença entre as constantes B e C - seja considerando os efeitos de distorção centrífuga ou não - ainda é bem pequena, da mesma ordem de grandeza que as constantes quádruplas  $\Delta_K$  e  $\Delta_{JK}$ . Logo, este também configura um caso especial onde se deve utilizar o Hamiltoniano S de Watson para a determinação dos níveis rotacionais.

Por fim, as frequências fundamentais calculadas estão novamente em ótimo acordo com as medidas experimentalmente, com um erro relativo de 1% no geral, indicando que a descrição dos campos de força é satisfatória neste nível de cálculo. Além disso, os efeitos da anarmonicidade nesta molécula aparentam ser extremamente relevantes, especialmente para os modos de vibração de menor número de onda, os quais apresentam valores de  $\Delta_r$ , surpreendentemente altos - da ordem de 480  $\text{cm}^{-1}$ !

## 4.2. Simulação dos Espectros

As constantes obtidas computacionalmente e reportadas em 4.1. foram utilizadas para simular os espectros rotacionais a 300 K das moléculas de interesse através do algoritmo de Pickett [70] de diagonalização e resolução da equação secular (1.17) utilizando os Hamiltonianos reduzidos de Watson (3.2) e (3.3). Para o caso da água e do formaldeído, os espectros experimentais utilizados para comparação foram retirados do banco de dados do *Jet Propulsion Laboratory* (JPL) da NASA<sup>4</sup>.

### 4.2.1. H<sub>2</sub>CO

O espectro rotacional simulado do formaldeído, obtido a partir das constantes reportadas em 4.1.2., pode ser analisado na **Figura 8**, em vermelho. Comparativamente, o espectro experimental retirado do JPL está representado na cor azul:

---

<sup>4</sup> <https://spec.jpl.nasa.gov/ftp/pub/catalog/catdir.html> Acessado em 10/07/2019.

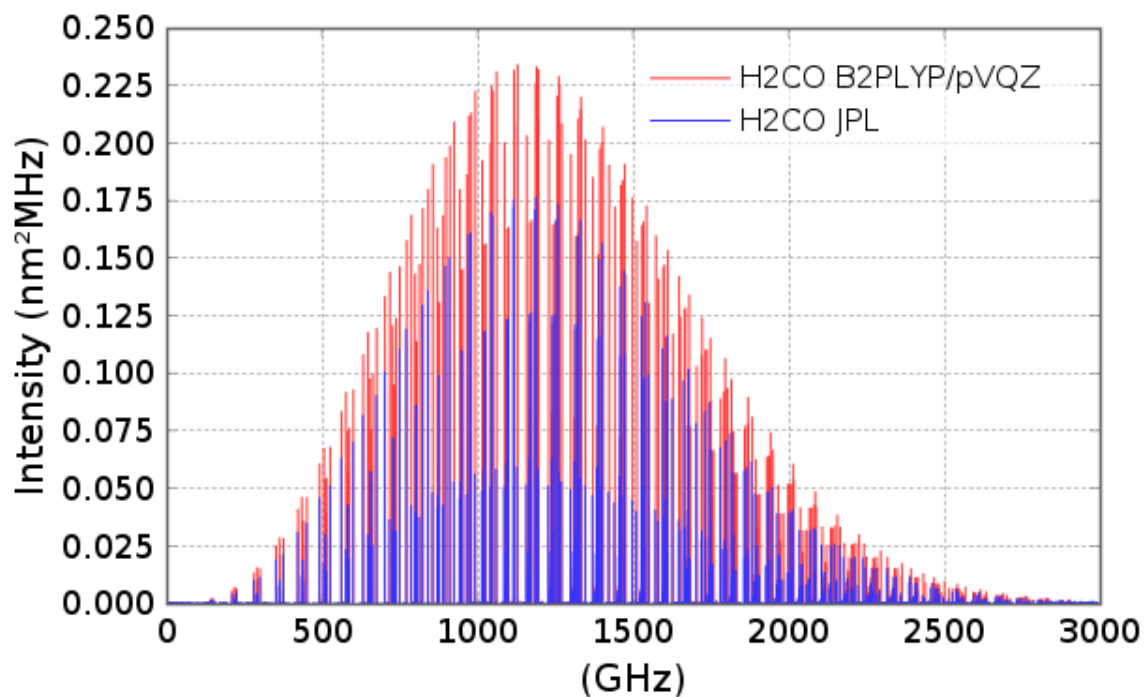


Figura 8: Espectros rotacionais do H<sub>2</sub>CO simulado (vermelho) e experimental (azul) a 300 K.

Na **Figura 9**, uma aproximação do intervalo de frequência entre 400 e 480 GHz permite uma melhor avaliação do deslocamento entre as linhas de cada espectro:

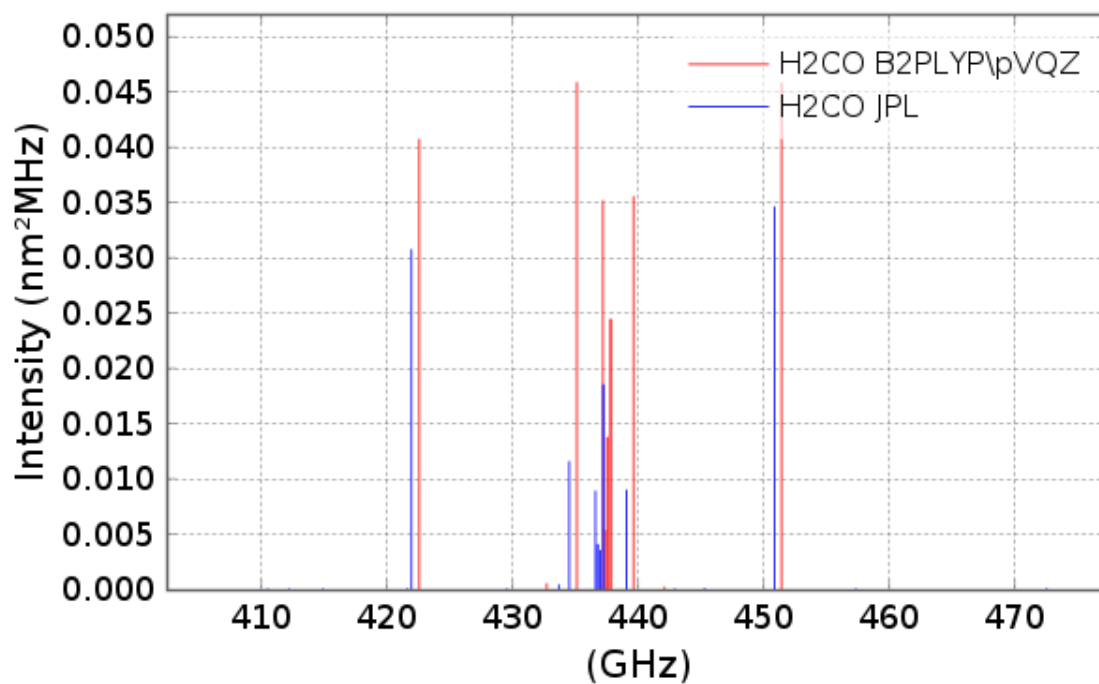


Figura 9: Aproximação no intervalo de frequências entre 400 e 480 GHz da Figura 8.

O deslocamento médio entre as linhas do espectro experimental e as do espectro simulado do  $\text{H}_2\text{CO}$  foi de aproximadamente 0,5 GHz, um valor extremamente satisfatório para o nível de cálculo que foi empregado. Mais uma vez, isto se mostra um indicativo do bom comportamento desta molécula em relação ao tratamento teórico, sendo um reflexo da grande acurácia das constantes calculadas. Mais importante, este resultado comprova que o modelo utilizado é adequado para este sistema, isto é, pode descrevê-lo corretamente dentro das limitações do nível de cálculo.

Ainda assim, fica claro que existe um problema em relação às intensidades das linhas, o que pode estar relacionais ao momento de dipolo elétrico, à função de partição da molécula [85] ou até mesmo ao algoritmo do *Software* VMS-ROT. Levando em consideração que o momento de dipolo calculado para esta molécula apresentou um erro relativo de apenas 0,95%, é mais provável que o erro esteja relacionado às duas últimas opções citadas.

#### 4.2.2. $\text{H}_2\text{O}$

Os espectros simulado e experimental da molécula de água a 300 K podem ser analisados na **Figura 10**:

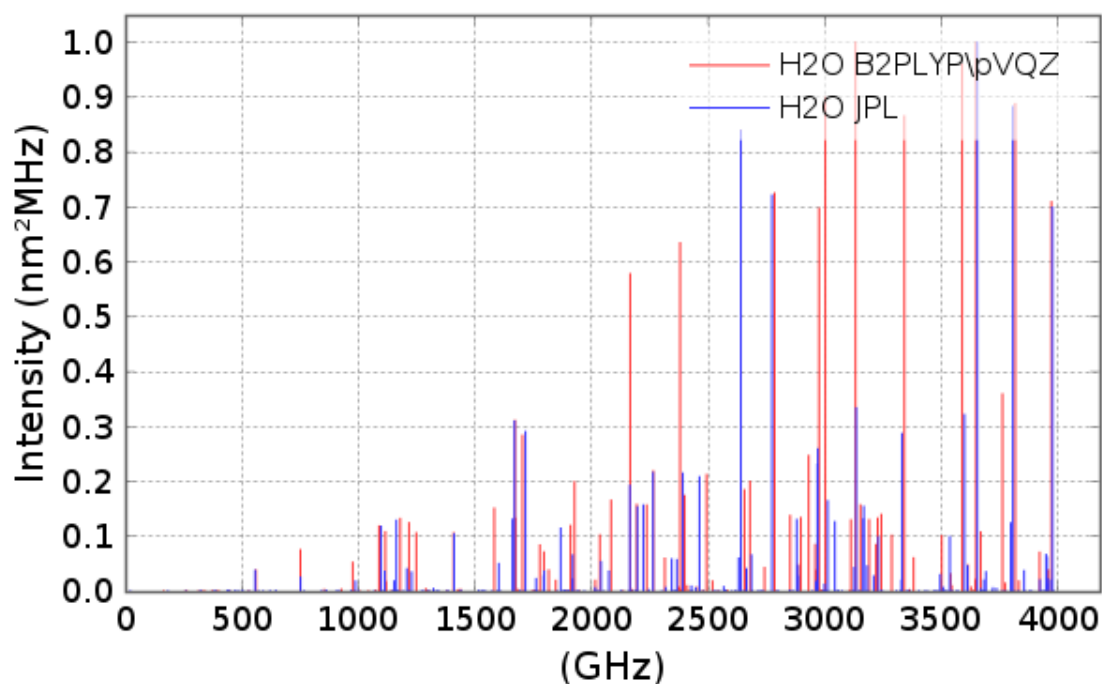


Figura 10: Espectros rotacionais do  $\text{H}_2\text{O}$  simulado (vermelho) e experimental (azul) a 300 K.



Como é possível perceber, o resultado para esta molécula não foi tão satisfatório quanto para o  $\text{H}_2\text{CO}$ . De uma forma geral, o erro entre as frequências calculadas e as experimentais corresponde a aproximadamente 6 GHz, com o agravante que o número de linhas e o deslocamento das mesmas entre o espectro simulado e o experimental não são condizentes - apesar do erro relativamente pequeno encontrado para as constantes calculadas. Somada à questão da intensidade já observada no caso do formaldeído, a molécula de água aparenta ser afetada por algum fator adicional, o que causa esta divergência no padrão das linhas. Com a motivação de explorar este efeito, foi simulado um segundo espectro rotacional para a água, utilizando as constantes medidas experimentalmente. A comparação deste espectro semi-empírico (em preto) com o obtido do JPL pode ser averiguada na **Figura 11**:

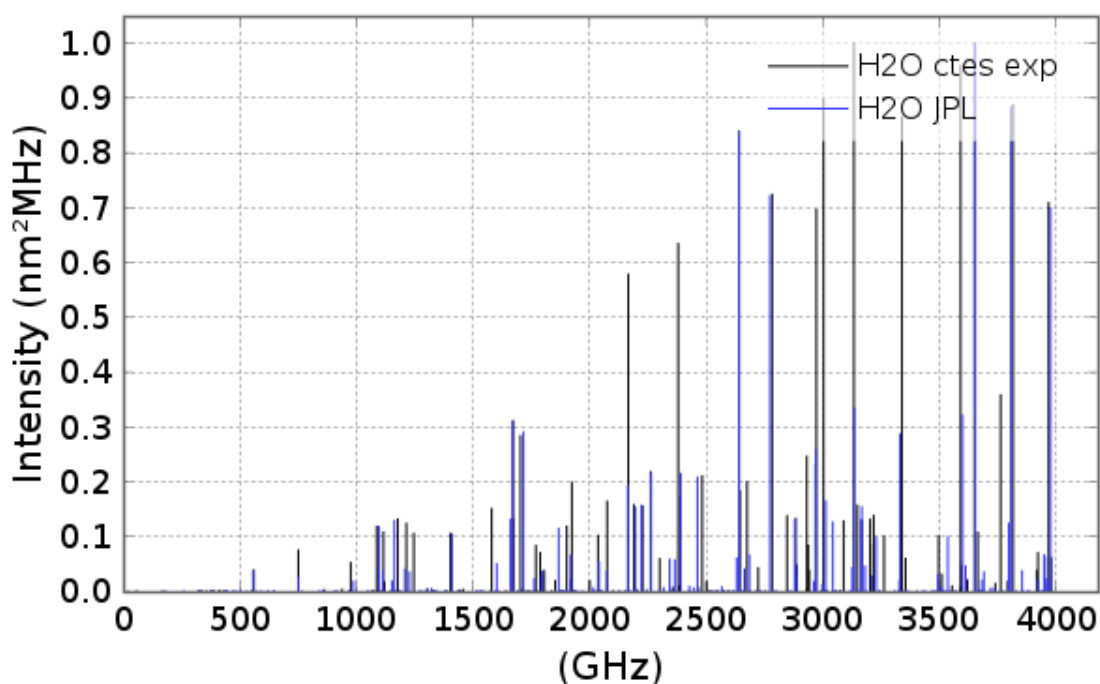


Figura 11: Comparação entre os espectros semi-empírico (preto) e experimental (azul) da água a 300K.

Como resultado, constata-se que o espectro semi-empírico continua apresentando um padrão de linhas que destoa do experimental de fato. Ou seja, por mais que as constantes sejam aprimoradas, o espectro simulado continuará discrepante do experimental. Em outras palavras, não se trata de um problema de nível de cálculo, o qual pode ser parcialmente solucionado utilizando técnicas mais rebuscadas, mas sim um problema de **modelo**. É possível que, com a adição de termos de ordens superiores na expressão do Hamiltoniano

(3.2), a descrição do sistema se torne mais acurada e conseqüentemente o espectro simulado se aproxime mais do experimental. A possibilidade de linhas rotacionais do dímero da água, assim como de aglomerados de ordens superiores, estarem contribuindo em parte para o espectro experimental do banco de dados também não é particularmente promissora, uma vez que o padrão de linhas destas espécies agregadas domina uma região do espectro diferente da região mais rica para a molécula de água - a frequências bem menores. A partir da comparação entre os espectros simulados utilizando as constantes determinadas computacionalmente e as constantes experimentais (**Figura 12**), conclui-se que o aprimoramento das constantes teóricas resultaria em uma melhora de aproximadamente 3 GHz no deslocamento das transições. Isto é, a contribuição do nível de cálculo na acurácia das transições preditas é de apenas 50%, sendo o resto consequência de um modelo possivelmente inadequado para este sistema - diferentemente do observado para o H<sub>2</sub>CO.

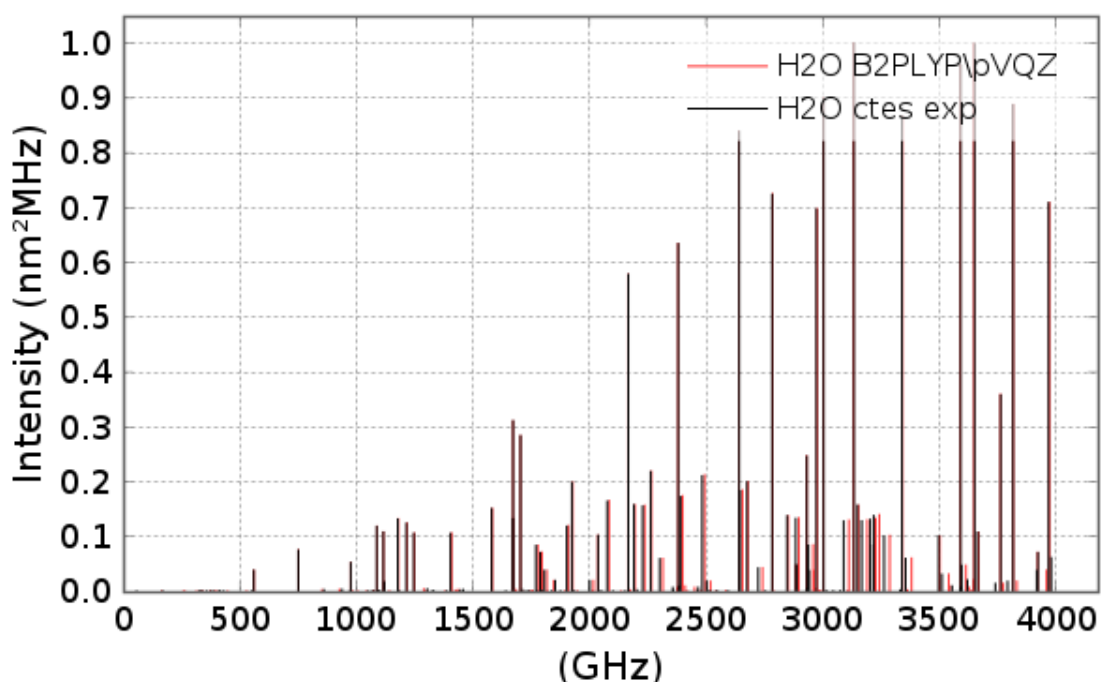


Figura 12: Comparação entre os espectros semi-empírico (preto) e simulado (vermelho) da água a 300K.

Vale ainda ressaltar que, para as transições de maior intensidade, o deslocamento entre as linhas dos dois espectros simulados se manteve sempre abaixo de 1 GHz.

#### 4.2.3. Dímeros de água

Como discutido em 4.1., os espectros rotacionais dos dímeros neutro e protonado da água foram simulados a partir das constantes calculadas, utilizando o Hamiltoniano reduzido de Watson do tipo S (3.3), ao invés do tipo A utilizado para os casos da água e do formaldeído. As **Figuras 13** e **14**, respectivamente, contêm os espectros simulados para o  $(\text{H}_2\text{O})_2$  a 300 K utilizando os funcionais B2PLYP e B97D. Na **Figura 15** pode-se analisar a comparação entre os dois espectros simulados.

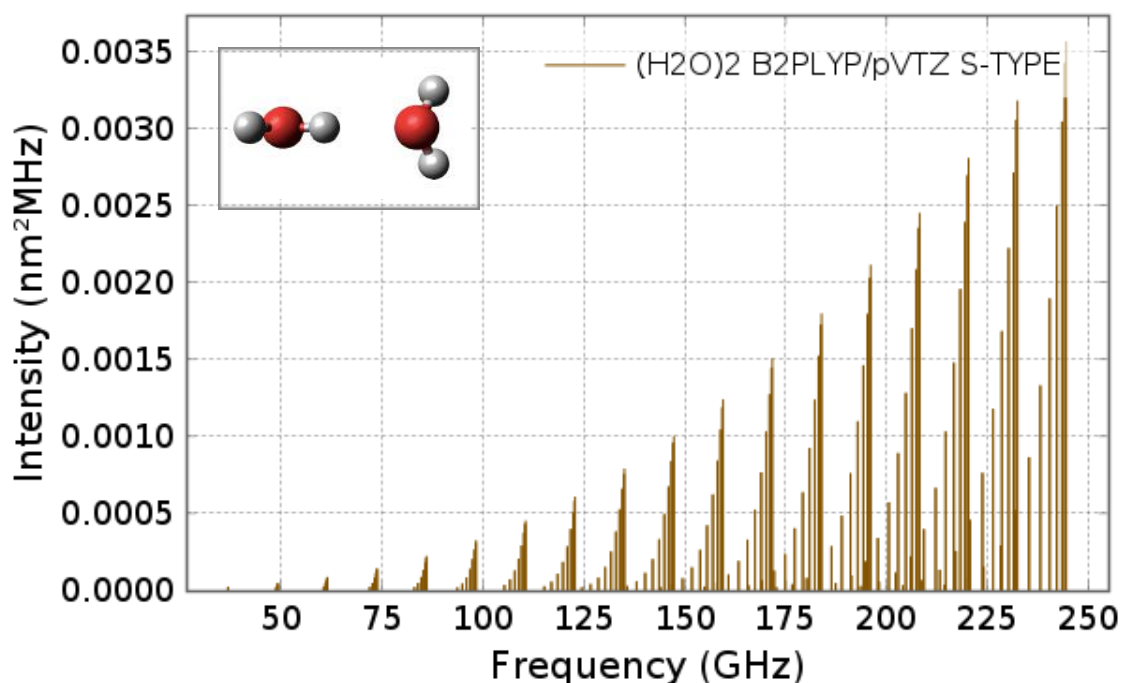


Figura 13: Espectro rotacional do  $(\text{H}_2\text{O})_2$  a 300 K simulado a partir das constantes obtidas com o funcional B2PLYP, utilizando o Hamiltoniano S de Watson.

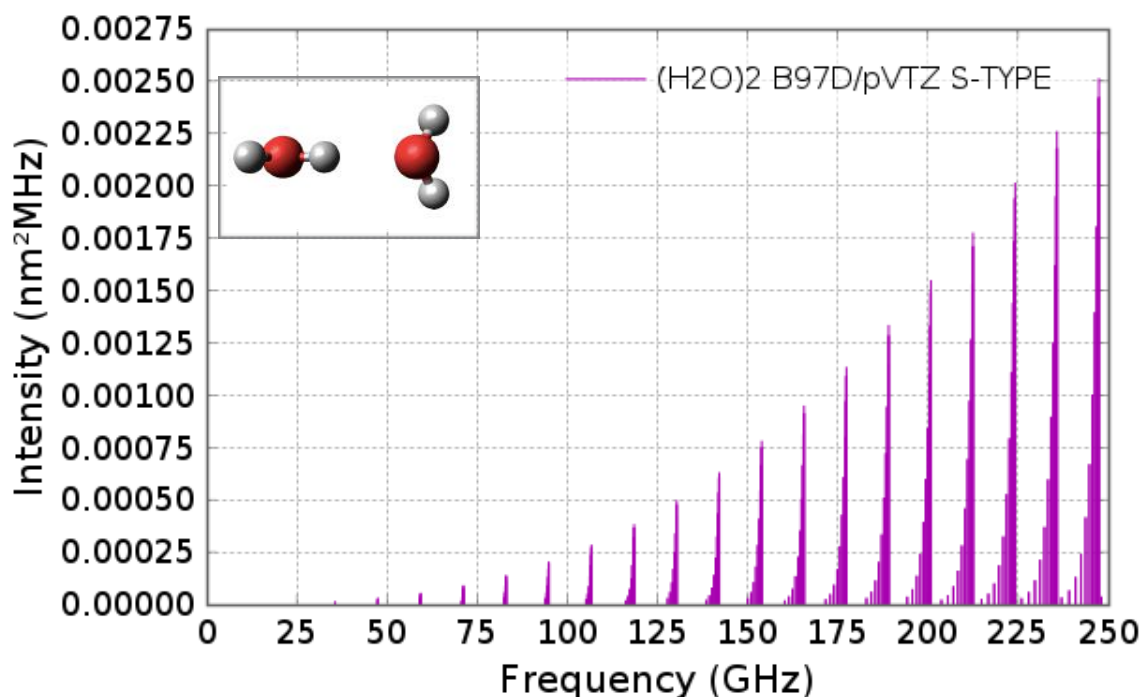


Figura 14: Espectro rotacional do  $(\text{H}_2\text{O})_2$  a 300 K simulado a partir das constantes obtidas com o funcional B97D, utilizando o Hamiltoniano S de Watson.

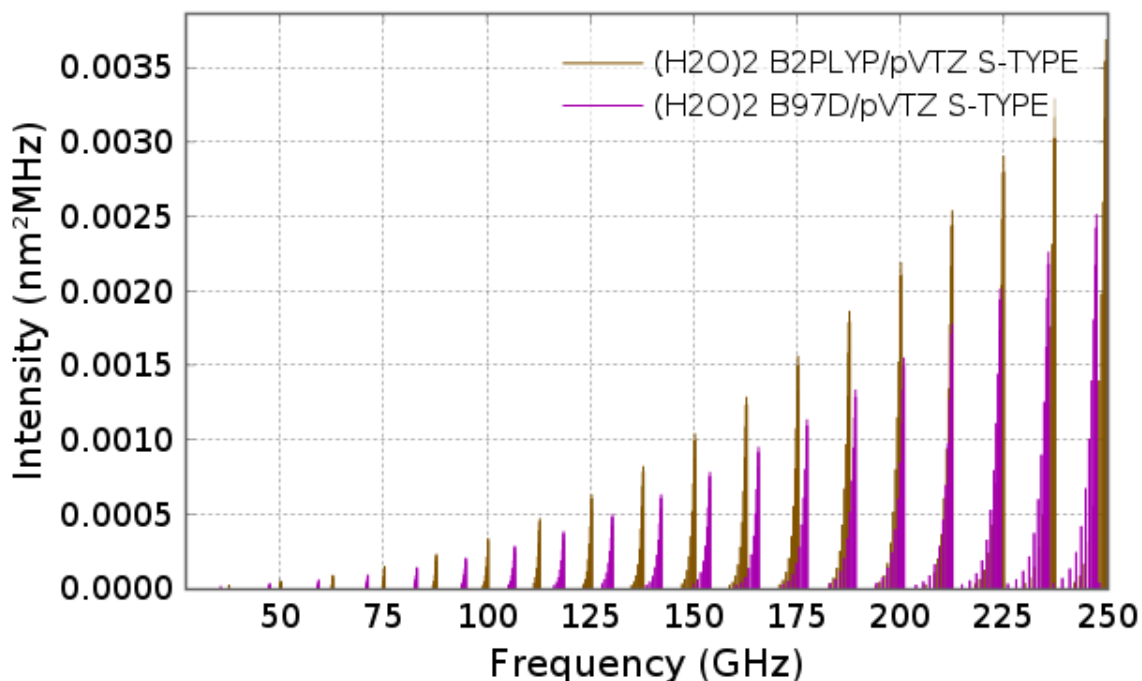


Figura 15: Comparação entre os espectros simulados do  $(\text{H}_2\text{O})_2$  utilizando os funcionais B2PLYP e B97D.

Os espectros rotacionais simulados neste trabalho para os dímeros da água foram limitados ao intervalo de frequências até 250 GHz, faixa que compreende as bandas 1 a 6 do observatório ALMA [4], uma vez que transições em maiores frequências não são costumeiramente observadas com telescópios de rádio.

A mudança no funcional acarreta em um deslocamento dos níveis rotacionais calculados, sendo esse efeito mais relevante para menores frequências. Isto evidencia a sensibilidade desta teoria com relação ao método empregado, reforçando a importância de um estudo detalhado a respeito da melhor descrição do sistema.

A **Figura 16** corresponde ao espectro simulado para o  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$  a 300 K, utilizando novamente o funcional B2PLYP com correção de dispersão e o Hamiltoniano *Watsoniano S*.

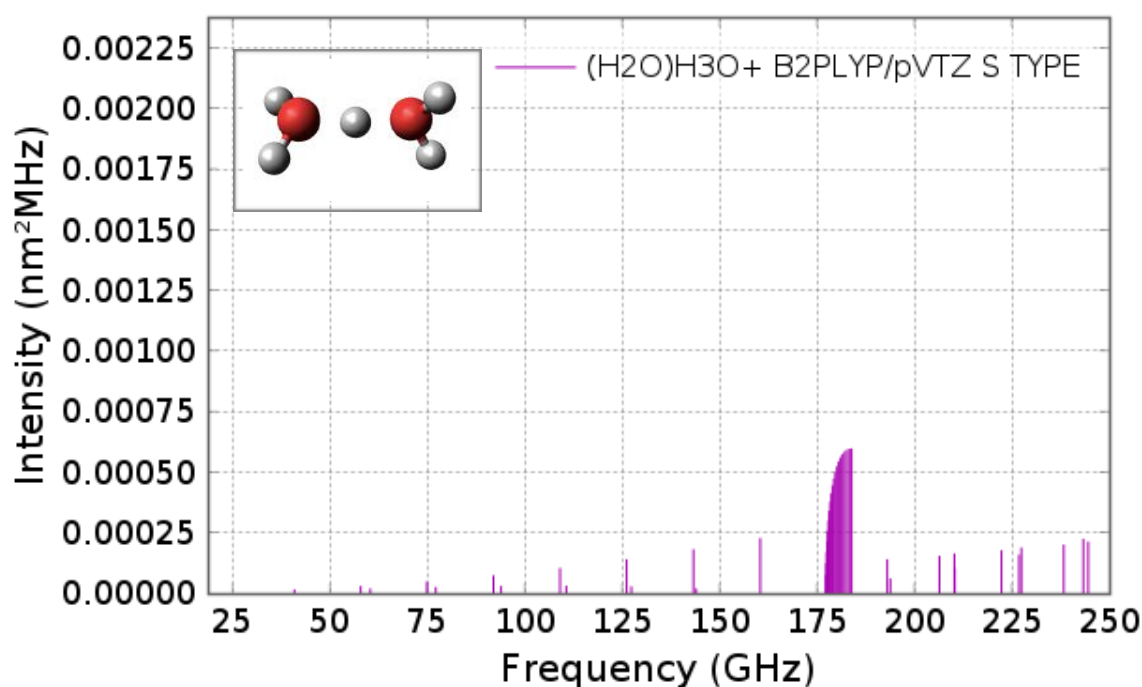


Figura 16: Espectro rotacional simulado do  $(\text{H}_2\text{O})\text{H}_3\text{O}^+$  a 300 K utilizando o Hamiltoniano S de Watson.

Analisando os espectros de todos os sistemas estudados pode-se observar o efeito do aumento da complexidade da espécie na partição dos níveis rotacionais ocupados, o que explica as intensidades consideravelmente mais baixas para os dímeros da água do que para o monômero. Devido aos seus pequenos valores absolutos e à ausência de determinações experimentais, não é possível estimar a ordem de grandeza do erro esperado para as constantes sêxtuplas de distorção centrífuga dos dímeros. Por este motivo, elas não foram incluídas na simulação dos espectros, truncando a correção no nível quádruplo - uma aproximação que necessariamente leva a um pequeno erro nas frequências rotacionais. Além disso, a degenerescência acidental de alguns dos modos normais de vibração destas moléculas também atua como uma fonte de erro, uma vez que causa a ressonância de Coriolis, o que requer a adição de mais uma aproximação (3.11) para que o modelo funcione.

A avaliação do erro esperado para estes espectros com base nos casos da água e do formaldeído acaba por se tornar inconclusiva. Por um lado, os dímeros podem tender a um comportamento semelhante ao do monômero, reproduzindo o mesmo problema com relação ao modelo adotado e com isso apresentando erros da ordem de - ou, por envolverem um conjunto de base menor, superiores a - 6 GHz. O fato destas moléculas sentirem os efeitos da

anarmonicidade mais intensamente que o formaldeído corrobora para esta hipótese. Por outro lado, os dímeros se aproximam mais do formaldeído no que tange o formato da elipsoide de inércia, uma vez que ambos configuram rotores quase-simétrico. Desta forma, ainda são necessárias investigações mais aprofundadas a respeito da questão do modelo e sua aplicabilidade para que seja possível inferir a precisão destas determinações teóricas.

## 5 CONCLUSÃO

No presente trabalho, os efeitos rotacionais e vibracionais para além das aproximações do oscilador-harmônico e do rotor-rígido foram calculados teoricamente para diferentes rotores assimétricos de interesse astroquímico, incluindo as moléculas da água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), do formaldeído ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), do dímero neutro da água ( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>2</sub> e do dímero protonado ( $\text{H}_2\text{O}$ ) $\text{H}_3\text{O}^+$ . Tanto o formaldeído quanto a água possuem espectros rotacionais amplamente estudados pela literatura, já tendo sido detectados em diversos ambientes espaciais, e por este motivo serviram como modelos de comparação nos cálculos realizados para os dímeros - que por sua vez são as principais espécies ejetadas pelo *sputtering* de gelos astrofísicos e portanto possivelmente estão enriquecendo o MIE.

Tanto a água quanto o formaldeído apresentaram boa concordância entre os valores obtidos teoricamente para as constantes e os medidos experimentalmente, dentro das limitações do nível de cálculo empregado. Contudo, o espectro rotacional simulado para a água - tanto com as constantes calculadas quanto com as constantes medidas experimentalmente - apresentou um padrão de linhas incorrespondente com o experimental, o que evidencia um problema não mais associado ao nível de cálculo, mas sim a uma limitação do próprio modelo em descrever o sistema. O mesmo não foi observado para o formaldeído, indicando que de fato o modelo é adequado para determinadas moléculas e levantando o questionamento dos fatores que contribuem para esta falha no caso da água.

Além disso, foram determinadas as constantes para os dímeros neutro e protonado da água, os quais configuram ambos uma condição especial de rotores quase-simétricos e portanto requerem um Hamiltoniano reduzido diferente do adotado para os monômeros. Devido à escassez de medições experimentais no que tange os espectros rotacionais destas espécies, a determinação do erro esperado para cada parâmetro é dificultada, de forma que os valores aqui obtidos não podem ser confrontados com resultados experimentais. Ainda assim, espera-se que o presente trabalho sirva como motivação para estudos experimentais destas moléculas astroquimicamente interessantes, guiando futuras rádio-observações das mesmas no meio interestelar.

## 6 REFERÊNCIAS

1. Aalto, S. Physical conditions and chemistry of molecular gas in galactic centers. *Proc. Int. Astron. Union* 9, 15–28 (2014).
2. Alessandrini, S., Gauss, J. & Puzzarini, C. The Accuracy of Rotational Parameters Predicted by High-level Quantum-Chemical Calculations : The Case Study of Sulfur-Containing Molecules of Astrochemical Interest. *J. Chem. Theory Comput.* (2018).
3. Aliev, M. R. & Watson, J. K. G. Calculated sextic centrifugal distortion constants of polyatomic molecules. *J. Mol. Spectrosc.* 61, 29–52 (1976).
4. ALMA Receivers - <https://www.almaobservatory.org/en/about-alma-at-first-glance/how-alma-works/technologies/receivers/> (Acessado em 14/06/2019).
5. Altwegg, K. et al. 67P / Churyumov-Gerasimenko , a Jupiter family comet with a high D / H ratio. *Science* (80-. ). 23, 1–6 (2015).
6. Amat, G., Goldsmith, M. & Nielsen, H. H. Higher Order Rotation–Vibration Energies of Polyatomic Molecules. II. *J. Chem. Phys.* 27, 838–844 (1957).
7. Amat, G. & Nielsen, H. H. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. III. *J. Chem. Phys.* 27, 845–850 (1957).
8. Amat, G. & Nielsen, H. H. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. IV. *J. Chem. Phys.* 29, 665–672 (1958).
9. Arumainayagam, C. R. et al. Extraterrestrial prebiotic molecules: photochemistry vs. radiation chemistry of interstellar ices. *Chem. Soc. Rev.* 48, 2293–2314 (2019).
10. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* 98, 5648–5652 (1993).
11. Becker, R. *Introduction to Theoretical Mechanics*. New York: McGraw-Hill, 1954.
12. Belloche, A., Müller, H. S. P., Menten, K. M., Schilke, P. & Comito, C. Complex organic molecules in the interstellar medium: IRAM 30 m line survey of Sagittarius B2(N) and (M). 47, (2013).
13. Blake, D. F., Jenniskens, P. The Ice of Life. *Scientific American*. Agosto, 2001. Vol. 285-2.



14. Bothwell, M. S. et al. SPT 0538-50: Physical conditions in the interstellar medium of a strongly lensed dusty star-forming galaxy at  $z = 2.8$ . *Astrophys. J.* 779, (2013).
15. Burbidge, E. M., Burbidge, G. R., Fowler, W. A. & Hoyle, F. Synthesis of the Elements in Stars. *Rev. Mod. Phys.* 29, 547–654 (1957).
16. Chaban, G. M., Jung, J. O. & Gerber, R. B. Anharmonic Vibrational Spectroscopy of Hydrogen-Bonded Systems Directly Computed from ab Initio Potential Surfaces:  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 2, 3$ ;  $\text{Cl} - (\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1, 2$ ;  $\text{H} \cdot$ . *J. Phys. Chem. A* 104, 2772–2779 (2000).
17. Clabo, A. D., Allen, W. D., Remington, R. B., Yamaguchi, Y. & Schaefer, H. F. A systematic study of molecular vibrational anharmonicity and vibration-rotation interaction by self-consistent-field higher-derivative methods. Asymmetric top molecules. *Chem. Phys.* 123, 187–239 (1988).
18. Clough, S. A., Beers, Y., Klein, G. P. & Rothman, L. S. Dipole moment of water from Stark measurements of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HDO}$ , and  $\text{D}_2\text{O}$ . *J. Chem. Phys.* 59, 2254–2259 (1973).
19. Combes, F. et al. A bright  $z = 5.2$  lensed submillimeter galaxy in the field of Abell 773. *Astron. Astrophys.* 538, 1–5 (2012).
20. Conlan, X. A., Fletcher, J. S., Lockyer, N. P. & Vickerman, J. C. A comparative study of secondary ion emission from water ice under ion bombardment by  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ , and  $\text{C}^{60+}$ . *J. Phys. Chem. C* 114, 5468–5479 (2010).
21. Cordiner, M. A. et al. Ethyl Cyanide on Titan: Spectroscopic Detection and Mapping Using Alma. *Astrophys. J.* 800, L14 (2015).
22. Darwin, C. *On the Origin of Species By Means of Natural Selection: The Preservation of Favored Races in the Struggle for Life*. London: John Murray, 1859.
23. De Barros, A. L. F., Farenzena, L. S., Andrade, D. P. P., Da Silveira, E. F. & Wien, K. Secondary ion emission from water ice at 10-130 K induced by MeV  $\text{N}^{2+}$  ions. *J. Phys. Chem. C* 115, 12005–12014 (2011).
24. De Lucia, F. C., Helminger, P., Cook, R. L. & Gordy, W. Submillimeter microwave spectrum of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . *Phys. Rev. A* 5, 487–490 (1972).
25. Douglas, A. E. & Herzberg, G.  $\text{CH}^+$  in Interstellar Space and in the Laboratory. *Astrophys. J.* 94, 381 (1941).

26. Duncan, J. L. & Mallinson, P. D. The General Harmonic Force Field of Formaldehyde. *Chem. Phys. Lett.* 23, 271–282 (1973).
27. Dyke, T. R. & Muentzer, J. S. Electric dipole moments of low J states of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.* 59, 3125–3127 (1973).
28. Dyke, T. R., Mack, K. M. & Muentzer, J. S. The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 66, 498–510 (1977).
29. Farenzena, L. S., Collado, V. M., Ponciano, C. R., Da Silveira, E. F. & Wien, K. Secondary ion emission from CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ice irradiated by energetic heavy ions: Part I. Measurement of the mass spectra. *Int. J. Mass Spectrom.* 243, 85–93 (2005).
30. Gao, Y. & Solomon, P. M. The Star Formation Rate and Dense Molecular Gas in Galaxies. *Astrophys. J.* 606, 271–290 (2004).
31. Gaw, J. F., Yamaguchi, Y. & Schaefer, H. F. I. Analytic third derivatives for self-consistent-field wave functions. *J. Chem. Phys.* 81, 6395–6396 (1984).
32. Gaw, J. F. & Handy, N. C. Ab Initio Quadratic, Cubic And Quartic Force Constants For The Calculation Of Spectroscopic Constants. *Chem. Phys. Lett.* 121, 321–329 (1985).
33. Gerin, M. et al. Interstellar OH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> along the sight-line to G10.6-0.4. *Astron. Astrophys.* 518, L110+ (2010).
34. Goldsmith, M., Amat, G. & Nielsen, H. H. Higher order rotation-vibration energies of polyatomic molecules. I. *J. Chem. Phys.* 24, 1178–1182 (1956).
35. González-Alfonso, E. et al. Herschel observations of water vapour in Markarian 231. *Astron. Astrophys.* 518, (2010).
36. González-Alfonso, E. et al. Excited OH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> in NGC 4418 and Arp 220. *Astron. Astrophys.* 550, A25 (2013).
37. Gordy, W. & Cook, R. L. *Microwave molecular spectra*. Interscience, New York: John Wiley & Sons, 1984.
38. Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* 27, 2111–2121 (2006).
39. Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. *J. Comput. Chem.* 27, 2111–2121 (2006).

40. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* 132, (2010).
41. Hayward, C. C. & Hopkins, P. F. How stellar feedback simultaneously regulates star formation and drives outflows. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 465, 1682–1698 (2017).
42. Herbst, E. The chemistry of interstellar space. *Chem. Soc. Rev.* 30, 168–176 (2001).
43. Hollenbach, D., Kaufman, M. J., Neufeld, D., Wolfire, M. & Goicoechea, J. R. The chemistry of interstellar OH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, and H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>: Inferring the cosmic-ray ionization rates from observations of molecular ions. *Astrophys. J.* 754, (2012).
44. Hopkins, P. F., Quataert, E. & Murray, N. Self-regulated star formation in galaxies via momentum input from massive stars. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 417, 950–973 (2011).
45. Hoy, A. R., Mills, I. M. & Strey, G. Anharmonic force constant calculations. *Mol. Phys.* 24, 1265–1290 (1972).
46. Jahn, H. A. A New Coriolis Perturbation in the Methane Spectrum. I. Vibrational-Rotational Hamiltonian and Wave Functions. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 168, 469–495 (1938).
47. Johnson, D. R., Lovas, F. J. & Kirchhoff, W. H. Microwave Spectra of Molecules of Astrophysical Interest: 1. Formaldehyde, Formamide, and Thioformaldehyde. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 1011–1046 (1972).
48. Kaifu, N. et al. A 8 . 8 – 50 GHz Complete Spectral Line Survey toward TMC-1 I . Survey Data. *Publ. Astron. Soc. Japan* 56, 69–173 (2004).
49. Kivelson, D. & Bright Wilson, E. Approximate treatment of the effect of centrifugal distortion on the rotational energy levels of asymmetric-rotor molecules. *J. Chem. Phys.* 20, 1575–1579 (1952).
50. Kivelson, D. & Bright Wilson, E. Theory of centrifugal distortion constants of polyatomic rotor molecules. *J. Chem. Phys.* 21, 1229–1236 (1953).
51. Kneizys, F. X., Freedman, J. N. & Clough, S. A. Reduction of the fourth-order asymmetric-rotor hamiltonian. *J. Chem. Phys.* 44, 2552–2556 (1966).
52. Kondo, K. & Oka, T. Stark-Zeeman Effects on Asymmetric Top Molecules. Formaldehyde H<sub>2</sub>CO. *J. Phys. Soc. Japan* 15, 307–314 (1960).

53. Krumholz, M. R., Klein, R. I. & McKee, C. F. Radiation-hydrodynamic simulations of the formation of Orion-like star clusters. I. Implications for the origin of the initial mass function. *Astrophys. J.* 740, (2011).
54. Levine, I. N. *Molecular Spectroscopy*. Sussex: John Wiley & Sons, 1975.
55. Li, X. & Frisch, M. J. Energy-represented direct inversion in the iterative subspace within a hybrid geometry optimization method. *J. Chem. Theory Comput.* 2, 835–839 (2006).
56. Licari, D., Tasinato, N., Spada, L., Puzzarini, C. & Barone, V. VMS-ROT: A New Module of the Virtual Multifrequency Spectrometer for Simulation, Interpretation, and Fitting of Rotational Spectra. *J. Chem. Theory Comput.* 13, 4382–4396 (2017).
57. Lis, D. C., Neufeld, D. A., Phillips, T. G., Gerin, M. & Neri, R. Discovery of water vapor in the high-redshift quasar APM 08279+5255 at  $z = 3.91$ . *Astrophys. J. Lett.* 738, 3–7 (2011).
58. Matsushima, F., Odashima, H., Iwasaki, T., Tsunekawa, S. & Takagi, K. Frequency measurement of pure rotational transitions of H<sub>2</sub>O from 0.5 to 5 THz. *J. Mol. Struct.* 353, 371–378 (1995).
59. McGuire, B. A. 2018 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 26, (2018).
60. McKellar, A. Evidence for the Molecular Origin of some Hitherto Unidentified Interstellar Lines. *Astron. Soc. Pacific* 52, 187–192 (1940).
61. Meijerink, R. & Spaans, M. Diagnostics of irradiated gas in galaxy nuclei. I: A Far-ultraviolet and X-ray dominated region code. *Astron. Astrophys.* 436, 397–409 (2005).
62. Müller, H. S. P., Schlöder, F., Stutzki, J. & Winnewisser, G. The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: A useful tool for astronomers and spectroscopists. *J. Mol. Struct.* 742, 215–227 (2005).
63. Neufeld, D. A. et al. Herschel /HIFI observations of interstellar OH<sup>+</sup> and H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> towards W49N: a probe of diffuse clouds with a small molecular fraction. *Astron. Astrophys.* 521, L10 (2010).
64. Neufeld, D. A. et al. Discovery of interstellar mercapto radicals (SH) with the GREAT instrument on SOFIA. *Astron. Astrophys.* 542, L6 (2012).

65. Nielsen, H. H. The Vibration-Rotation Energies of Polyatomic Molecules. *Phys. Rev.* 60, 794 (1941).
66. Nielsen, H. H. The Vibration-Rotation Energies of Polyatomic Molecules Part II. Accidental Degeneracies. *Phys. Rev.* 68, 181–191 (1945).
67. Nielsen, H. H. The Vibration-Rotation Energies of Molecules. *Rev. Mod. Phys.* 23, 90–136 (1951).
68. Palmer, M. Y. et al. ALMA detection and astrobiological potential of vinyl cyanide on Titan. *Sci. Adv.* 3, e1700022 (2017).
69. Peeters, E. The PAH hypothesis after 25 years. *Proc. IAU Symp.* 280, 149–161 (2011).
70. Pickett, H. M. The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *J. Mol. Spectrosc.* 148, 371–377 (1991).
71. Pickett, H. M. et al. submillimeter, millimeter and microwave spectral line catalog. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 60, 1614–1616 (1998).
72. Plíva, J., Špirko, V. & Papoušek, D. Anharmonic potential functions of polyatomic molecules. Part VII. Iterational calculation of anharmonic corrections to fundamental frequencies. *J. Mol. Spectrosc.* 23, 331–342 (1967).
73. Porco, C. C. et al. Cassini Imaging Science: Initial Results on Saturn's Atmosphere - Supplemental Online Material. *Science.* 307, 1243–1247 (2005).
74. Puzzarini, C., Heckert, M. & Gauss, J. The accuracy of rotational constants predicted by high-level quantum-chemical calculations. I. molecules containing first-row atoms. *J. Chem. Phys.* 128, (2008).
75. Puzzarini, C., Cazzoli, G. & Gauss, J. The rotational spectra of HD17O and D217O: Experiment and quantum-chemical calculations. *J. Chem. Phys.* 137, 28–33 (2012).
76. Rao, K. N., Mathews, C. W. *Molecular Spectroscopy: Modern Research.* London: Academic Press, 1972.
77. Rawle, T. D. et al. [C11] And 12CO(1-0) Emission MAPS in HLSJ091828.6+514223: A Strongly Lensed Interacting system at  $z = 5.24$ . *Astrophys. J.* 783, (2014).
78. Reisner, D. E., Field, R. W., Kinsey, J. L. & Dai, H. Stimulated emission spectroscopy: A complete set of vibrational constants for  $\tilde{X}^1 A_1$  formaldehyde. *J. Chem. Phys.* 80, 5968–5978 (1984).

79. Shimonishi, T., Onaka, T., Kawamura, A. & Aikawa, Y. Detection of a hot molecular core in the Large Magellanic Cloud with ALMA. *Astrophys. J.* 827, 1–20 (2016).
80. Snyder, L. E., Buhl, D., Zuckerman, B. & Palmer, P. Microwave detection of interstellar formaldehyde. *Phys. Rev. Lett.* 22, 679–681 (1969).
81. Stanton, J.F., Gauss J., Harding M. E. and Szalay P. G., CFOUR A quantum chemical program package, 2016, with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, O. Christiansen, F. Engel, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, F. Lipparini, D. Matthews, T. Metzroth, L. A. Mück, D. P. O’Neill, D. R. Price, E. Prochnow, C. Puzzarini, K. Ruud, F. Schiffmann, W. Schwalbach, S. Stopkowitz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages MOLECULE (J. Almlöf and P. R. Taylor), PROPS (P. R. Taylor), ABACUS (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
82. Swings, P. & Rosenfeld, L. Considerations regarding interstellar molecules. *Astrophys. J.* 86, 483–486 (1937).
83. Tennyson, J. *Astronomical Spectroscopy: An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectra*. London: Imperial College Press, 2005.
84. Tielens, A. G. G. M. Interstellar Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 46, 289–337 (2008).
85. Townes, C. H., Schawlow, A. L. *Microwave Spectroscopy*. New York: Dover Publications, 1975.
86. Tyuterev, V. G. The generating function approach to the formulation of the effective rotational Hamiltonian. *J. Mol. Spectrosc.* 151, 97–129 (1992).
87. Van Der Tak, F. F. S., Walmsley, C. M., Herpin, F. & Ceccarelli, C. Water in the envelopes and disks around young high-mass stars. *Astron. Astrophys.* 447, 1011–1025 (2006).
88. Watson, J. K. G. Centrifugal corrections for asymmetric top molecules. *J. Chem. Phys.* 45, 1360–1361 (1966).
89. Watson, J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. *J. Chem. Phys.* 46, 1935–1949 (1967).

90. Watson, J. K. G. Determination of centrifugal-distortion coefficients of asymmetric-top molecules. II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's results. *J. Chem. Phys.* 48, 181–185 (1968).
91. Watson, J. K. G. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. III. Sextic coefficients. *J. Chem. Phys.* 48, 4517–4524 (1968).
92. Watson, J. K. G. Simplification of the molecular vibration-rotation hamiltonian. *Mol. Phys.* 15, 479–490 (1968).
93. Watson, J. K. G. in “Vibrational Spectra and Structure” (J. R. Durig Ed.), Vol. 6. Amsterdam: Elsevier, 1977.
94. Wilson, E. B. & Howard, J. B. The VibrationRotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules. *J. Chem. Phys.* 4, 260–268 (1936).
95. Wollrab, J. E. *Rotational Spectra and Molecular Structure*. New York: Academic Press, 1967.
96. Yamada, K., Nakagawa, T., Kuchitsu, K. & Morino, Y. Band contour analysis of the  $\nu_1$  and  $\nu_5$  fundamentals of formaldehyde. *J. Mol. Spectrosc.* 38, 70–83 (1971).
97. Yang, C. et al. Water vapor in nearby infrared galaxies as probed by herchel. *Astrophys. J. Lett.* 771, (2013).
98. Yang, C. et al. Submillimeter H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> emission in lensed ultra- and hyper-luminous infrared galaxies at  $z \sim 2-4$ . *Astron. Astrophys.* 595, (2016).
99. Yurchenko, S. N., Thiel, W. & Jensen, P. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules. *J. Mol. Spectrosc.* 245, 126–140 (2007).
100. Yurimoto, H. et al. Oxygen and Magnesium Isotopic Compositions of Asteroid 25143 Itokawa Returned by the Hayabusa Mission. *Science.* 333, A260–A260 (2011).
101. Zwart, E., ter Meulen, J. J., Leo Meerts, W. & Coudert, L. H. The submillimeter rotation tunneling spectrum of the water dimer. *J. Mol. Spectrosc.* 147, 27–39 (1991).

## APÊNDICE A: Constantes Quádruplas de Distorção Centrífuga

O Hamiltoniano fenomenológico para um rotor semi-rígido com efeito de distorção centrífuga pode ser descrito por [85]:

$$\hat{H}_{rot} = A_v J_a^2 + B_v J_b^2 + C_v J_c^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tau_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta + \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,\epsilon,\eta} \tau_{\alpha,\beta,\gamma,\delta,\epsilon,\eta} J_\alpha J_\beta J_\gamma J_\delta J_\epsilon J_\eta + \dots \quad (\text{A.1})$$

O primeiro termo do lado direito da equação (A.1) representa a energia do rotor-rígido, enquanto que os termos adicionais introduzem as contribuições à energia devido à distorção centrífuga.

De uma forma geral, entretanto, as constantes rotacionais do rotor assimétrico no nível vibracional fundamental, determinadas empiricamente como os coeficientes dos operadores de momento angular  $J_a^2$ ,  $J_b^2$  e  $J_c^2$ , não correspondem perfeitamente às constantes  $A_0$ ,  $B_0$  e  $C_0$  obtidas da equação (3.5). Estes dois conjuntos de constantes diferem um do outro por uma contribuição da distorção centrífuga no sistema, que depende do tipo de Hamiltoniano utilizado para *fitar* os níveis rotacionais medidos experimentalmente.

Kivelson e Wilson descrevem as constantes corrigidas para a distorção centrífuga como [49]:

$$\begin{aligned} A'_0 &= A_0 + \frac{1}{4} (3\tau_{bcbc} - 2\tau_{caca} - 2\tau_{abab}) \\ B'_0 &= B_0 + \frac{1}{4} (3\tau_{caca} - 2\tau_{abab} - 2\tau_{bcbc}) \\ C'_0 &= C_0 + \frac{1}{4} (3\tau_{abab} - 2\tau_{bcbc} - 2\tau_{caca}) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Também definem o parâmetro de assimetria  $\sigma$ :

$$\sigma = \frac{2A'_0 - B'_0 - C'_0}{B'_0 - C'_0} \quad (\text{A.3})$$

No formalismo de Kivelson e Wilson [49], as constantes quádruplas de distorção centrífuga para um rotor assimétrico são descritas por:

$$D_J = -\frac{1}{32} \left[ 3\tau_{bbbb} + 3\tau_{cccc} + 2(\tau_{bbcc} + 2\tau_{bcbc}) \right]$$



$$\begin{aligned}
D_K &= D_J - \frac{1}{4} \left[ \tau_{aaaa} - (\tau_{aabb} + 2\tau_{abab}) - (\tau_{ccaa} + 2\tau_{caca}) \right] \\
D_{JK} &= -D_J - D_K - \frac{1}{4} \tau_{aaaa} \\
R_5 &= -\frac{1}{32} \left[ \tau_{bbbb} - \tau_{cccc} - 2(\tau_{aabb} + 2\tau_{abab}) + 2(\tau_{ccaa} + 2\tau_{caca}) \right] \quad (\text{A.4}) \\
R_6 &= \frac{1}{64} \left[ \tau_{bbbb} + \tau_{cccc} - 2(\tau_{bbcc} + 2\tau_{bccb}) \right] \\
\delta_J &= -\frac{1}{16} (\tau_{bbbb} - \tau_{cccc})
\end{aligned}$$

Aqui,  $\tau_{\alpha\alpha\beta\beta}$  e  $\tau_{\alpha\beta\alpha\beta}$  aparecem apenas na forma de  $\tau'_{\alpha\alpha\beta\beta}$  (3.14)

No Hamiltoniano reduzido de Watson para rotores assimétricos (3.2), as constantes quádruplas de distorção centrífuga (3.15) são obtidas a partir das constantes de Kivelson e Wilson (A.4), sendo o parâmetro  $\sigma$  em  $\delta_k$  (3.15) obtido como em (A.3), utilizando as constantes rotacionais corrigidas para a distorção centrífuga descritas em (A.2).

## APÊNDICE B: Questão da Inconsistência do Gaussian 09

Durante a execução dos cálculos teóricos discutidos no presente trabalho, foi observada uma inconsistência entre as revisões A.02 e D.01 do programa Gaussian. Entre uma revisão e outra, os arquivos de saída de um mesmo *input* apresentam valores diferentes para as constantes de distorção centrífuga quádruplas e sêxtuplas, para as constantes de acoplamento rotacional-vibracional e para as constantes rotacionais corrigidas. Além disso, também ocorrem inconsistências relacionadas ao momento de dipolo das moléculas - apesar de o valor total do momento de dipolo elétrico ser o mesmo para as duas revisões, as suas componentes são diferentes, como se entre uma revisão e outra o momento de dipolo sofresse um deslocamento (**Figuras 17 e 18**).

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	8	0.000000	0.063541	0.000000
2	1	0.753006	-0.504220	0.000000
3	1	-0.753006	-0.504220	0.000000

```

Dipole moment (Debye):
  0.0000000  1.3225246  1.6920846  Tot=  2.1476083
Quartic Centrifugal Distortion Constants (MHz)
(Asymmetrically reduced)          (Symmetrically reduced)
DELTA N =  31.418885106            D N =  30.465356671
DELTA K =  801.647843203            D K =  796.880201025
DELTA NK = -141.752095928           D NK = -136.030925314
delta N =  12.427430140             d 1 = -12.427430140
delta K =  13.055898230             d 2 = -0.476764218
Sextic Centrifugal Distortion Constants (MHz)
(Asymmetrically reduced)          (Symmetrically reduced)
PHI N =  0.1108458678D-01           H N =  0.1103500860D-01
PHI K =  0.2216445287D+01           H K =  0.2066698621D+01
PHI NK = -0.7272075238D-01          H NK = -0.1366004261D+00
PHI KN = -0.2356682592D+00          H KN = -0.2199234089D-01
phi N =  0.5483157546D-02           h 1 =  0.4897282834D-02
phi K =  0.3369447284D+00           h 2 =  0.2478908873D-04
phi NK = -0.1309927999D-01          h 3 =  0.5858747120D-03

```

Figura 17: *Output* do Gaussian 09 na Revisão A.02 para as coordenadas cartesianas, as componentes do momento de dipolo elétrico e as constantes de distorção centrífuga quádruplas e sêxtuplos dos Hamiltonianos A e S de Watson para H<sub>2</sub>O no nível RHF/6-31G\*\*

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	8	0.000000	-0.063541	0.000000
2	1	0.753006	0.504220	0.000000
3	1	-0.753006	0.504220	0.000000

Dipole moment (Debye):  
0.0000000 2.1476083 0.0000000 Tot= 2.1476083

Quartic Centrifugal Distortion Constants (MHz)

(Asymmetrically reduced)	(Symmetrically reduced)
DELTA N = 12.748677944	D N = 1.380602104
DELTA K = -72.173391985	D K = -129.013771181
DELTA NK = 308.602434833	D NK = 376.810889869
delta N = 3.092326558	d 1 = -3.092326558
delta K = 155.653922497	d 2 = -5.684037920

Sextic Centrifugal Distortion Constants (MHz)

(Asymmetrically reduced)	(Symmetrically reduced)
PHI N = -0.8190968629D-03	H N = -0.6447915209D-02
PHI K = 0.1174139039D+00	H K = -0.4134445600D+00
PHI NK = 0.3140308186D+00	H NK = 0.1202929585D+00
PHI KN = -0.2679750072D+00	H KN = 0.4622501351D+00
phi N = -0.4686842746D-03	h 1 = -0.2545697485D-02
phi K = 0.6652794454D+00	h 2 = 0.2814409173D-02
phi NK = 0.1518537478D+00	h 3 = 0.2077013210D-02

Figura 18: *Output* do Gaussian 09 na Revisão D.01 para as coordenadas cartesianas, as componentes do momento de dipolo elétrico e as constantes de distorção centrífuga quádruplas e sêxtuplas dos Hamiltonianos A e S de Watson para H<sub>2</sub>O no nível RHF/6-31G\*\*

Curiosamente, enquanto os valores das constantes rotacionais, de distorção centrífuga e de acoplamento rotacional-vibracional foram todos muito mais próximos dos experimentais quando calculados na revisão A.02, a revisão D.01 foi a que apresentou as componentes corretas do momento de dipolo elétrico. Para a água, por exemplo, a revisão A.02 apresentou um momento de dipolo com duas componentes - sendo uma delas o eixo molecular - o que sabidamente está equivocado.

Esta questão foi explorada para diversos sistemas, que incluíam rotores assimétricos, rotores simétricos prolatos e rotores simétricos oblatos, assim como para diferentes níveis de cálculo. Em todos os casos, com exceção do formaldeído, foram observadas as inconsistências, nas quais os comportamentos descritos acima para as constantes e para o momento de dipolo se mantiveram.

Como as constantes quádruplas de distorção centrífuga dependem apenas do campo de força harmônico (3.8 e 3.13), é possível determiná-las sem precisar considerar os efeitos da anarmonicidade. Assim, efetuando os cálculos sem utilizar a *keyword* “*Freq=Anharmonic*”, ou seja, somente através da *keyword* “*Freq=VibRot*”, os valores obtidos para as constantes de distorção centrífuga quádrupla são consistentes entre as revisões. Além disso, estes valores são equivalentes aos obtidos com a revisão A.02. Por este motivo, acredita-se que o problema esteja potencialmente relacionado à determinação dos campos de força de ordens superiores, podendo ser causado por um *bug* implementado em uma revisão posterior à A.02 e que afete as diferenciações numéricas dos potenciais.