

UFSCar - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CCET - CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DQ - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Trabalho de Conclusão de Curso

Rafaela Eliasquevici

**Espectroscopia de moléculas em contextos astrofísicos: papel
das listas de linhas e das abordagens computacionais**

Novembro - 2025
São Carlos

Rafaela Eliasquevici

Espectroscopia de moléculas em contextos astrofísicos: papel das listas de linhas e das abordagens computacionais

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Kalil Bernardino

Novembro - 2025
São Carlos

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET/R**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 30/2025/DQ/CCET/R

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso**Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****RAFAELA ELIASQUEVICI****ESPECTROSCOPIA DE MOLÉCULAS EM CONTEXTOS ASTROFÍSICOS: PAPEL DAS LISTAS DE LINHAS E DAS ABORDAGENS COMPUTACIONAIS****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 25 de novembro de 2025

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Kalil Bernardino
Membro da Banca 1	Profa. Dra. Ana Paula de Lima Batista
Membro da Banca 2	Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 26/11/2025, às 15:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2084211** e o código CRC **B91564F9**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2084211

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

Dedico este trabalho à minha família, especialmente aos meus pais, que sempre me ofereceram todo o suporte, amor e carinho necessários — e que não mediram esforços para que eu pudesse estudar do outro lado do país e seguir meus sonhos, mesmo que isso significasse estarmos distantes. Aos meus irmãos, também, por todo o apoio e companheirismo. Dedico, ainda, a todos os meus amigos, dentro e fora da graduação, em especial àqueles que fazem parte — ou já fizeram — do Laboratório de Química Computacional. Sem vocês, minha jornada não teria sido a mesma. Ao professor Kalil Bernardino, pela orientação, pelos ensinamentos, pela paciência e pela companhia ao longo da minha graduação. Sem seu apoio, eu certamente não teria chegado até aqui. Dedico a todos os docentes, desde o ensino infantil até a graduação, que contribuíram para a minha formação e gentilmente compartilharam seus conhecimentos.

À professora Ana Paula de Lima Batista, pela constante disponibilidade e atenção. Por fim, dedico este trabalho ao Felipe, que esteve ao meu lado em cada etapa dessa trajetória e me deu fôlego para seguir até o fim. A todos que caminharam comigo durante esta jornada, dedico este trabalho com profunda gratidão e carinho.

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela estrutura, pelo apoio institucional e pela oportunidade de realizar minha formação acadêmica. Agradeço também à FAPESP pela bolsa de iniciação científica (processo nº 2022/15862-7) e pelo apoio à infraestrutura do laboratório de pesquisa (processo nº 2023/09350-6), os quais contribuíram para a realização deste trabalho.

À Prof^ª Dr^ª Ana Paula de Lima Batista e ao Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem, manifesto minha sincera gratidão por aceitarem compor minha banca examinadora e pelas contribuições que certamente enriquecerão este trabalho.

Agradeço, em especial, ao Prof. Dr. Kalil Bernardino, por sua orientação, disponibilidade e incentivo contínuo durante a realização deste trabalho, e ao Prof. Dr. Antonio Gustavo Sampaio de Oliveira Filho, por despertar e nutrir meu interesse pelo tema aqui desenvolvido.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização e o enriquecimento deste trabalho, expresso meus sinceros agradecimentos.

Resumo

As moléculas estão presentes em uma diversidade de ambientes astrofísicos, desempenhando importantes papéis nas suas propriedades físico-químicas. Telescópios modernos aumentam significativamente a quantidade e a qualidade de espectros de atmosferas de exoplanetas, estrelas frias e anãs-marrons. No entanto, eles são complexos, de modo que para interpretá-los é necessária a construção de listas de linhas espectroscópicas. Diferentes bancos de dados com diferentes metodologias e aplicações fornecem dados espectroscópicos moleculares. Nesse contexto, métodos de química quântica *ab initio*, quando refinados com dados experimentais de alta resolução, representam o estado da arte na geração de listas de linhas mais precisas. Assim, esta revisão percorre as principais etapas na construção dessas listas, ressaltando sua importância na modelagem de espectros astronômicos de ambientes atmosféricos quentes e na identificação confiável das moléculas presentes, além de apresentar a obtenção das linhas espectrais da molécula de TiO como exemplo de aplicação.

Palavras-chave: Listas de linhas, métodos *ab initio*, espectroscopia astronômica, regiões atmosféricas quentes.

Abstract

Molecules are present in a diversity of astrophysical environments, playing important roles in their physicochemical properties. Modern telescopes significantly increase the amount and quality of spectra from the atmospheres of exoplanets, cool stars, and brown dwarfs. However, these spectra are complex, so interpreting them requires the construction of spectroscopic line lists. Databases with different methodologies and applications provide molecular spectroscopic data. In this context, *ab initio* quantum chemistry methods, when refined with high-resolution experimental data, represent the state of the art in generating more precise line lists. Thus, this review covers the main steps in constructing these lists, highlighting their importance in modeling astronomical spectra of hot atmospheric environments and in the reliable identification of the molecules present. It also presents the collection of spectral lines from the TiO molecule as an example of application.

Keywords: Line lists, *ab initio* methods, astronomical spectroscopy, hot atmospheric regions.

Lista de Figuras

- Figura 1: Espectro completo do exoplaneta VHS 1256 b obtido com os modos de observação NIRSpec IFU e MIRI MRS do JWST, com o eixo vertical referente ao fluxo ($\text{W}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) e o horizontal referente ao comprimento de onda em μm . Adaptado de Miles, 2023.¹ 14
- Figura 2: Esquema representando a faixa de temperatura aproximada em que classes de moléculas são encontradas em diferentes sistemas astronômicos. Adaptado de Wilson, 2003.² 18
- Figura 3: Processos físicos e químicos em atmosferas de exoplanetas ao longo de diferentes pressões e temperaturas. O eixo vertical mostra a pressão atmosférica (de 10^2 a 10^{-7} bar) e o eixo horizontal a temperatura (800–2400 K). Diversos regimes atmosféricos são indicados, desde o equilíbrio químico nas camadas mais profundas até fenômenos de escape atmosférico nas regiões superiores. Também são assinaladas as faixas espectrais relevantes (ultravioleta, luz visível e infravermelho) e os principais absorvedores em cada região, como Na, K, TiO, H₂O, CO, CH₄, CO₂ e NH₃. . Adaptado de Madhusudhan, 2019.³ 22
- Figura 4: Representação esquemática do espectro eletromagnético, indicando a distribuição das bandas de radiação (rádio, micro-ondas, infravermelho, ultravioleta, raios X e raios gama) em ordem crescente de frequência e energia, e decrescente de comprimento de onda. Adaptado de N. Hanacek/NIST⁴ 23

Figura 5:	Esquema de emissão e absorção envolvendo um sistema de três níveis. $h\nu$ representa a energia da radiação emitida e liberada a partir da transição. Adaptado de Tennyson, 2005. ⁵	24
Figura 6:	Energia potencial para um oscilador anarmônico (curva contínua) e para um oscilador harmônico (curva tracejada). Também são mostrados os níveis de energia vibracional do estado ligado para o modelo anarmônico. Em contraste com o oscilador harmônico, o modelo anarmônico possui apenas um número finito de níveis vibracionais ligados. Adaptado de Levine, 2014. ⁶	27
Figura 7:	Diagrama de energia de uma transição eletrônica seguindo o princípio de Franck-Condon. Os poços de potencial correspondem aos estados eletrônicos fundamental (E_0) e excitado (E_1) de uma molécula diatômica, contendo seus níveis vibracionais (ν'' para o estado eletrônico inferior e ν' para o estado superior). As funções de onda vibracionais são representadas qualitativamente dentro de cada poço. A seta roxa indica a transição eletrônica de absorção e a seta verde mostra a transição de emissão. O eixo horizontal R representa a coordenada internuclear. Adaptado de Wikipedia contributors. ⁷	29
Figura 8:	Apresentação esquemática do método geral utilizado para produzir listas de linhas moleculares. Adaptado de Tennyson, 2012. ⁸	35
Figura 9:	Representação de uma rede espectroscópica com as elipses sendo os níveis de energia e as conexões entre elas sendo as transições associadas. Os números em parênteses representam o número total de transições permitidas naquele nível de energia. Adaptado de Cszar, 2011. ⁹	39

Figura 10:	Diagrama de Venn entre as moléculas modeladas pelos bancos de dados ExoMol, HITRAN e GEISA, evidenciando a quantidade de moléculas presentes exclusivamente ou em múltiplos bancos de dados com alguns exemplos de moléculas presentes nas diferentes regiões do diagrama.	45
Figura 11:	Estados eletrônicos do TiO incluídos no modelo espectroscópico de energia. Adaptado de McKemmish, 2017. ¹⁰	47
Figura 12:	Visão geral do espectro completo de TiO, considerando ToTo como função da temperatura para $T = 1000, 2000, 3000$ e 5000 K. Adaptado de McKemmish, 2019. ¹¹	49
Figura 13:	Ajustes dos espectros sintéticos aos espectros observados de GJ 15A (painel esquerdo) e GJ 15B (painel direito) com razões isotópicas de Ti mostradas pelas linhas azuis. Os espectros observados são mostrados pelas linhas vermelhas, e os fluxos calculados apenas para ^{48}TiO são mostrados pelas linhas verdes. Setas apontando para baixo indicam linhas de Fe I. Adaptado de Pavlenko, 2020. ¹²	50

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Moléculas já detectadas nas atmosferas de estrelas do tipo M, S, C, bem como do Sol. Adaptado de Wilson, 2003. ²	20
Tabela 2:	Classificação dos rotores. Adaptado de Tielens, 2021. ¹³	26
Tabela 3:	Designações por letras para o número quântico do momento angular orbital total projetado, Λ , para moléculas diatômicas. Adaptado de Tennyson, 2005. ⁵	30
Tabela 4:	Regras de seleção para espectros de moléculas diatômicas que sofrem transições elétricas de dipolo permitidas. Adaptado de Tennyson, 2005. ⁵	30
Tabela 5:	Comparação entre bancos de dados espectroscópicos ExoMol, ExoPhoto, HITRAN, HITEMP e GEISA em relação aos parâmetros T_{max} , faixa espectral, número de moléculas, origem dos dados, aplicações astrofísicas típicas e atualização mais recente.	44

Lista de Siglas e Abreviações

IR	Infravermelho (<i>Infra-red</i>)
HITRAN	Banco de Dados de Absorção Molecular por Transmissão de Alta Resolução (<i>High-resolution Transmission Molecular Absorption Database</i>)
GEISA	Gestão e Estudo das Informações Espectroscópicas Atmosféricas (<i>Management and Study of Atmospheric Spectroscopic Information</i>)
JWST	Telescópio Espacial James Webb (<i>James Webb Space Telescope</i>)
NIRSpec	Espectrógrafo do Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared Spectrograph</i>)
NIRISS	Imagemador de Infravermelho Próximo e Espectrógrafo Sem Fenda (<i>Near Infrared Imager and Slitless Spectrograph</i>)
NIRCam	Câmara de Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared Camera</i>)
MIRI	Instrumento de Infravermelho Médio (<i>Mid-Infrared Instrument</i>)
VLT	Telescópio Muito Grande (<i>Very Large Telescope</i>)
SPHERE	Sistema Espectropolarimétrico de Alto Contraste para Exoplanetas (<i>Spectro-Polarimetric High-contrast Exoplanet REsearch</i>)
ESO	Observatório Europeu do Sul (<i>European Southern Observatory</i>)
IRDIS	Imageador e Espectrógrafo de Banda Dupla no Infravermelho (<i>Infra-Red Dual Imaging and Spectroscopy</i>)
ZIMPOL	Polarímetro de Imagem de Zurique (<i>Zurich Imaging Polarimeter</i>)
DMS	Superfície de Momento de Dipolo (<i>Dipole Moment Surface</i>)
PES	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
PEC	Curva de Energia Potencial (<i>Potential Energy Curve</i>)
DMC	Curva de Momento de Dipolo (<i>Dipole Moment Curve</i>)

MRCI	Interação de Configuração Multirreferencial (<i>Multireference Configuration Interaction</i>)
icMRCI	Interação de Configuração Multirreferencial Contraída Internamente (<i>Internally Contracted Multireference Configuration Interaction</i>)
CASSCF	Campo Autoconsistente de Espaço Ativo Completo (<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>)
aug-cc-pVnZ	Conjunto de bases consistentes na correlação de Dunning com funções difusas (<i>Dunning correlation-consistent basis set with diffuse functions</i>)
CCSD(T)-F12b	Coupled Cluster com Singles, Doubles e Correlação Tripla Explícita F12b (<i>Coupled Cluster with Singles, Doubles and Perturbative Triples, Explicitly Correlated F12b</i>)
EKE	Operador de Energia Cinética Exata (<i>Exact Kinetic Energy Operator</i>)
DVR	Representação em Variáveis Discretas (<i>Discrete Variable Representation</i>)
MARVEL	Nível Experimental de Rotação–Vibração Ativo Medido (<i>Measured Active Rotation–Vibration Experimental Level</i>)
RMSE	Erros Quadráticos Médios (<i>Root Mean Square Error</i>)
UV	Ultravioleta (<i>Ultraviolet</i>)
HITEMP	Banco de Dados Espectroscópico Molecular para Altas Temperaturas (<i>High-temperature Molecular Spectroscopic Database</i>)
EMO	Oscilador de Morse Estendido (<i>Extended Morse Oscillator</i>)
SOC	Curva de Acoplamento Spin-Órbita (<i>Spin-Orbit Coupling Curve</i>)
UV-Vis	Ultravioleta e Visível (<i>Ultraviolet-Visible</i>)
ELT	Telescópio Extremamente Grande (<i>Extremely Large Telescope</i>)
ML	Aprendizagem de Máquina (<i>Machine Learning</i>)

Sumário

1. Introdução	13
2. Revisão Bibliográfica	17
2.1. Espécies químicas em ambientes astrofísicos	17
2.1.1 Atmosfera de estrelas frias e anãs-marrons.....	18
2.1.2 Atmosfera de exoplanetas	21
2.2. Espectroscopia astronômica	22
2.2.1 Fundamentos	23
2.2.2 Aplicações.....	30
2.2.3 Instrumentação.....	32
2.3. Construção de lista de linhas com cálculos <i>ab initio</i>	33
2.3.1 Etapas do cálculo.....	34
2.3.2 Cálculo da estrutura eletrônica.....	36
2.3.3 Resolução do movimento nuclear	37
2.3.4 Refinamento com dados experimentais	39
2.4. Bancos de dados	41
2.4.1 ExoMol	41
2.4.2 HITRAN	42
2.4.3 GEISA	43
2.5. Exemplo de aplicação — TiO	46
2.6. Desafios e perspectivas futuras.....	51
3. Considerações Finais	52
Referências	53

1. Introdução

A cosmologia é o ramo da astronomia dedicado à compreensão da origem, evolução, estrutura e destino do Universo. Por ser uma área interdisciplinar, além de fenômenos físicos, seus estudos envolvem a investigação de processos e fenômenos químicos, de modo que o estudo das moléculas e, conseqüentemente, de seus constituintes fundamentais, os átomos, é essencial para a compreensão da composição e da evolução do cosmos.^{14,15}

Sabe-se que o átomo é formado por elétrons, nêutrons e prótons, porém a natureza dessas partículas é distinta. Os elétrons são classificados como léptons — partículas fundamentais — enquanto nêutrons e prótons são bárions, ou seja, partículas compostas por três quarks. De acordo com um estudo cosmológico, a matéria bariônica corresponde a cerca de 4,6 % da massa total do Universo. Desse total, aproximadamente 98 % correspondem aos elementos hidrogênio e hélio, sendo que apenas 2 % são referentes a elementos mais pesados.^{16–19}

Apesar de ser baixa, esta fração bariônica, em especial dos átomos mais pesados, é fundamental para a formação de estruturas como galáxias, estrelas e planetas. A investigação dos processos associados à formação e evolução desses sistemas constitui um aspecto central para a compreensão do Universo. Nesse contexto, o estudo dos compostos moleculares em ambientes astrofísicos torna-se igualmente fundamental, fornecendo informações cruciais sobre a química e a física desses objetos.¹⁵

No espaço, as moléculas podem ser encontradas em diversas regiões, como no meio interestelar e circumestelar, em atmosferas de estrelas, anãs-marrons e planetas, assim como em nebulosas, cometas, supernovas e galáxias.^{13,20} Os espectros moleculares são ferramentas essenciais para inferir propriedades físicas e dinâmicas do meio interestelar, bem como os processos que regulam sua evolução.¹³ Na modelagem de atmosferas de exoplanetas, eles desempenham um papel crucial ao fornecer informações sobre suas condições físico-químicas.^{3,21}

Para que as moléculas possam ser identificadas em objetos astronômicos e utilizadas em modelagens e outros estudos astrofísicos, a espectroscopia se estabelece como uma das

principais ferramentas. Fora do Sistema Solar, a análise da radiação eletromagnética é, na maioria dos casos, a única forma de obter informações sobre esses objetos. Desde o advento do radiotelescópio, a astroquímica — sobretudo a astronomia molecular — foi revolucionada. Em 1937, as primeiras moléculas foram detectadas no meio interestelar. Desde então, o número de espécies moleculares descobertas em diversas regiões do espaço aumentou consideravelmente, contando com a identificação de mais de 170 delas, desde diatômicas, como FeH, até poliatômicas, como o benzeno.^{2,22,23}

A análise de um espectro de linhas astronômico, principalmente de alta resolução, pode revelar inúmeras informações fundamentais, como a composição química do objeto em estudo, parâmetros físicos como a temperatura, a abundância relativa das espécies, além de movimentos, condições físicas locais e a presença de campos magnéticos.^{5,18} Contudo, a interpretação desses espectros requer conhecimento prévio das propriedades das espécies químicas envolvidas, obtido por meio de estudos teóricos e experimentais que forneçam os parâmetros necessários.

Planetas e estrelas frias possuem baixa luminosidade, suas radiações têm pico no infravermelho (IR) e suas atmosferas são dominadas por moléculas de alta absorção.^{5,20} Assim, a modelagem de atmosferas planetárias e estelares torna-se um desafio, pois seus espectros são extremamente complexos, com inúmeras linhas espectrais que podem ser alargadas por efeitos de alta pressão e temperatura²¹ — o que pode ser exemplificado pela Figura 1, a qual mostra o espectro de um exoplaneta obtido por meio de observações recentes.

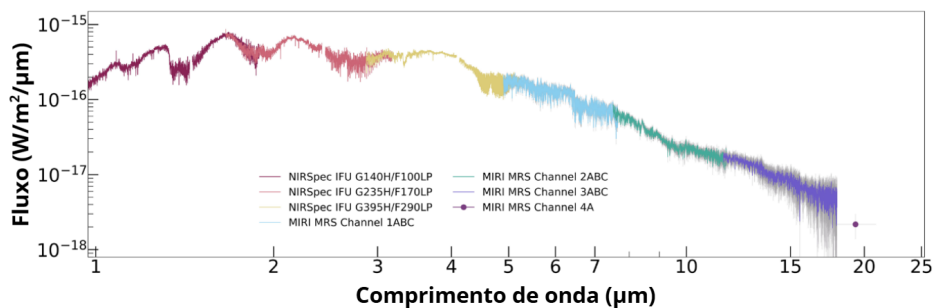


Figura 1: Espectro completo do exoplaneta VHS 1256 b obtido com os modos de observação NIRSPEC IFU e MIRI MRS do JWST, com o eixo vertical referente ao fluxo ($\text{W}/\text{m}^2/\mu\text{m}$) e o horizontal referente ao comprimento de onda em μm . Adaptado de Miles, 2023.¹

Nesse contexto, a construção de listas de linhas espectroscópicas precisas torna-se indispensável. Uma lista de linhas consiste em dados de frequências e probabilidades de transição para uma molécula, podendo ser complementada por outras propriedades, como fatores de degenerescência, energias de estados inferiores e funções de partição — fornecendo assim a dependência das transições em função da temperatura — além de parâmetros de alargamento por pressão.²⁴

Para suprir a necessidade por tais parâmetros espectroscópicos, foram desenvolvidos bancos de dados como HITRAN (Banco de Dados de Absorção Molecular por Transmissão de Alta Resolução),²⁵ GEISA (Gestão e Estudo das Informações Espectroscópicas Atmosféricas)²⁶ e ExoMol,²¹ os quais são responsáveis pelo fornecimento de informações de transições moleculares de interesse atmosférico, de modo que o último se dedica a espectros em altas temperaturas relevantes para a astrofísica.

Adicionalmente, instrumentos observacionais modernos, como o Telescópio Espacial James Webb (JWST), o *Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array* (ALMA) e o *Very Large Telescope* (VLT), ampliam cada vez mais a gama de espectros em diversas regiões do Universo, especialmente de atmosferas de exoplanetas.^{1,27} Com mais espectros astronômicos, maior é a demanda por ampliar os bancos de dados de transições das moléculas de interesse, a fim de interpretá-los.²²

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo apresentar como a espectroscopia molecular, especialmente a construção de bancos de dados de transições — listas de linhas — gerados a partir de métodos computacionais, pode ser empregada para analisar e interpretar espectros astronômicos em ambientes frios o suficiente para que contenham moléculas em suas atmosferas, especialmente na região do IR. Cabe ressaltar, também, que apesar de exemplos de moléculas poliatômicas serem citadas, a monografia está centrada nas moléculas diatômicas, de modo que tanto os fundamentos quanto o exemplo de aplicação apresentados são referentes a essa classe de moléculas.

Para tal, foram consultados livros didáticos da área, a fim de melhor explicitar os principais fundamentos referentes ao tema. Além disso, foram consultadas bases de dados científicas — como Google Scholar, Scopus e Web of Science — a partir de termos

como “*molecular line list*”, “*molecular astrophysics*” e “*astrochemistry*” com o intuito de procurar artigos relacionados, fora a busca pelos principais bancos de dados de espectros moleculares existentes.

A presente monografia está estruturada, essencialmente, em duas partes: a primeira dedicada aos fundamentos teóricos, e a segunda voltada para os aspectos aplicados. Primeiramente, serão expostos os principais ambientes espaciais onde moléculas podem ser encontradas. Assim, aspectos da espectroscopia molecular necessários ao entendimento das listas de linhas de moléculas diatômicas serão detalhados. Posteriormente, serão descritas as etapas centrais envolvidas na construção de listas de linhas com métodos *ab initio*, além dos principais bancos de dados que contêm dados de transições moleculares capazes de fundamentar a identificação de moléculas no espaço. Por fim, um exemplo prático será mostrado, desde a construção das listas de linhas até a identificação da molécula e utilização em modelagens astrofísicas.

Dessa forma, espera-se que este texto sirva como uma introdução acessível ao papel das listas de linhas e das abordagens computacionais na identificação espectroscópica de moléculas em contextos astrofísicos, contribuindo para a formação de uma base que possibilite futuras explorações na área.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Espécies químicas em ambientes astrofísicos

Por muitos anos, acreditava-se que não havia uma abundância significativa de moléculas no espaço, de modo que a espectroscopia astronômica mantinha o foco em apenas espécies atômicas. No entanto, nas últimas décadas, a exploração de novos comprimentos de onda — por exemplo, o IR e regiões submilimétricas — em decorrência de telescópios com novas tecnologias, mostrou que as moléculas estão presentes em uma diversidade de sistemas astronômicos.^{2,13}

Alguns dos principais exemplos de objetos nos quais espécies moleculares podem ser encontradas são: no meio interestelar, no meio circumestelar, nas manchas solares, em cometas e em regiões atmosféricas, como em estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas — definidos como planetas presentes fora do Sistema Solar. Cada uma dessas regiões possui propriedades físico-químicas distintas, de modo que diferentes métodos de detecção são utilizados.^{2,13,20} Uma das principais características que diferem esses sistemas, e que implicam na utilização de diferentes abordagens espectroscópicas, é a temperatura. Enquanto regiões do meio interestelar possuem temperaturas típicas inferiores a 50 K, regiões atmosféricas de exoplanetas e de estrelas frias podem atingir temperaturas de até 4000 K.²⁰

Para as regiões com baixa temperatura, as moléculas são estudadas, essencialmente, a partir de espectros puramente rotacionais, por meio da utilização do radiotelescópio. No entanto, os ambientes atmosféricos possuem picos de emissão na região do IR.²⁰ Nesses casos, os espectros podem possuir linhas de absorção na ordem de grandeza de 10^9 , além de bandas alargadas por efeitos de pressão e temperatura. Desse modo, são imprescindíveis estudos teóricos e laboratoriais capazes de auxiliar na interpretação desses espectros — tais como a construção de listas de linhas.²⁸ Assim, em decorrência das listas de linhas melhor discutidas na presente revisão serem aplicadas a ambientes atmosféricos quentes, tais como atmosferas de planetas e estrelas frias, serão esses os sistemas melhor detalhados nas seguintes seções.

2.1.1 Atmosfera de estrelas frias e anãs-marrons

Para a astronomia, todos os elementos que não são H e He são considerados metais. A metalicidade de uma estrela diz respeito à abundância de ferro em relação ao hidrogênio em comparação com essa mesma razão no Sol. Ela é uma propriedade importante nos objetos estelares, de modo que influencia diretamente na opacidade dos objetos estelares.¹⁸ Além desse parâmetro, as estrelas podem ser classificadas de acordo com a sua cor, sua temperatura e sua luminosidade. A nomenclatura mais aceita segue o padrão O B A F G K M, variando, por exemplo, desde 60.000 K (azul, estrelas do tipo O inicial) até 2.400 K (vermelho, estrelas do tipo M tardio).²⁰

Em relação à luminosidade, a classificação varia entre supergigantes, gigantes e anãs, da mais à menos luminosa, respectivamente. Anãs-marrons são objetos descobertos relativamente recentemente, os quais são menores e mais frios que estrelas do tipo M. No entanto, não são considerados estrelas, uma vez que não são massivos o suficiente para que átomos de hidrogênio sejam queimados em seu núcleo. Classificações foram adicionadas para incluir esses objetos, com nomenclaturas L, T e Y.²⁰

A Figura 2 mostra a relação entre os tipos de moléculas (diatômicas ou poliatômicas) encontradas em cada faixa de temperatura em diferentes ambientes.

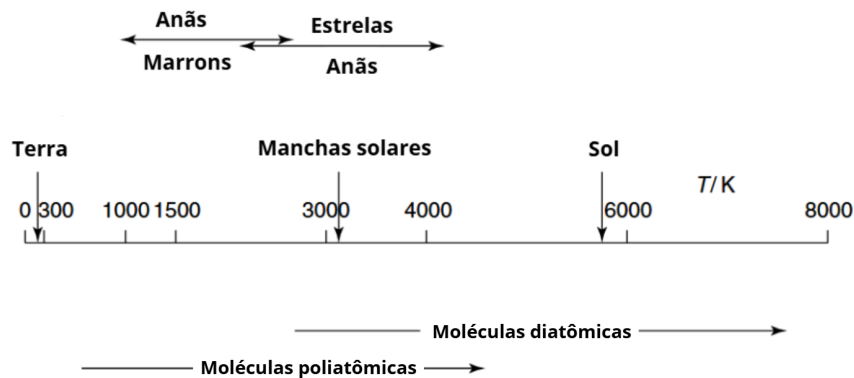


Figura 2: Esquema representando a faixa de temperatura aproximada em que classes de moléculas são encontradas em diferentes sistemas astronômicos. Adaptado de Wilson, 2003.²

As estrelas e outros objetos frios possuem uma variedade de óxidos e metais de transição em suas atmosferas. Por exemplo, estrelas mais frias do tipo A são conhecidas

por possuírem transições eletrônicas de espécies como TiO e VO na região do infravermelho próximo. Já objetos do tipo L, os quais possuem temperaturas típicas de 2400 - 1300 K, são caracterizados pela presença de transições eletrônicas de espécies como FeH e CrH, também na região do infravermelho próximo. Anãs-marrons do tipo T — com temperaturas de 1300 - 700 K — apresentam inúmeras bandas de absorção sobretônicas advindas de transições rotovibracionais de moléculas maiores, como metano e água. Anãs-marrons do tipo Y — com temperaturas típicas de 600 - 700 K — também possuem fortes bandas sobretônicas de absorção da molécula de amônia.²⁰

A composição molecular das atmosferas estelares se divide, essencialmente, em três categorias: estrelas do tipo M — ricas em oxigênio — estrelas do tipo C — ricas em carbono — e estrelas do tipo S, mais raras, que possuem carbono e oxigênio na mesma proporção. A Tabela 1 apresenta moléculas que já foram identificadas com confiabilidade nessas diferentes classes de estrelas.^{2,29}

Tabela 1: Moléculas já detectadas nas atmosferas de estrelas do tipo M, S, C, bem como do Sol. Adaptado de Wilson, 2003.²

Molécula	Sol	M	S	C	Molécula	Sol	M	S	C
AlH	x	x	x	x	H ₂	x	x	x	x
CaH	x	x			LaO			x	
CrO		x			NH	x	x		x
CH	x	x	x	x	ScO	x	x	x	
CS				x	SiN		x		x
GeH				x	TiH	x	x		
HCl	x		x		VO		x	x	
MgO		x			ZnH	x	x		
OH	x	x	x		ZrH				x
SiH	x	x	x	x	SiH ⁺	x			x
SnH				x	C ₂ H ₂				x
TiS			x		HCN				x
YS			x		BO		x		
ZrS			x		CeO			x	
C ₂ H				x	C ₂	x			
CaOH		x			CO	x	x	x	x
SiC ₂				x	FeH	x	x	x	
AlO		x			HF	x	x	x	x
CaCl				x	MgH	x	x	x	
CrH				x	NiH	x			
CN	x	x	x	x	SiF		x		
CuH	x			x	SiO	x	x	x	
TiO	x	x	x		C ₃				x
YO			x	x					
ZrO	x	x	x						
CH ⁺	x								
H ₂ O	x	x							

2.1.2 Atmosfera de exoplanetas

Desde a primeira descoberta de planetas fora do Sistema Solar — mais conhecidos como exoplanetas — em meados da década de 1990,^{30,31} mais de 5000 deles já foram identificados, apresentando propriedades distintas dos planetas previamente conhecidos.^{3,32} Os tamanhos e massas dos planetas do Sistema Solar distribuem-se em três categorias principais: os gigantes gasosos, os gigantes gelados e os planetas terrestres. Além disso, eles possuem temperaturas que variam de 50 à 500 K. Em contraste, os exoplanetas conhecidos até então apresentam propriedades distintas, com temperaturas variando entre 200 e 4.000 K e raios e massas distribuídos continuamente. Consequentemente, as atmosferas desses planetas também apresentam características e propriedades significativamente diferentes em relação às dos planetas do Sistema Solar.³

Os exoplanetas podem ser divididos em algumas categorias, especialmente em relação à sua composição e tamanho. Gigantes gasosos são planetas com tamanho igual ou maior que Saturno ou Júpiter. Dentre eles, destacam-se os Júpiteres quentes, cujas temperaturas atmosféricas são extremamente elevadas. Além desses, existem: os neptunianos, com tamanho próximo ao de Netuno ou Urano, apresentando atmosferas dominadas por hidrogênio e hélio; os mini-Netunos, planetas menores que Netuno, mas maiores que a Terra; os planetas terrestres, com tamanho igual ou menor que a Terra e compostos por rocha, silicatos, água ou carbono; e as Super-Terras, planetas terrestres mais massivos que a Terra mas mais leves que Netuno, podendo ou não ter atmosferas.³¹

A Figura 3 mostra as espécies químicas proeminentes em atmosferas de exoplanetas bem como a região do espectro onde podem ser observadas.³ Em uma atmosfera planetária com composição próxima à do Sol e com temperaturas superiores a 1.000 K, espera-se que possua as moléculas H_2 , H_2O e, dependendo da temperatura e metalicidade — abundância de elementos mais pesados que o hélio e o hidrogênio — CO e CH_4 .³⁰ Algumas das moléculas já identificadas em atmosferas de Júpiteres quentes incluem CH_4 , CO e H_2O . Em atmosferas de super-terras, Tennyson e colaboradores (2017)²⁴ relataram algumas das espécies proeminentes, sendo elas CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , H_2 , HCl , HCN , HF , H_2O , H_2S , KCl , KOH , MgO , $Mg(OH)_2$, $NaCl$, $NaOH$, NH_3 , NO , OH , PO_2 , SiO , SiO_2 , SO , SO_2 , SO_3

e ZnS.

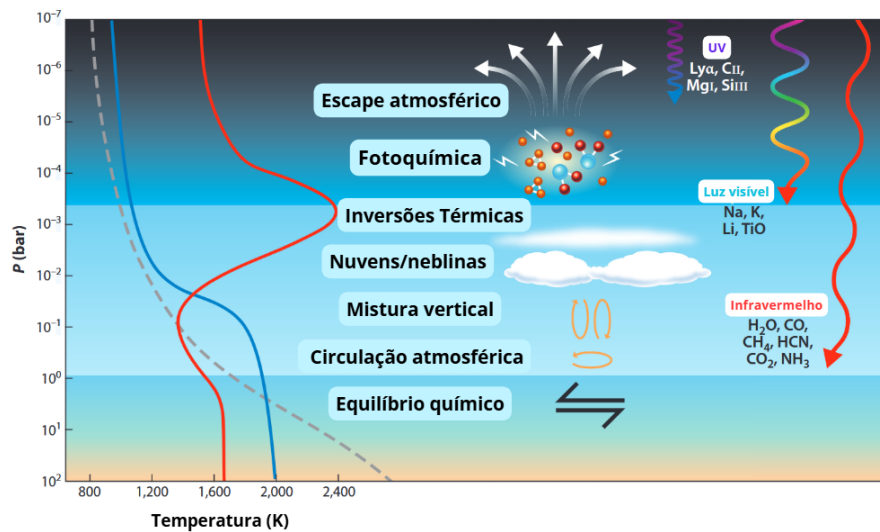


Figura 3: Processos físicos e químicos em atmosferas de exoplanetas ao longo de diferentes pressões e temperaturas. O eixo vertical mostra a pressão atmosférica (de 10^2 a 10^{-7} bar) e o eixo horizontal a temperatura (800–2400 K). Diversos regimes atmosféricos são indicados, desde o equilíbrio químico nas camadas mais profundas até fenômenos de escape atmosférico nas regiões superiores. Também são assinaladas as faixas espectrais relevantes (ultravioleta, luz visível e infravermelho) e os principais absorvedores em cada região, como Na, K, TiO, H_2O , CO, CH_4 , CO_2 e NH_3 . . Adaptado de Madhusudhan, 2019.³

Tanto para a identificação de moléculas em atmosferas de estrelas frias e anãs-marrons quanto em exoplanetas, a espectroscopia se estabelece como a principal ferramenta. Dessa maneira, a seção seguinte será dedicada à explicação dos fundamentos básicos da espectroscopia molecular aplicada à astronomia, centrada em moléculas diatômicas.

2.2. Espectroscopia astronômica

Em 1835, o filósofo Auguste Comte afirmou que a humanidade jamais seria capaz de compreender a composição química das estrelas.^{5,33} Hoje, sabe-se que ele estava equivocado, de modo que a evolução da espectroscopia e suas correspondentes técnicas levaram os astrônomos a identificar espécies químicas em diversas partes do Universo. A espectroscopia é uma das ferramentas mais relevantes para a ciência como um todo, sendo definida como o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. O seu estudo parte de Isaac Newton, no século XVII, o qual demonstrou que a luz branca se decompõe em diferentes cores ao passar por um prisma.^{5,34} Essa descoberta deu início

ao entendimento do que posteriormente seria conhecido como o espectro eletromagnético, demonstrado na Figura 4.

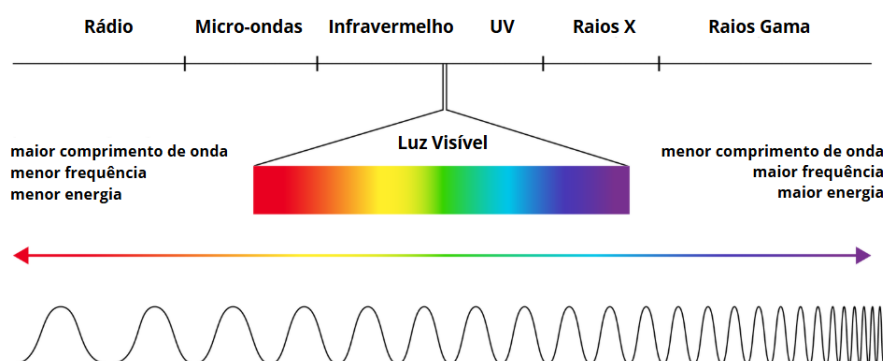


Figura 4: Representação esquemática do espectro eletromagnético, indicando a distribuição das bandas de radiação (rádio, micro-ondas, infravermelho, ultravioleta, raios X e raios gama) em ordem crescente de frequência e energia, e decrescente de comprimento de onda. Adaptado de N. Hanacek/NIST⁴

Mais adiante, Joseph Von Fraunhofer observou que os raios solares que passavam por um prisma, além do espectro visível, apresentavam uma quantidade de linhas escuras — as quais ficaram conhecidas como linhas de Fraunhofer — de maneira que ele acreditava estar relacionadas com a composição do objeto que ele estava observando. Hoje, sabe-se que Joseph Von Fraunhofer estava correto, sendo que essas linhas escuras referem-se à absorção de elementos químicos presentes na superfície solar — além de elementos presentes na atmosfera terrestre, as linhas telúricas.^{5,33,35} Na seção seguinte, serão apresentados os principais fundamentos necessários para o entendimento das listas de linhas espectroscópicas e para a interpretação dos espectros astronômicos.

2.2.1 Fundamentos

As espécies químicas podem passar por fenômenos de absorção e emissão. Se um fóton possuir um valor de energia correspondente à diferença de energia entre dois estados do átomo e a transição associada estiver de acordo com a conservação de momento, tal fóton pode ser absorvido, de modo que o sistema evolui para um estado excitado. O sistema, então, pode decair espontaneamente para o estado fundamental, caracterizando

o fenômeno de emissão.⁵ A variação de energia (ΔE) corresponde a emissão ou absorção de um fóton com frequência ν e comprimento de onda λ de acordo com a relação de ressonância de Bohr:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck e $h\nu$ representa a energia transportada pelo fóton. Assim, cada átomo absorve a luz em determinados comprimentos de onda característicos (Figura 5), de modo que o conjunto de comprimentos de onda absorvidos é único para cada elemento.^{5,36}

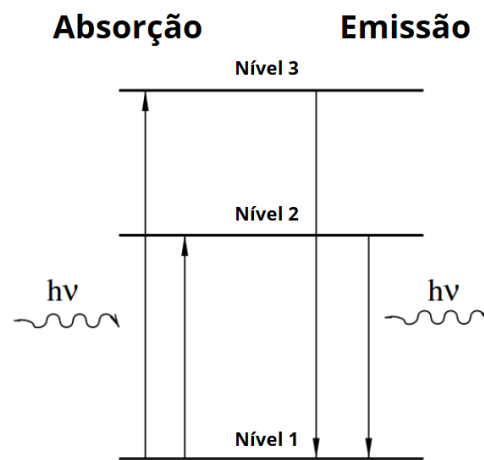


Figura 5: Esquema de emissão e absorção envolvendo um sistema de três níveis. $h\nu$ representa a energia da radiação emitida e liberada a partir da transição. Adaptado de Tennyson, 2005.⁵

A emissão espontânea requer que o sistema possua um grau de excitação. Nessas circunstâncias, a intensidade de um espectro de emissão de um nível j a um nível i pode ser dada por:

$$N_i h\nu_{ji} A_{ij} \quad (2)$$

onde N_j é o número de átomos no estado j por unidade de volume, $h\nu_{ji}$ é a diferença de energia entre os estados e A_{ji} , conhecido como o coeficiente de Einstein A para emissão espontânea, é referente ao número de transições por segundo de um estado j para um estado i .⁵

Analogamente, a intensidade com que um átomo absorve energia, passando de um estado i para um estado j , pode ser dada por:

$$N_i h \nu_{ji} B_{ij} \rho_\nu \quad (3)$$

onde N_i é o número de átomos no estado i , ρ_ν é a densidade da radiação com frequência ν e B_{ij} , e o coeficiente de Einstein B é a probabilidade de transição para absorção. Ambos os coeficientes de Einstein são grandezas fundamentais para determinar probabilidades de transições e independem de o sistema estar em equilíbrio termodinâmico, sendo amplamente utilizados em estudos de espectroscopia astronômica.^{5,13}

Quando se trata de átomos, os espectros estão associados a excitações eletrônicas. No entanto, as moléculas constituem sistemas mais complexos, capazes de apresentar outros tipos de transições relevantes para a sua identificação — tais como rotações, vibrações e dissociações. Cada um desses fenômenos possui uma escala de energia característica e, portanto, manifesta-se em diferentes regiões do espectro eletromagnético, originando bandas espectrais distintas.

Na região do espectro eletromagnético (Figura 4) correspondente ao rádio e aos microondas, possuindo uma menor energia, ocorrem, tipicamente, fenômenos de rotação das moléculas; ao passar para a região do infravermelho, iniciam-se fenômenos de vibração das ligações; em uma energia ainda superior, correspondente à radiação ultravioleta, transições eletrônicas e dissociações moleculares passam a ocorrer.^{5,36}

Os níveis rotacionais de um sistema podem ser caracterizados pela sua constante rotacional, a qual depende, essencialmente, da componente do momento de inércia, associada ao respectivo eixo principal, bem como \hbar (constante de Planck dividida por 2π) — Equação 4. Além disso, a intensidade das transições rotacionais é proporcional ao quadrado do momento dipolo da molécula, que, por sua vez, depende da assimetria da distribuição das suas cargas.

$$A = \frac{\hbar^2}{I_a}, \quad B = \frac{\hbar^2}{I_b}, \quad C = \frac{\hbar^2}{I_c}. \quad (4)$$

O modelo do rotor rígido permite a resolução do movimento rotacional molecular, descrevendo como as moléculas podem ser classificadas conforme suas constantes rotaci-

onais e simetria estrutural. A Tabela 2 mostra os vários tipos de rotores com diferentes constantes rotacionais, divididos de acordo com a relação entre seus momentos de inércia e constantes rotacionais.^{13,18}

Tabela 2: Classificação dos rotores. Adaptado de Tielens, 2021.¹³

Momento de inércia	Simetria	Constantes rotacionais	Exemplo
$I_a = I_b = I_c$	Topo esférico	$A = B = C$	$\text{CH}_4^a, \text{SF}_6^a$
$I_a = 0, I_b = I_c$	Molécula linear	$A = \infty, B = C$	CO, CO_2^a
$I_a < I_b = I_c$	Topo simétrico prólato	$A > B = C$	C_2H_6
$I_a = I_b < I_c$	Topo simétrico oblato	$A = B > C$	C_6H_6
$I_a < I_b < I_c$	Topo assimétrico	$A > B > C$	H_2O

^a Essas moléculas simétricas não possuem dipolo permanente e, portanto, não apresentam espectro rotacional puro.

A energia dos níveis rotacionais está associada, também, à simetria molecular. Para moléculas lineares, ela pode ser dada pela Equação 5, onde J é o número quântico rotacional. A regra de seleção, nesse caso, é de $\Delta J = 1$.

$$E_J = BJ(J + 1) \quad (5)$$

Para uma simetria topo prolato a energia é dada pela Equação 6, já para a topo oblato, Equação 7. Nesses casos, o K é a projeção de J ao longo do eixo de simetria da molécula, de modo que a regra de seleção permanece $\Delta J = 1$ e, de modo geral, $\Delta K = 0$.¹⁸

$$E_J = BJ(J + 1) + (A - B)K^2, \quad (6)$$

$$E_J = BJ(J + 1) + (C - B)K^2. \quad (7)$$

Para o caso topo esférico, como não há momento dipolo permanente, a transição puramente rotacional não é permitida. A presença de uma distorção centrífuga em torno do eixo de rotação pode induzir um pequeno momento de dipolo temporário, levando a um espectro rotacional fraco. Para moléculas de topo assimétrico, não existe solução analítica para seus níveis de energia, de modo que a sua regra de seleção é mais geral, com $\Delta J = 0, \pm 1$.¹⁸

As moléculas vibram de acordo com seus graus de liberdade — $3N - 6$ ou $3N - 5$ se a molécula for linear. A partir do oscilador harmônico, chega-se que os níveis de energia associados à essa vibração são:

$$E_v = \hbar\omega\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (8)$$

com v sendo o número quântico vibracional e ω a frequência angular, dada por:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

com k sendo a constante de força do modo vibracional e μ a massa reduzida.

O modelo do oscilador harmônico pode descrever bem as vibrações em torno do equilíbrio, apesar de, na maioria das vezes, não possuir acurácia em oscilações mais distantes do equilíbrio, bem como em processos dissociativos. Nesse contexto, existem outros potenciais, como os anarmônicos, capazes de descrever melhor as ligações químicas (Figura 6).

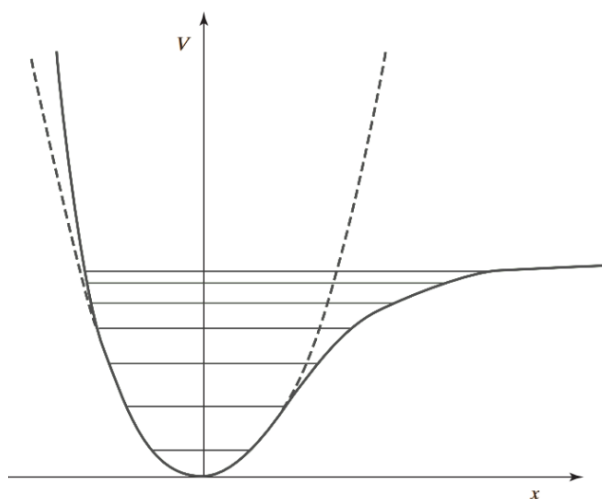


Figura 6: Energia potencial para um oscilador anarmônico (curva contínua) e para um oscilador harmônico (curva tracejada). Também são mostrados os níveis de energia vibracional do estado ligado para o modelo anarmônico. Em contraste com o oscilador harmônico, o modelo anarmônico possui apenas um número finito de níveis vibracionais ligados. Adaptado de Levine, 2014.⁶

O potencial de uma molécula pode ser expandido em série de Taylor em torno da posição de equilíbrio, de modo a representar a energia potencial em função das variações

das distâncias interatômicas. Para moléculas diatômicas, essa expansão é expressa pela Equação 10, em que R representa a distância interatômica, R_e a distância de equilíbrio e n a ordem da derivada.¹³

$$E(R) = \sum_n \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n E}{\partial R^n} \right)_{R_e} (R - R_e)^n \quad (10)$$

Para $n = 2$, temos que a derivada segunda da energia potencial em relação à distância interatômica é a constante de força da ligação (k), em concordância com o modelo do oscilador harmônico:

$$k = \left. \frac{d^2 U}{dR^2} \right|_{R=R_e} \quad (11)$$

Para ordens superiores de derivadas, são incluídos termos de anarmonicidade, aproximando-se das vibrações moleculares.

As transições vibracionais e rotacionais não ocorrem, na maioria das vezes, de forma independente, sendo mais apropriadamente descritas como transições rotovibracionais. Para a construção de listas de linhas espectroscópicas rotovibracionais, curvas e superfícies de energia potencial molecular desempenham um papel fundamental, servindo como base para a reprodução do espectro, por meio da expansão de Dunham (Equação 12).¹³

$$E(v, J) = \sum_{k,l} Y_{k,l} \left(v + \frac{1}{2} \right)^k (J(J+1))^l. \quad (12)$$

Com v e J os números quânticos vibracionais e rotacionais, respectivamente, e $Y_{k,l}$ sendo os parâmetros de Dunham, ajustados a partir de dados experimentais.¹³ Tais parâmetros podem ser relacionados com as constantes espectroscópicas convencionais. Por exemplo, o termo $Y_{1,0}$ é puramente vibracional, relacionando-se com ω (frequência angular vibracional). O termo $Y_{0,1}$, sendo puramente rotacional, relaciona-se com a B (constante rotacional). Além desses, existem termos puramente vibracionais ou rotacionais de ordens superiores, que se associam a correções de anarmonicidade e de distorção centrífuga, e termos de acoplamento rotovibracional, como $Y_{1,1}$. Para mais detalhes, recomenda-se a consulta ao capítulo 7 do livro *Spectra of Atoms and Molecules*, de Peter F. Bernath.³⁷

Tabela 3: Designações por letras para o número quântico do momento angular orbital total projetado, Λ , para moléculas diatômicas. Adaptado de Tennyson, 2005.⁵

$\Lambda =$	0	1	2	3	4 ...
Orbitais	σ	π	δ	ϕ	$\gamma \dots$
Estados	Σ	Π	Δ	Φ	$\Gamma \dots$
Degenerescência	1	2	2	2	2 ...

As regras de seleção associadas às transições resultam da conservação do momento angular. No caso de moléculas diatômicas, consideram-se tipicamente as transições permitidas por dipolo elétrico (Tabela 4), já que boa parte dos estados eletrônicos excitados possuem curvas de energia que levam à dissociação.⁵

Tabela 4: Regras de seleção para espectros de moléculas diatômicas que sofrem transições elétricas de dipolo permitidas. Adaptado de Tennyson, 2005.⁵

rotações	$\Delta J = \pm 1$	para $\Lambda = 0 - 0$,
	$\Delta J = 0, \pm 1$	mas não $J = 0 - 0$, para outros $\Delta\Lambda$.
Vibrações	Δv qualquer	
Spin	$\Delta S = 0$	
Orbital	$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$	
Estados Σ	$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$,	$\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$.
Simetria	$g \leftrightarrow u$	Somente moléculas homonucleares.

2.2.2 Aplicações

O estudo da radiação eletromagnética é o que permite a obtenção de informações sobre objetos astronômicos dentro e, especialmente, fora do Sistema Solar. Um maior detalhamento pode ser obtido por meio de estudos de alta resolução, os quais envolvem detectar a luz em função de seus comprimentos de onda, permitindo que as bandas referentes às diferentes regiões do espectro sejam identificadas separadamente.⁵

Fora a composição química, a qual é obtida por meio da análise da transição característica, as linhas observadas nos espectros astronômicos podem revelar inúmeras outras informações sobre o objeto que está sendo observado. Por exemplo, o nível de excitação do sistema, atribuído a certas transições, pode indicar a temperatura do ambiente.

No equilíbrio termodinâmico, a ocupação de um nível P_i é determinada pela distribuição de Boltzmann:¹⁸

$$P_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{Q(T)} \quad (13)$$

onde há uma somatória entre todos os níveis i , de energia E_i e degenerescência g_i , com T sendo a temperatura, k a constante de Boltzmann e $Q(T)$ a função de partição. A função de partição fornece informações sobre a distribuição dos níveis de energia, sendo importantes para determinar o comportamento das moléculas em função da temperatura.¹⁸

Os isotopólogos são moléculas compostas por diferentes isótopos, de modo que se distinguem entre si em função de sua massa reduzida. Como consequência, tanto o momento de inércia quanto a frequência vibracional — que dependem da massa — são alterados, deslocando as posições das linhas de transições roto-vibracionais. Dessa forma, os espectros dessas moléculas tornam-se ferramentas úteis para a identificação de isótopos.¹⁸

Fenômenos relacionados à pressão também alteram os perfis dos espectros moleculares. As moléculas em uma atmosfera sofrem constantes colisões com outras espécies do meio, as quais causam alargamento nas bandas. Desse modo, quanto mais frequentes forem as colisões, maior é o alargamento, de modo que essa propriedade permite obter informações sobre a densidade de um gás.^{5,18}

Campos magnéticos presentes podem ocasionar um desdobramento das bandas se os estados envolvidos na transição possuírem momento dipolo. Assim, os espectros podem indicar e determinar intensidades de campos magnéticos locais. O desdobramento de linhas espectrais ocasionado por um campo magnético fraco é descrito pelo efeito Zeeman:¹⁸

$$\Delta E = M_J \mu_B g_J B, \quad (14)$$

com μ_B (magneton de Bohr) definido por:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}, \quad (15)$$

no qual \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , e e m_e são a carga e a massa do

elétron, respectivamente, J é o momento angular total do sistema, M_J é a projeção de J ao longo da direção do campo magnético e g_J é o fator de Landé, definido pela intensidade da interação dos níveis da espécie com o campo magnético.¹⁸

Outro efeito relevante, nesse contexto, é o efeito Doppler. Ele é ocasionado pelo movimento dos objetos astronômicos em relação à Terra, de modo que a banda sofre um deslocamento em seu comprimento de onda característico, podendo ser descrito por:

$$\frac{v}{c} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (16)$$

onde v é a velocidade da fonte na direção oposta ao referencial, c é a velocidade da luz, λ é o comprimento de onda de repouso da transição, e $\Delta\lambda$ é a variação no comprimento de onda, conhecida como desvio Doppler, de modo que ele indica o movimento dos objetos estudados.⁵

Todas essas informações dependem de um conhecimento prévio das transições das espécies químicas envolvidas, as quais podem ser obtidas tanto por estudos experimentais quanto por estudos computacionais. Independentemente da fonte, há uma crescente necessidade de gerar listas de linhas espectroscópicas relacionadas a diferentes espécies moleculares, a fim de interpretar os espectros astronômicos.⁵ Essa demanda crescente está diretamente ligada ao avanço dos instrumentos observacionais, cuja precisão exige dados espectroscópicos cada vez mais completos e de alta qualidade.

2.2.3 Instrumentação

Existem diversos telescópios responsáveis por gerar espectros de objetos astronômicos — tais como anãs-marrons, estrelas frias e exoplanetas. Dentre eles, existem duas principais classes, os espaciais e os terrestres, cada um possuindo técnicas de detecção e faixas espectrais diferentes. Uma das vantagens dos telescópios espaciais é a ausência de bandas telúricas de absorção, ocasionadas por espécies presentes na atmosfera terrestre, em especial na região do IR.³⁸

Dentre os telescópios espaciais, destaca-se o Telescópio Espacial James Webb (JWST), lançado em 2021 pela NASA.³⁹ Ele conta com diversos instrumentos espectroscópicos, in-

cluindo o NIRSpec (Espectrógrafo do Infravermelho Próximo), cobrindo a faixa espectral de 0,7 a 5 μm com resoluções variando entre 100 e 2700; o NIRISS (Imagemador de Infravermelho Próximo e Espectrógrafo Sem Fenda), operando entre 0,6 e 2,5 μm com resolução espectral de 300 a 800; o NIRCам (Câmera de Infravermelho Próximo), abrangendo de 0,7 a 5 μm , incluindo um modo entre 2,4 e 5 μm com resolução de 1700; e o MIRI (Instrumento de Infravermelho Médio), cobrindo o intervalo de 5 a 28 μm com resoluções variando de 70 a 3250.⁴⁰ O telescópio já contribuiu com espectros de anãs-marrons,⁴¹ bem como de exoplanetas.¹

Telescópios terrestres também desempenham um papel crucial na obtenção de espectros astronômicos. Apesar da ausência de bandas telúricas, observações realizadas a partir do espaço são mais caras, com tempo reduzido e, historicamente, fornecem resoluções espectrais inferiores às obtidas a partir da Terra,⁵ embora essa tendência esteja se alterando com novas tecnologias. Um exemplo é o SPHERE (Pesquisa de Exoplanetas de Alto Contraste Espectro-Polarimétrica),⁴² que é um sistema de óptica do VLT (Telescópio Muito Grande), construído pelo ESO (Observatório Europeu do Sul), com o principal objetivo de obter imagens e caracterização espectroscópica de exoplanetas. Sua faixa espectral cobre de 0,95 a 1,35 μm com resolução aproximada de 50 e de 0,95 a 1,65 μm com resolução igual a 30. O instrumento também possui o modo IRDIS (Imageador e Espectrógrafo de Banda Dupla no Infravermelho), operando entre 0,95 e 2,32 μm com resoluções variando de 50 a 350, e o modo ZIMPOL (Polarímetro de Imagem de Zurique), cobrindo de 500 a 900 nm.⁴³ Ele também já forneceu espectros de exoplanetas e anãs-marrons.^{44,45}

Os exemplos mencionados representam apenas uma fração dos telescópios e tecnologias capazes de gerar espectros de ambientes astrofísicos, como anãs-marrons, estrelas frias e exoplanetas. A complexidade desses espectros exige dados espectroscópicos detalhados, essenciais para a identificação precisa de moléculas em diferentes contextos astrofísicos.

2.3. Construção de lista de linhas com cálculos *ab initio*

Considerando a complexidade dos espectros astronômicos, cabe a construção de listas de linhas para moléculas que potencialmente podem estar presentes nos ambientes

estudados, as quais podem fornecer constantes espectroscópicas, tais como intensidades e comprimento de onda das bandas, bem como os coeficientes de Einstein.

Nesse contexto, os métodos quânticos *ab initio* tornam-se fundamentais. Tennyson e colaboradores (2012)⁴⁶ relataram as dificuldades associadas à construção experimental de listas de linhas para moléculas em altas temperaturas. Entre os principais desafios mencionados estão a dificuldade de se atingir intensidades de linhas absolutas, a necessidade de fornecer espectros dependentes da temperatura, além da demanda por obter-se um espectro completo com uma grande variedade de comprimentos de onda.

Os autores observam ainda que, mesmo à temperatura ambiente, um espectro experimental ainda não é completo o suficiente para que possa, de fato, fundamentar a identificação de moléculas em ambientes espaciais. Assim, o tratamento mais adequado para esses problemas envolve a aplicação de métodos de química quântica *ab initio*, posteriormente validados e refinados por meio de dados experimentais — processo que será detalhado na Seção 2.3.4.⁸

2.3.1 Etapas do cálculo

Nesta seção, serão apresentadas as etapas de cálculo envolvidas na construção de listas de linhas *ab initio* obtidas por métodos de química quântica. Para isso, será adotada como referência a metodologia proposta por Tennyson e colaboradores (2012),⁴⁶ que desenvolveram o banco de dados ExoMol, responsável por fornecer dados espectroscópicos moleculares de alta qualidade para aplicações em astrofísica. Outras abordagens e metodologias empregadas em diferentes bancos de dados serão discutidas na Seção 2.4, destacando suas principais distinções e aplicações.

A Figura 8 esquematiza o fluxo das principais etapas abordadas na construção das listas de linhas moleculares. Como abordado na Seção 2.1, diversos tipos de moléculas são encontrados em ambientes astrofísicos. Elas podem ser de camada fechada, apresentando transições eletrônicas principalmente na região ultravioleta, ou podem possuir camadas eletrônicas abertas, apresentando uma quantidade de transições eletrônicas significativa na região do infravermelho próximo ou do visível. Para o primeiro caso, são consideradas

transições rotacionais e rotovibracionais apenas no estado fundamental. Para moléculas com camada aberta, por exemplo, óxidos ou hidretos de metais de transição, é necessário considerar transições eletrônicas e, conseqüentemente, estados excitados.⁴⁶

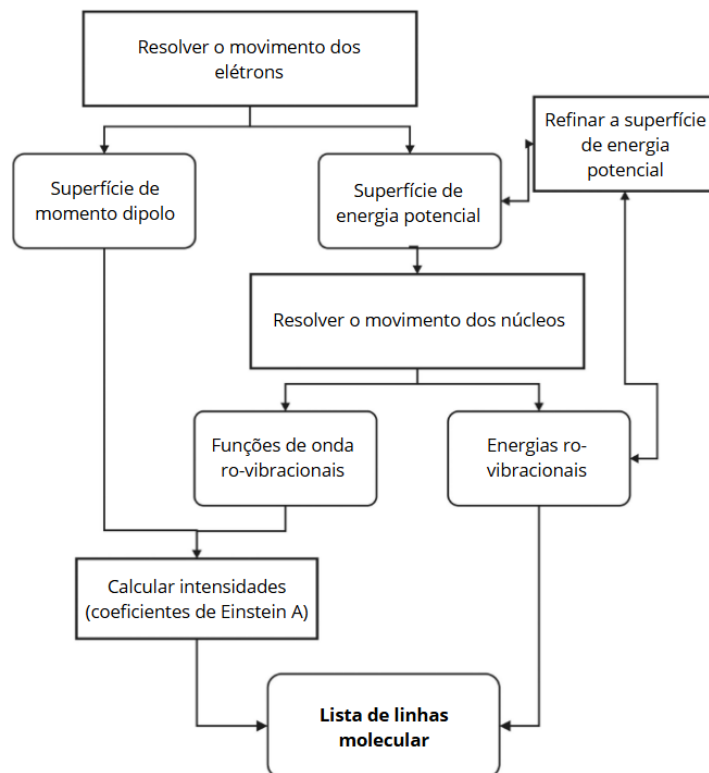


Figura 8: Apresentação esquemática do método geral utilizado para produzir listas de linhas moleculares. Adaptado de Tennyson, 2012.⁸

A construção das listas de linhas baseia-se na aproximação de Born–Oppenheimer, segundo a qual a equação de Schrödinger eletrônica é resolvida separadamente da equação nuclear. Assim, o primeiro passo para a geração de uma lista de linhas de uma molécula poliatômica estável consiste na determinação da estrutura eletrônica de seu estado fundamental, por meio de cálculos quânticos de alto nível — que serão descritos em detalhe na Seção 2.3.2. Para a maioria das moléculas diatômicas, é também necessário considerar transições eletrônicas.⁴⁶

Esses cálculos fornecem as energias e os momentos de dipolo elétrico em diferentes geometrias moleculares, os quais são então interpolados para gerar as superfícies de momento dipolo (DMSs) e as superfícies de energia potencial (PESs). No caso específico das diatômicas, são obtidas curvas de energia potencial (PECs), curvas de momento dipolo

(DMCs) e, também, curvas de acoplamento — de modo que para tais moléculas efeitos relativísticos como spin-órbita são relevantes.⁴⁶

Em seguida, realizam-se os cálculos do movimento nuclear (Seção 2.3.3), a partir dos quais são determinados as funções de onda e os níveis de energia rotovibracionais. Finalmente, utilizando as superfícies de momento dipolo e as funções de onda, calculam-se os dipolos de transição. Para todos os casos de moléculas — diatômicas ou poliatômicas — é necessário refinar os resultados com dados experimentais, de modo que as frequências obtidas apenas por cálculos quânticos *ab initio* normalmente não atingem a precisão necessária.²⁰

2.3.2 Cálculo da estrutura eletrônica

Para a obtenção de curvas e superfícies de potencial eletrostático de alta precisão, é fundamental empregar, sempre que possível, métodos quânticos com nível de teoria elevado, capazes de descrever adequadamente a correlação eletrônica. No caso das moléculas diatômicas, torna-se viável a utilização de métodos mais sofisticados, uma vez que um sistema menor permite o uso de abordagens computacionalmente mais complexas.⁴⁶

O método MRCI (Interação de Configuração Multirreferencial), mais especificamente o icMRCI (Interação de Configuração Multirreferencial Contraída Internamente), tem sido amplamente empregado na resolução da equação de Schrödinger eletrônica, especialmente na construção de listas de linhas espectroscópicas de moléculas pequenas — como as diatômicas.^{46,47} Trata-se de uma abordagem capaz de descrever tanto a correlação eletrônica dinâmica, associada ao movimento instantâneo dos elétrons, quanto a correlação estática, que surge a partir do caráter multiconfiguracional dos estados eletrônicos.⁴⁸

Os orbitais utilizados nos cálculos MRCI são gerados em espaços ativos completos de valência, com estados de referência autoconsistentes (CASSCF, do inglês *Complete Active Space Self-Consistent Field*). O CASSCF é um método variacional multiconfiguracional empregado para estudar efeitos de correlação estática, podendo ser aplicado tanto ao estado fundamental quanto a estados excitados.⁴⁹ Nesse método, define-se o conjunto de orbitais moleculares a partir dos quais serão construídas as configurações a serem

incluídas, denominado espaço ativo.⁵⁰

Para as moléculas diatômicas, são empregados grandes conjuntos de bases Gaussianas consistentes na correlação da família aug-cc-pVnZ, desenvolvidos por Dunning e colaboradores (1989).⁵¹⁻⁶² Tais bases incluem conjuntos formulados para a correlação caroço-valência⁴⁶ e a incorporação de funções difusas, permitindo uma descrição mais precisa dos estados eletrônicos excitados.

Para o caso de moléculas maiores, outros métodos para os cálculos da estrutura eletrônica são utilizados. Por exemplo, para gerar as superfícies de potencial eletrostático do metano, posteriormente utilizadas para gerar a lista de linhas referente a essa molécula,⁶³ Owens e colaboradores (2016)⁶⁴ utilizaram o nível de teoria *coupled cluster*, o qual também descreve adequadamente a correlação eletrônica. Na construção da lista de linhas da molécula C₂H₂, Mant e colaboradores (2018)⁶⁵ também utilizaram o método de *coupled cluster*, com correlação explícita (CCSD(T)-F12b),⁶⁶ a fim de gerar as PECs. Para esse nível de teoria, os autores também utilizaram bases da família aug-cc-pVnZ.^{64,65} Para mais informações acerca dos métodos quânticos citados, recomenda-se a consulta ao livro *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States*, de autoria de Leticia González e Roland Lindh.⁶⁷

Assim, após os cálculos de estrutura eletrônica, os quais geram curvas e superfícies de potencial eletrostático, o próximo passo para a construção das listas de linhas é a obtenção dos níveis de energia rotovibracionais, os quais são calculados a partir da resolução do movimento dos núcleos — etapa melhor detalhada na seção seguinte.

2.3.3 Resolução do movimento nuclear

Para a resolução do movimento nuclear, dependendo do tamanho do sistema, algumas abordagens podem ser adotadas. Cada molécula diferente exige uma metodologia distinta. No entanto, serão comentados os principais métodos utilizados nas classes de moléculas diatômicas, triatômicas e tetratômicas.

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, os níveis de energia rotovibracionais de uma molécula diatômica em um estado eletrônico $^1\Sigma^\pm$ podem ser dados pela solução

da equação de Schrödinger radial unidimensional. Para esses casos, existem inúmeros métodos numéricos capazes de fornecer as soluções, de modo que um dos mais utilizados é o método Cooley-Numerov⁶⁸ — presente no programa LEVEL⁶⁹ desenvolvido por Le Roy e colaboradores (2016).⁷⁰

Entretanto, para os casos em que a molécula possui uma estrutura eletrônica mais complexa, de modo que o estado $^1\Sigma^\pm$ não a descreve, há interações entre os vários termos eletrônicos presentes, os quais não podem ser tratados isoladamente. Yurchenko e colaboradores (2016) desenvolveram o programa DUO a fim de tratar o movimento nuclear de moléculas diatômicas, a partir das PECs obtidas pela resolução do movimento eletrônico, considerando os termos de acoplamento — incluindo spin-órbita, eletrônico-rotacional, spin-rotacional e spin-spin.⁷⁰

Para o caso de moléculas triatômicas, usualmente se utilizam hamiltonianos baseados no operador energia cinética exata (EKE) para o movimento dos núcleos, os quais são cálculos bastante precisos, pois essa abordagem fornece uma avaliação exata — dentro da aproximação de Born–Oppenheimer — dos elementos da matriz correspondente.⁴⁶ Para isso, cabe a utilização do método de Representação em Variáveis Discretas (DVR, do inglês *discrete variable representation*), a partir do pacote DVR3D, desenvolvido por Henderson e colaboradores (1992).⁷¹ O programa é responsável por calcular níveis de energia e funções de onda rotovibracionais para moléculas triatômicas, a partir de superfícies de energia potencial.

As tetratômicas já requerem outros tipos de metodologias, variando de molécula para molécula, dependendo de suas características — tais como tamanho e geometria. Uma das principais abordagens adotadas é a *non-EKE*, ou seja, que não utiliza o operador exato de energia cinética, uma vez que os sistemas se tornam muito grandes, necessitando de muito mais recursos computacionais. Nesse sentido, o operador de energia cinética pode ser definido como uma série de Taylor em torno das coordenadas vibracionais. Assim, as coordenadas rotovibracionais são escolhidas a fim de minimizar o acoplamento entre rotação e vibração.⁴⁶

No caso de moléculas com movimentos de grande amplitude, o método HBJ, desen-

volvido por Hougen e colaboradores (1970),⁷² pode ser aplicado, de modo que o operador de energia cinética nuclear é expandido em termos de coordenadas vibracionais de menor amplitude, com as autoenergias e autofunções determinadas de forma variacional.⁴⁶ Para implementar esse procedimento, Yurchenko e colaboradores (2007)⁷³ desenvolveram o programa TROVE, o qual é responsável por realizar cálculos variacionais das energias rotovibracionais de moléculas poliatômicas em estados eletrônicos isolados.⁴⁶

Independentemente do sistema e dos métodos utilizados, a qualidade das energias rotovibracionais obtidas depende inteiramente da qualidade das curvas ou superfícies de potencial eletrostático. No entanto, as PESs e PECs obtidas por métodos *ab initio* não são precisas o suficiente, de modo que refinamentos empíricos — melhor discutidos na seguinte seção — são imprescindíveis para que se atinja a acurácia necessária.⁴⁶

2.3.4 Refinamento com dados experimentais

O refinamento com dados experimentais é essencial para que se atinja o nível de precisão desejado na interpretação dos complexos espectros astronômicos. Para isso, um método bem estabelecido é o MARVEL (Nível Experimental de Rotação-Vibração Ativo Medido).⁷⁴ Essa metodologia baseia-se na teoria de grafos para descrever os espectros moleculares. Nele, são construídas redes espectroscópicas com os níveis de energia sendo os nós e transições moleculares como as arestas — como se pode observar na Figura 9.⁹

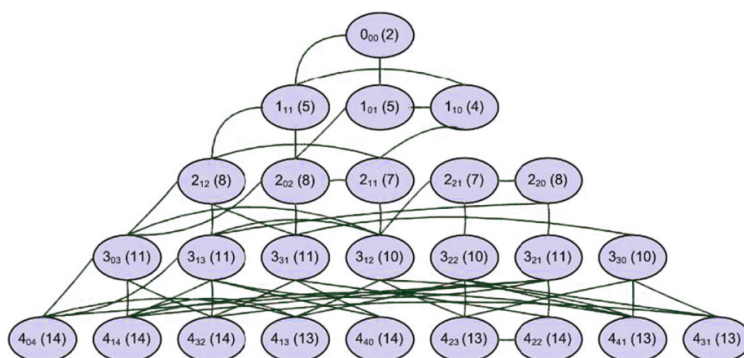


Figura 9: Representação de uma rede espectroscópica com as elipses sendo os níveis de energia e as conexões entre elas sendo as transições associadas. Os números em parênteses representam o número total de transições permitidas naquele nível de energia. Adaptado de Cszr, 2011.⁹

Os passos referentes ao método MARVEL envolvem a compilação de todas as transições

medidas disponíveis, incluindo suas atribuições e suas incertezas, em um banco de dados unificado. Assim, são determinados os níveis de energia das espécies presentes que pertencem a uma determinada rede espectroscópica. Posteriormente, o banco de dados passa por uma limpeza para que transições mal atribuídas sejam descartadas. Dessa forma é construído um vetor contendo todas as transições experimentais selecionadas e outro composto pelos níveis de energia desejados, bem como uma matriz que é capaz de corresponder às transições aos níveis de energia.⁷⁴

Por fim, o sistema resultante de equações lineares correspondente aos vetores e à matriz de inversão é resolvido. Dessa maneira, é possível calcular a frequência de transição para qualquer transição possível entre quaisquer níveis contidos dentro da rede, além de suas respectivas incertezas. Dentre as vantagens do método, uma das principais é a possibilidade de atualização dos espectros com mais informações de maneira estatisticamente consistente.⁷⁴

Uma quantidade significativa de trabalhos obteve êxito no refinamento de listas de linhas com dados experimentais pelo método MARVEL.^{11,63,75-77} Por exemplo, McKemish e colaboradores (2017)¹⁰ compilaram todos os dados espectroscópicos disponíveis para a molécula diatômica TiO. Essa abordagem resultou em níveis de energia com erros quadráticos médios (RMSE) cerca de 10 a 100 vezes menores do que os obtidos em listas anteriores para a mesma molécula (Plez 1998, Schwenke 1998).^{78,79} Os autores relataram que testes da lista de linhas mostram uma concordância muito mais precisa com os espectros observados de objetos como as anãs M GJ876 e GL581, possibilitando que a molécula seja identificada nesses ambientes.^{10,11}

Yurchenko e colaboradores (2024)⁶³ também utilizaram o método MARVEL para refinar a lista de linhas espectroscópicas do metano (CH₄), o que resultou em alta precisão, com deslocamentos típicos dentro de 0,1 cm⁻¹ e RMSE de 0,48 cm⁻¹. Esses resultados evidenciam as vantagens de se utilizar métodos de refinamento de listas de linhas *ab initio* combinados com dados experimentais, corroborando a escolha dessa metodologia como a mais adequada para esse tipo de problema. Uma lista de linhas espectroscópicas puramente teórica não é suficientemente precisa, enquanto os dados experimentais, por

sua vez, não são completos o bastante. Assim, a combinação de ambos fornece a base necessária para a identificação confiável de moléculas no espaço.

2.4. Bancos de dados

Existem diversos bancos de dados que fornecem listas de linhas moleculares de interesse atmosférico. No presente trabalho, três deles — ExoMol,⁸⁰ HITRAN⁸¹ e GEISA⁸² — serão melhor explorados e comparados. Desse modo, serão explicitados seus principais objetivos, as metodologias utilizadas, quais os dados espectroscópicos fornecidos bem como as moléculas já estudadas, além de suas principais aplicações.

2.4.1 ExoMol

Tennyson e colaboradores (2012)⁸⁰ desenvolveram o ExoMol com o intuito de sistematicamente fornecer listas de linhas para moléculas de importância astronômica, mais especificamente, moléculas que podem ser encontradas em atmosferas de estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas. O seu surgimento se deu pela necessidade de se obter uma maior quantidade de dados espectroscópicos precisos para moléculas em altas temperaturas — relatados pelos autores como escassos. Para isso, a metodologia aplicada pelo banco de dados combina estudos *ab initio* com refinamentos empíricos, de modo que os detalhes foram abordados na Seção 2.3.

Além dos níveis de energia e coeficientes A de Einstein, o banco de dados fornece também: funções de partição; seções de choque; tempos de vida de estados individuais; funções de resfriamento dependentes da temperatura; fatores g de Landé; parâmetros de alargamento por pressão; coeficientes k e dipolos de transição com relações de fase. Cada molécula estudada possui uma abordagem diferente devido às suas distintas características. Dentre elas, estão a sua estrutura (diatômica, triatômica, poliatômica), se a molécula é camada aberta ou fechada — o que indica se há outros estados eletrônicos considerados na modelagem além do fundamental — além de possíveis aplicações, as quais vão ditar as temperaturas máximas relevantes e a presença de outros isotopólogos.^{21,46,80}

Até 2024, o ExoMol continha dados espectroscópicos para 91 moléculas e 224 iso-

topólogos, fornecendo cerca de 10^{12} transições totais. Dentre as moléculas, constam diatômicas de óxidos e hidretos de metais, por exemplo: VO, TiO, MgO, NaO, CaH, MgH, AlH e NaH. Diatômicas de sais como NaCl e KCl. Diversas triatômicas, como SO₂, H₂S, CO₂, KOH, SiO₂ e H₂O. Além de poliatômicas, como C₂H₂, H₂O₂, NH₃ e CH₄. E algumas espécies iônicas, por exemplo: H₃O⁺, H₃⁺ e CH⁺. Cada uma das moléculas possui uma cobertura máxima de temperatura, variando de 500 a 9000 K.

Nas versões iniciais, o ExoMol contava apenas com transições nas regiões de menores comprimentos de onda, sobretudo na região do IR. Em 2025, Ni e colaboradores⁸³ adicionaram dados de fotodissociações para a região do ultravioleta (UV) de menores comprimentos de onda, criando uma extensão do projeto chamada EXOPHOTO, que já conta com 20 moléculas. O ExoMol e suas extensões já foram utilizados na modelagem de atmosferas de gigantes gasosos, de nuvens e névoas planetárias, na caracterização de planetas terrestres, na detectabilidade de bioassinaturas, no estudo de espécies moleculares de anãs-marrons, estrelas frias, ventos estelares, dentre outras aplicações.^{21,28,46,80}

2.4.2 HITRAN

O banco de dados HITRAN foi criado em meados da década de 1970, com a intenção de vigiar aeronaves militares observadas através da atmosfera terrestre.²⁵ No entanto, durante os anos, suas aplicações foram se ampliando, de modo que as listas de linhas moleculares geradas servem para a modelagem da atmosfera terrestre, monitoramento de poluição e, também, na modelagem de atmosferas de objetos astronômicos, como exoplanetas.^{81,84}

Assim como o ExoMol, o HITRAN também tem como objetivo gerar listas de linhas para transições moleculares em diversas regiões do espectro eletromagnético, em especial em menores comprimentos de onda. No entanto, a sua temperatura de referência é fixa, sendo igual a 296 K. Além disso, o banco de dados adota várias metodologias diferentes, de modo que os dados das transições podem vir de experimentos laboratoriais, cálculos teóricos ou extrapolações semi-empíricas.⁸¹

Além das listas de linhas com os parâmetros espectroscópicos, o HITRAN também

fornece dados sobre a largura da linha espectral devido ao ar, o deslocamento da linha devido à pressão e os pesos estatísticos dos estados inferior e superior, incluindo estatísticas eletrônicas, vibracionais, rotacionais e nucleares. As listas de linhas contam com 55 moléculas, dentre elas estão diatômicas como: H_2 , O_2 , N_2 , CO , NO , OH , HF , HCl ; triatômicas como: H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O , SO_2 , NO_2 ; e poliatômicas como: CH_4 , NH_3 , OCS , H_2CO , CH_3Cl , C_2H_2 . Além das moléculas, são incluídos seus isotopólogos com base nas abundâncias atômicas terrestres.⁸¹

Para aplicações em atmosferas quentes, como as de estrelas frias e exoplanetas, a temperatura de 296 K não fornece dados espectroscópicos adequados. Nesse contexto, o banco de dados HITRAN adicionou uma extensão, chamada HITEMP (Banco de Dados Espectroscópico Molecular para Altas Temperaturas), a qual fornece dados para temperaturas de até 4000 K. No entanto, atualmente, só existem dados para 8 moléculas e seus respectivos isotopólogos.⁸⁵

2.4.3 GEISA

O banco de dados GEISA⁸⁶ foi desenvolvido em 1974 com o objetivo de facilitar cálculos precisos de transferência radiativa por meio do fornecimento de dados espectroscópicos de moléculas de interesse atmosférico. Atualmente, o GEISA disponibiliza informações para 58 moléculas e 148 isotopólogos, abrangendo uma ampla variedade de espécies químicas. Entre elas, destacam-se as diatômicas (CO , O_2 , NO , HCl , OH), as triatômicas (H_2O , CO_2 , O_3 , NO_2 , HNC) e as poliatômicas (NH_3 , CH_4 , C_3H_4 , C_2N_2 , CF_4 , entre outras).⁸⁷

Além das listas de linhas espectrais — que incluem intensidades, comprimentos de onda e coeficientes de Einstein — o GEISA também fornece dados sobre seções de choque de absorção, bem como propriedades microfísicas e ópticas de aerossóis atmosféricos. O banco de dados cobre uma ampla faixa espectral, que se estende desde o IR até a região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Assim como o HITRAN, o GEISA utiliza uma temperatura de referência de 296 K para seus principais dados espectroscópicos. No entanto, para as moléculas que possuem dados de seção de choque, são fornecidos valores adici-

onais em diferentes temperaturas, ainda que limitados a faixas próximas das condições ambientais.^{86,87}

As fontes dos dados espectroscópicos incluídas no GEISA são diversas, podendo derivar tanto de cálculos *ab initio* quanto de medições experimentais em laboratório, de modo semelhante ao que ocorre no banco de dados HITRAN. Por exemplo, na atualização de 2020, transições de quadrupolo elétrico foram incorporadas na lista de linhas de vapor de água por Campargue e colaboradores (2020),⁸⁸ a partir de cálculos *ab initio* — uma vez que essas transições são extremamente fracas, sendo difícil observá-las experimentalmente. Um exemplo de lista de linhas obtida experimentalmente é a da molécula de ozônio, obtida por Babikov e colaboradores (2014),⁸⁹ a partir de espectrômetros de transformada de Fourier (FTS) e de espectroscopia de decaimento de anel com laser (CRDS).⁸⁷

Tabela 5: Comparação entre bancos de dados espectroscópicos ExoMol, ExoPhoto, HITRAN, HITEMP e GEISA em relação aos parâmetros T_{max} , faixa espectral, número de moléculas, origem dos dados, aplicações astrofísicas típicas e atualização mais recente.

Banco de dados	ExoMol	ExoPhoto	HITRAN	HITEMP	GEISA
Temperatura máxima	9000 K	10000 K	296 K	4000 K	296 K
Faixa Espectral	IR	UV	IR até UV	IR até UV	IR até UV
Número de Moléculas	91	20	55	8	58
Origem dos dados	semi-empírico	semi-empírico	empírico e semi-empírico	empírico e semi-empírico	empírico e semi-empírico
Aplicações astrofísicas típicas	atmosferas de estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas	atmosferas de estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas	atmosferas terrestres e planetárias	atmosferas de estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas	atmosferas terrestres e planetárias
Atualização mais recente (ano)	2024	2025	2020	2020	2020

A tabela 5 sumariza as principais características de cada banco de dados discutido. Em relação às temperaturas máximas típicas disponibilizadas, os bancos ExoMol, EXOPHOTO e HITEMP possuem as mais elevadas, permitindo que seus espectros sejam aplicados às atmosferas de objetos quentes, tais como estrelas. No entanto, o HITEMP, até sua última atualização (2020), contava apenas com 8 moléculas em seu banco. Nesse sentido, para tais aplicações astrofísicas, os bancos ExoMol e EXOPHOTO se mostram mais adequados.

A respeito da abrangência da faixa espectral, os bancos HITRAN e GEISA mostram-se mais amplos, de modo que uma quantidade significativa de seus espectros abrange desde a região do IR até a região do ultravioleta.

Portanto, para aplicações em atmosferas quentes, principalmente as de objetos astronômicos, os bancos ExoMol e EXOPHOTO são os mais apropriados, abrangendo temperaturas mais altas, contando com atualizações mais recentes e uma vasta variedade de moléculas disponibilizadas. Para aplicações na atmosfera terrestre e em outros planetas do Sistema Solar, os bancos HITRAN e GEISA permanecem como uma importante referência, por apresentarem uma grande quantidade de dados consolidados e adequados às condições de temperatura moderada, típicas desses ambientes.

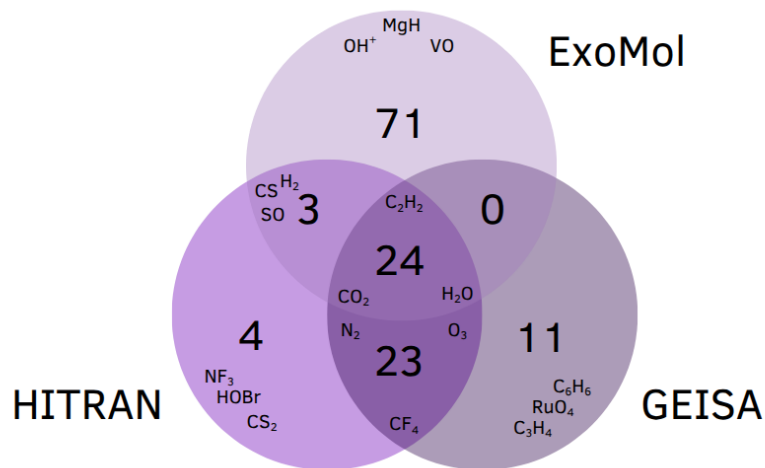


Figura 10: Diagrama de Venn entre as moléculas modeladas pelos bancos de dados ExoMol, HITRAN e GEISA, evidenciando a quantidade de moléculas presentes exclusivamente ou em múltiplos bancos de dados com alguns dos exemplos de moléculas presentes nas diferentes regiões do diagrama.

A Figura 10 apresenta o diagrama de Venn dos três bancos de dados discutidos. Somando todas as regiões do diagrama, obtém-se que 136 moléculas já foram modeladas no total. Outra informação relevante obtida a partir do diagrama refere-se às intersecções dos bancos, de modo que o HITRAN e o GEISA possuem o maior número de moléculas em comum, especialmente moléculas relevantes para a atmosfera terrestre. Além disso, 24

moléculas aparecem simultaneamente nos três bancos. Em contraste, poucas moléculas se encontram na interseção entre o ExoMol e cada um dos outros bancos separadamente, evidenciando suas diferentes aplicações típicas, voltadas principalmente para aplicações astrofísicas.

Na próxima seção, será apresentado um exemplo de molécula de relevância astrofísica — o óxido de titânio (TiO) — para o qual foi construída uma lista de linhas espectroscópicas, a partir de métodos *ab initio*, a qual foi posteriormente utilizada na identificação da espécie em ambientes astrofísicos e na modelagem de atmosferas estelares, resumindo todos os tópicos apresentados no presente trabalho.

2.5. Exemplo de aplicação — TiO

McKemmish e colaboradores (2019)¹¹ desenvolveram uma lista de linhas moleculares para o TiO, o que permitiu a sua identificação e o detalhamento de suas características isotopológicas presentes nos espectros de estrelas anãs M.^{10–12} A molécula de interesse, o óxido de titânio, é a diatômica contendo metais de transição mais importante na astronomia. O TiO é dominante no espectro de diversas estrelas frias — em especial na região do infravermelho próximo e do visível — desempenhando um papel crucial na regulação das propriedades físicas desses objetos, tais como propriedades radiativas, reativas, além da temperatura.^{90,91}

Devido à sua importância, diversos outros autores construíram, anteriormente, listas de linhas espectroscópicas para essa molécula. Duas das principais relatadas pela autora são: a lista desenvolvida por Schwenke e colaboradores (1998)⁷⁹ e desenvolvida por Plez e colaboradores (1998).⁷⁸ Apesar de ambos os estudos apresentarem resultados importantes, com a última sendo utilizada na modelagem de objetos astrofísicos, astrônomos relataram deficiência na completude e precisão dos dados.

Além disso, os computadores de alto desempenho tornaram possível a resolução direta do Hamiltoniano do movimento nuclear por meio de métodos variacionais, enquanto, tradicionalmente, os espectros eram ajustados utilizando Hamiltonianos efetivos — abordagem utilizada na lista de linhas de Plez (1998).⁷⁸ Nesse contexto, o trabalho realizado

por McKemmish ajuda a atender essas lacunas. Serão detalhadas, a seguir, as principais etapas e resultados do processo, desde a construção da lista de linhas até sua aplicação na identificação da molécula em ambientes astrofísicos.

Fazendo parte do banco de dados ExoMol, a metodologia empregada neste trabalho segue a abordagem apresentada na Seção 2.3. A lista completa de linhas do TiO desenvolvida neste trabalho foi denominada ToTo, com dados disponíveis para todos os principais isotopólogos: $^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{49}\text{Ti}^{16}\text{O}$ e $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$. O primeiro passo seguido foi a construção do modelo espectroscópico do sistema, de modo que a Figura 11 demonstra todos os 13 estados eletrônicos considerados, além das conexões entre eles, referentes às transições permitidas a partir das regras de seleção e conservação de momento.

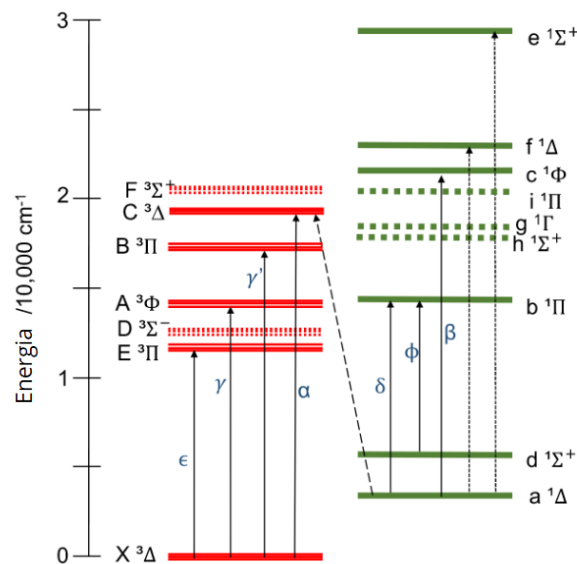


Figura 11: Estados eletrônicos do TiO incluídos no modelo espectroscópico de energia. Adaptado de McKemmish, 2017.¹⁰

Para tratar a estrutura eletrônica de moléculas diatômicas contendo metais de transição, são necessários métodos *ab initio* de alta qualidade, capazes de descrever múltiplos estados eletrônicos, os quais ainda não atingem a acurácia necessária. No entanto, como as curvas de energia potencial dos estados eletrônicos de baixa energia do TiO são bem conhecidas, para a maioria delas, não partiu-se de resultados *ab initio*, mas sim de modelos como os osciladores de Morse estendidos (EMO).

Os parâmetros dessas curvas foram determinados por meio do código DUO,⁷⁰ a fim

de prever os níveis de energia rotovibracionais correspondentes às energias do modelo. Para a obtenção das curvas de acoplamento spin-órbita (SOCs) e os termos de acoplamento de momento angular eletrônico, empregou-se o método icMRCI, com suporte das bases aug-cc-pVDZ e um espaço ativo baseado em orbitais CASSCF de estado mínimo com as representações irredutíveis $4A_1$, $3A_2$, $3B_1$ e $1B_2$, que são referentes ao grupo pontual abeliano C_{2v} , o qual representa a molécula e é utilizado nos programas de cálculos quânticos. As intensidades das transições (coeficientes de Einstein A) foram geradas a partir de DMCs, as quais tanto as diagonais quanto as não diagonais foram calculadas por métodos *ab initio*, utilizando as metodologias MRCI e icMRCI.

O refinamento com dados experimentais foi realizado utilizando o método MARVEL, discutido mais detalhadamente na Seção 2.3.4. Com isso, conduziu-se uma análise detalhada para determinar os níveis de energia dos 11 primeiros estados eletrônicos do isotópologo $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$. A partir de 24 bases de dados de energias rotovibracionais — obtidas por experimentos de espectroscopia de alta resolução — foram fornecidas 49.679 transições. Destas, 48.590 transições foram validadas, permitindo a determinação de 93 bandas vibracionais e suas respectivas incertezas. Os resultados de PECs e outras curvas de acoplamento, calculadas por métodos *ab initio*, foram refinados iterativamente para que correspondam aos níveis de energia empíricos obtidos a partir do resultado da análise MARVEL.

Assim, foi gerada a lista de linhas do isotópologo $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$, contendo 301.245 níveis de energia e 58.983.952 transições, — incluindo as energias de transição e os coeficientes de Einstein A . Também foram geradas as funções de partição do sistema, permitindo a determinação das populações relativas dos estados eletrônicos em diferentes temperaturas, variando de 1 K até 8000 K. Ainda, seções de choque foram disponibilizadas em função da temperatura, com $T = 1000, 2000, 3000$ e 5000 K (Figura 12).

A partir disso, Pavlenko e colaboradores (2020)¹² realizaram um estudo a fim de identificar e modelar isotópologos da molécula TiO em espectros de anãs M. Os autores relataram que uma determinação precisa das abundâncias dos isótopos de titânio nessa classe de objetos pode fornecer novas informações sobre os processos evolutivos na Via Láctea, o

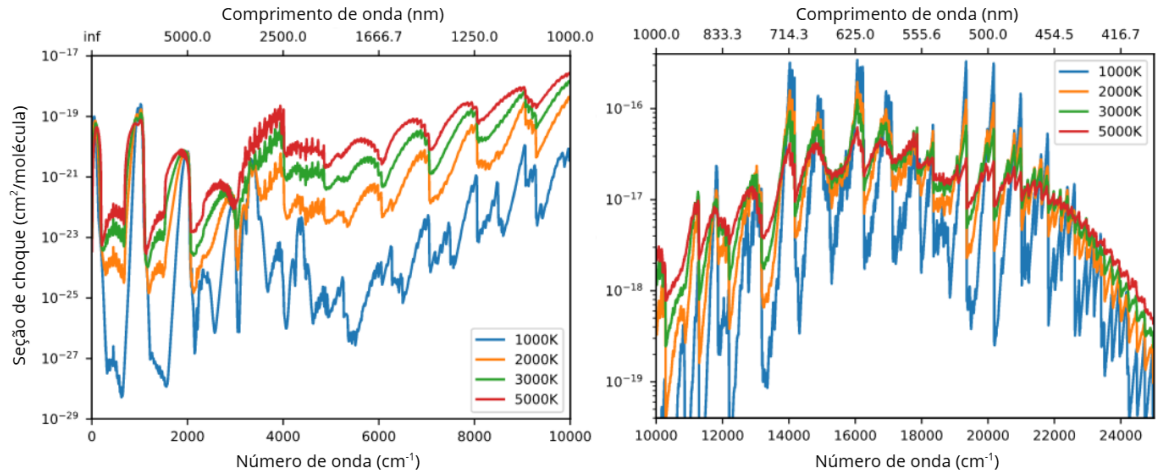


Figura 12: Visão geral do espectro completo de TiO, considerando ToTo como função da temperatura para $T = 1000, 2000, 3000$ e 5000 K. Adaptado de McKemmish, 2019.¹¹

que pode ser realizado por meio da comparação entre as abundâncias isotópicas nas atmosferas de anãs M e de gigantes M. No entanto, a determinação dessas abundâncias a partir de espectros atômicos apresenta limitações — tornando a modelagem dos isotopólogos de TiO uma abordagem mais eficaz.

Foram investigados alguns possíveis intervalos espectrais, os quais facilitam a identificação da espécie TiO por espectroscopia de alta resolução, bem como a abundância de seus isotopólogos nas atmosferas de anãs M. Para isso, compararam-se os espectros obtidos pelas listas de linhas de McKemmish (2019),¹¹ Plez (1998)⁷⁸ e Schwenke (1998)⁷⁹ com espectros dos objetos GJ 15A e GJ 15B, os quais podem ser observados na Figura 13. Os resultados apresentados demonstram que o intervalo espectral com comprimentos de onda entre $7580 - 7594 \text{ \AA}$ é o mais útil, uma vez que a região contém bandas para quatro dos cinco isotopólogos mais estáveis de TiO. Além disso, a lista de linhas ToTo mostrou-se a melhor em reproduzir as características observadas, tanto em termos de intensidades quanto de posições das linhas.

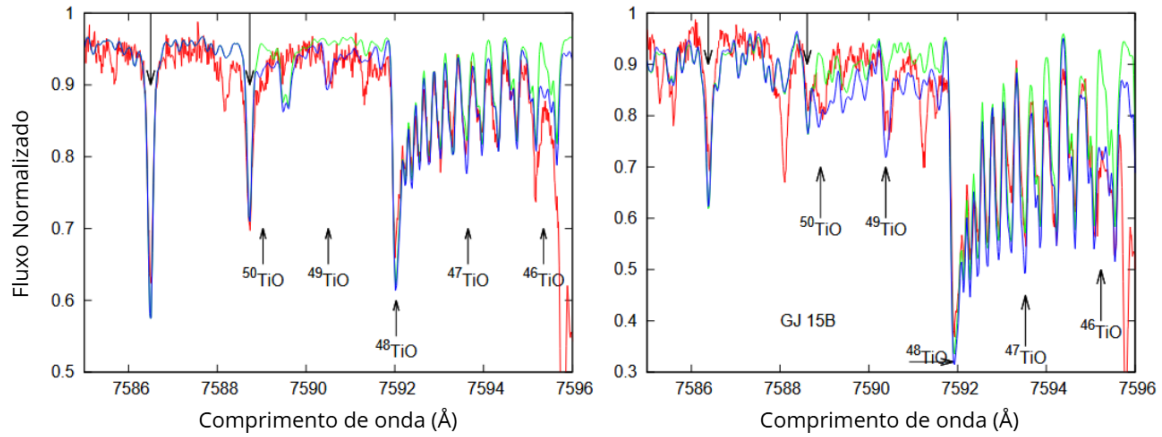


Figura 13: Ajustes dos espectros sintéticos aos espectros observados de GJ 15A (painel esquerdo) e GJ 15B (painel direito) com razões isotópicas de Ti mostradas pelas linhas azuis. Os espectros observados são mostrados pelas linhas vermelhas, e os fluxos calculados apenas para ^{48}TiO são mostrados pelas linhas verdes. Setas apontando para baixo indicam linhas de Fe I. Adaptado de Pavlenko, 2020.¹²

Por fim, foi constatado que, para resultados ideais, os espectros teóricos devem ser determinados pelo procedimento mais preciso possível e os espectros observacionais devem possuir uma alta qualidade. A análise realizada por Pavlenko e colaboradores (2020)¹² obteve sucesso na modelagem dos isotopólogos da molécula de TiO em espectros de anãs M, a partir da lista de linhas TOTO — demonstrando o papel dessas listas, bem como das abordagens computacionais, para o avanço científico na área da astronomia molecular. O estudo, portanto, levou a determinações precisas em cerca de 5% da abundância absoluta do isotopólogo principal, bem como de 20–30% das abundâncias relativas dos isotopólogos menores.

O estudo sugere que espectros de melhor qualidade aumentariam as precisões obtidas em 10 vezes. Desse modo, nota-se que tanto a modelagem da molécula de TiO quanto de outras inúmeras possíveis moléculas, em atmosferas de objetos astronômicos, ainda não estão completamente resolvidas, com melhorias sendo possibilitadas de acordo com o avanço de novas tecnologias e da presença de novos estudos.

2.6. Desafios e perspectivas futuras

O estudo das atmosferas de estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas ainda constitui uma área em constante expansão. O telescópio espacial JWST representa uma grande revolução na obtenção de espectros dessas regiões, com as melhores relações sinal-ruído já registradas.²² O futuro lançamento do Extremely Large Telescope (ELT), com previsão de sensibilidade e resolução espacial em comprimentos de onda do infravermelho médio extremamente alta, irá ampliar ainda mais os dados das atmosferas dos objetos em questão.⁹² No entanto, ainda há uma lacuna quando se trata de dados espectroscópicos laboratoriais ou teóricos capazes de representar com precisão as transições moleculares nas condições presentes nessas atmosferas. Esse fator limita a interpretação dos espectros observacionais, dificultando a identificação de espécies químicas e a modelagem detalhada das propriedades físico-químicas de exoplanetas, estrelas frias dentre outros corpos.

Apesar dos esforços de diversos grupos de pesquisa dedicados à geração de listas de linhas e de outras propriedades atmosféricas — como seções de choque e parâmetros de alargamento por pressão — o número de moléculas previamente modeladas ainda é escasso. Além disso, mesmo aplicando metodologias consideradas estado da arte, as quais combinam estudos *ab initio* com refinamentos empíricos, nem sempre as precisões obtidas são as ideais. Nesse contexto, os avanços em tecnologias computacionais podem desempenhar um papel crucial na melhoria desses dados, possibilitando cálculos mais precisos, maior cobertura espectral e desenvolvimento nas modelagens atmosféricas. Fortenberry (2024)²² destaca ainda que novas abordagens, como técnicas de aprendizagem de máquina (ML, do inglês *Machine Learning*), poderão ser determinantes para o progresso da área nas próximas décadas.

Desse modo, ao integrar os esforços científicos para a ampliação de moléculas em bancos de dados espectroscópicos, evoluções em técnicas computacionais e a disponibilidade de novos telescópios capazes de fornecer espectros de alta qualidade de um número crescente de objetos astronômicos, será possível alcançar uma compreensão significativamente mais detalhada das atmosferas de estrelas frias, anãs-marrons e exoplanetas, contribuindo para um entendimento mais profundo do Universo.

3. Considerações Finais

As moléculas estão presentes em uma diversidade de ambientes astrofísicos, desempenhando importantes papéis nas suas propriedades físico-químicas. Exoplanetas, estrelas frias e anãs-marrons possuem altas temperaturas. Ainda assim, são corpos frios o suficiente para que moléculas estejam presentes em suas atmosferas. Telescópios espaciais e terrestres aumentam significativamente a quantidade de espectros desses ambientes. Entretanto, os espectros desses objetos astronômicos são excessivamente complexos, com inúmeras bandas alargadas por efeitos de pressão e temperatura, tornando árdua a identificação de moléculas nos objetos estudados.

Nesse contexto, as listas de linhas espectroscópicas — desenvolvidas a partir de estudos teóricos e experimentais — aliadas a métodos computacionais que suportam sua construção, são de fundamental importância para a identificação de moléculas em ambientes astrofísicos e, conseqüentemente, para a modelagem de suas atmosferas. Diferentes bancos de dados fornecem dados espectroscópicos moleculares. Cada banco de dados possui uma metodologia associada, bem como temperaturas e faixas espectrais características, sendo úteis para diferentes aplicações.

Adicionalmente, dados puramente teóricos não possuem precisão suficiente para a interpretação de espectros astronômicos, enquanto dados experimentais isolados são incompletos. Diante disso, métodos de química quântica *ab initio*, refinados com dados experimentais de alta resolução, representam o estado da arte na construção de listas de linhas espectroscópicas mais precisas.

Dessa forma, o presente trabalho destaca a importância das listas de linhas espectroscópicas e a necessidade de sua expansão, tanto em número de moléculas quanto em precisão metodológica, permitindo a modelagem de espectros astronômicos de ambientes atmosféricos e a identificação confiável das moléculas presentes, contribuindo para o avanço do conhecimento na área em ascensão.

Referências

- [1] Miles, B. E. *et al.* The jwst early-release science program for direct observations of exoplanetary systems ii: A 1 to 20 m spectrum of the planetary-mass companion vhs 1256–1257 b. *The Astrophysical Journal Letters* **946**, L6 (2023).
- [2] Wilson, S. (ed.) *Handbook of Molecular Physics and Quantum Chemistry* (Wiley, Chichester, UK, 2003).
- [3] Madhusudhan, N. Exoplanetary Atmospheres: Key Insights, Challenges, and Prospects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **57**, 617–663 (2019).
- [4] The electromagnetic spectrum. URL <https://www.nist.gov/image/electromagnetic-spectrum>. Image credit: N. Hanacek / NIST.
- [5] Tennyson, J. *Astronomical Spectroscopy: An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectra*, vol. 2 of *Imperial College Press Advanced Physics Texts* (Imperial College Press, London, UK, 2005). Distributed by World Scientific Pub.
- [6] Levine, I. N. *Quantum Chemistry* (Pearson, 2014), 7 edn.
- [7] Wikipedia contributors. Franck–condon principle — Wikipedia, the free encyclopedia (2025). URL https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Franck%E2%80%93Condon_principle&oldid=1311116209. [Online; accessed 2-December-2025].
- [8] Tennyson, J. & Yurchenko, S. N. Exomol: molecular line lists for exoplanet and other atmospheres. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **425**, 21–33 (2012).
- [9] Császár, A. G. & Furtenbacher, T. Spectroscopic networks. *Journal of Molecular Spectroscopy* **266**, 99–103 (2011).
- [10] McKemmish, L. K. *et al.* Marvel analysis of the measured high-resolution rovibronic spectra of 48 Ti16 O. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **228**, 15 (2017).

- [11] McKemmish, L. K. *et al.* Exomol molecular line lists – xxxiii. the spectrum of titanium oxide. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **488**, 2836–2854 (2019).
- [12] Pavlenko, Y. V., Yurchenko, S. N., McKemmish, L. K. & Tennyson, J. Analysis of the tio isotopologues in stellar optical spectra. *Astronomy Astrophysics* **642**, A77 (2020).
- [13] Tielens, A. G. G. M. *Molecular Astrophysics* (Cambridge University Press, 2021).
- [14] Cosmology — definition & facts — britannica. URL <https://www.britannica.com/science/cosmology-astronomy>.
- [15] Yamamoto, S. *Introduction to Astrochemistry* (Springer Japan, 2017).
- [16] Tatum, E. T. Why flat space cosmology is superior to standard inflationary cosmology. *Journal of Modern Physics* **09**, 1867–1882 (2018).
- [17] Hinshaw, G. *et al.* Nine-year wilkinson microwave anisotropy probe (wmap) observations: Cosmological parameter results. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **208**, 19 (2013).
- [18] Bozza, V., Mancini, L. & Sozzetti, A. (eds.) *Astrophysics of Exoplanetary Atmospheres*, vol. 450 of *Astrophysics and Space Science Library* (Springer, Cham, Switzerland, 2018).
- [19] Matéria bariônica. URL <https://www.blogs.unicamp.br/cdf/2018/09/05/materia-barionica/>.
- [20] Bernath, P. F. Molecular astronomy of cool stars and sub-stellar objects. *International Reviews in Physical Chemistry* **28**, 681–709 (2009).
- [21] Tennyson, J. *et al.* The exomol database: Molecular line lists for exoplanet and other hot atmospheres. *Journal of Molecular Spectroscopy* **327**, 73–94 (2016).

- [22] Fortenberry, R. C. A vision for the future of astrochemistry in the interstellar medium by 2050. *ACS Physical Chemistry Au* **4**, 31–39 (2023).
- [23] *What Is Astrochemistry?*, 1–30 (The Royal Society of Chemistry, 2023).
- [24] Tennyson, J. & Yurchenko, S. N. Laboratory spectra of hot molecules: Data needs for hot super-Earth exoplanets. *Molecular Astrophysics* **8**, 1–18 (2017).
- [25] Rothman, L. S. History of the hitran database. *Nature Reviews Physics* **3**, 302–304 (2021).
- [26] Jacquinet-Husson, N. *et al.* The 2015 edition of the geisa spectroscopic database. *Journal of Molecular Spectroscopy* **327**, 31–72 (2016).
- [27] Coulombe, L.-P. *et al.* A broadband thermal emission spectrum of the ultra-hot jupiter wasp-18b. *Nature* **620**, 292–298 (2023).
- [28] Tennyson, J. & Yurchenko, S. N. High accuracy molecular line lists for studies of exoplanets and other hot atmospheres. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* **8** (2022).
- [29] Symposium, I. A. U. *Molecules in Astrophysics: Probes and Processes* (Springer Science & Business Media, 1997).
- [30] Seager, S. & Deming, D. Exoplanet Atmospheres. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **48**, 631–672 (2010).
- [31] Overview — nasa science: Exoplanets (2020). URL <https://science.nasa.gov/exoplanets/>.
- [32] Tennyson, J. & Yurchenko, S. N. High Accuracy Molecular Line Lists for Studies of Exoplanets and Other Hot Atmospheres. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* **8** (2022).
- [33] A cosmic journey: The history of cosmology. URL <https://history.aip.org/exhibits/cosmology/index.htm>.

- [34] The nature of light. URL https://www.physics.rutgers.edu/analyze/wiki/nature_light.html.
- [35] Hosti, B. P. O que é a espectroscopia astronômica? (2024). URL <https://www.espacotempo.com.br/o-que-e-a-espectroscopia-astronomica/>.
- [36] Atkins, P. *Physical Chemistry By Atkins 9th Ed. - International Edition* (Oxford, 2011).
- [37] Bernath, P. F. *Spectra of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 2016), 3rd edn.
- [38] Smette, A. *et al.* Molecfit: A general tool for telluric absorption correction - I. Method and application to ESO instruments. *Astronomy & Astrophysics* **576**, A77 (2015).
- [39] James webb space telescope — nasa science (2023). URL <https://science.nasa.gov/mission/webb/>.
- [40] Beichman, C. *et al.* Observations of Transiting Exoplanets with the James Webb Space Telescope (JWST). *Publications of the Astronomical Society of the Pacific* **126**, 1134 (2014).
- [41] Manjavacas, E. *et al.* Medium-resolution 0.97–5.3 μ m spectra of very young benchmark brown dwarfs with nirspec on board the james webb space telescope. *The Astronomical Journal* **167**, 168 (2024).
- [42] information@eso.org. Sphere. URL <https://www.eso.org/public/teles-instr/paranal-observatory/vlt/vlt-instr/sphere/>.
- [43] Eso. URL <https://www.eso.org/public>.
- [44] Bonnefoy, M. *et al.* First light of the vlt planet finder sphere: Iv. physical and chemical properties of the planets around hr8799. *Astronomy amp; Astrophysics* **587**, A58 (2016).

- [45] Rickman, E. L. *et al.* Spectral and atmospheric characterisation of a new benchmark brown dwarf hd 13724 b. *Astronomy amp; Astrophysics* **635**, A203 (2020).
- [46] Tennyson, J. & Yurchenko, S. N. Exomol: molecular line lists for exoplanet and other atmospheres. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **425**, 21–33 (2012).
- [47] Tennyson, J., Lodi, L., McKemmish, L. K. & Yurchenko, S. N. The *ab initio* calculation of spectra of open shell diatomic molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **49**, 102001 (2016).
- [48] Plasser, F. & Lischka, H. *Multi-Reference Configuration Interaction*, 277–297 (Wiley, 2020), 1 edn. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119417774.ch9>.
- [49] 7.15. the complete active space self-consistent field (casscf) module — orca 6.0 manual. URL <https://www.faccts.de/docs/orca/6.0/manual/contents/detailed/casscf.html>.
- [50] Borin, A. C. & de Araújo, A. V. S. DICAS SOBRE A CONSTRUÇÃO DO ESPAÇO ATIVO EM CÁLCULOS MULTICONFIGURACIONAIS: UM ESTUDO DE CASOS. *Química Nova* **38**, 738–748 (2015).
- [51] Dunning, T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).
- [52] Kendall, R. A., Dunning, T. H., Jr. & Harrison, R. J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.* **96**, 6796–6806 (1992).
- [53] Woon, D. E. & Dunning Jr, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iii. the atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.* **98**, 1358–1371 (1993).

- [54] Peterson, K. A., Woon, D. E. & Dunning Jr, T. H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. iv. the classical barrier height of the $\text{h} + \text{h}_2 \rightarrow \text{h}_2 + \text{h}$ reaction. *J. Chem. Phys.* **100**, 7410–7415 (1994).
- [55] Peterson, K. A. & Dunning, T., Jr. Accurate correlation consistent basis sets for molecular core-valence correlation effects: The second row atoms al-ar, and the first row atoms b-ne revisited. *J. Chem. Phys.* **117**, 10548–10560 (2002).
- [56] Wilson, A. K., Woon, D. E., Peterson, K. A. & Dunning, T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. ix. the atoms gallium through krypton. *J. Chem. Phys.* **110**, 7667–7676 (1999).
- [57] de Jong, W. A., Harrison, R. J. & Dixon, D. A. Parallel douglas–kroll energy and gradients in nwchem: Estimating scalar relativistic effects using douglas–kroll contracted basis sets. *J. Chem. Phys.* **114**, 48–53 (2001).
- [58] Peterson, K. A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. i. correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements. *J. Chem. Phys.* **119**, 11099–11112 (2003).
- [59] Peterson, K. A., Figgen, D., Goll, E., Stoll, H. & Dolg, M. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. ii. small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post-d group 16–18 elements. *J. Chem. Phys.* **119**, 11113–11123 (2003).
- [60] Peterson, K. A., Shepler, B. C., Figgen, D. & Stoll, H. On the spectroscopic and thermochemical properties of clo, bro, io, and their anions. *J. Phys. Chem.A* **110**, 13877–13883 (2006).
- [61] Peterson, K. A. & Yousaf, K. E. Molecular core-valence correlation effects involving the post-d elements ga–rn: Benchmarks and new pseudopotential-based correlation consistent basis sets. *J. Chem. Phys.* **133**, 174116 (2010).

- [62] Woon, D. E. & Dunning, T. H., Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. v. core-valence basis sets for boron through neon. *J. Chem. Phys.* **103**, 4572–4585 (1995).
- [63] Yurchenko, S. N., Owens, A., Kefala, K. & Tennyson, J. Exomol line lists – lvii. high accuracy ro-vibrational line list for methane (ch₄). *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **528**, 3719–3729 (2024).
- [64] Owens, A., Yurchenko, S. N., Yachmenev, A., Tennyson, J. & Thiel, W. A highly accurate *ab initio* potential energy surface for methane. *The Journal of Chemical Physics* **145**, 104305 (2016).
- [65] Mant, B. P., Yachmenev, A., Tennyson, J. & Yurchenko, S. N. ExoMol molecular line lists – XXVII. Spectra of C₂H₄. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **478**, 3220–3232 (2018).
- [66] Adler, T. B., Knizia, G. & Werner, H.-J. A simple and efficient ccSD(t)-f12 approximation. *The Journal of Chemical Physics* **127** (2007).
- [67] González, L. & Lindh, R. (eds.) *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications* (Wiley, Hoboken, NJ; Chichester, UK, 2020), 1 edn.
- [68] Cooley, J. W. An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrödinger equation for central fields. *Mathematics of Computation* **15**, 363–374 (1961).
- [69] Le Roy, R. J. LEVEL: A computer program for solving the radial Schrödinger equation for bound and quasibound levels. *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer.* **186**, 167–178 (2017).
- [70] Yurchenko, S. N., Lodi, L., Tennyson, J. & Stolyarov, A. V. Duo: A general program for calculating spectra of diatomic molecules. *Computer. Phys. Commun.* **202**, 262–275 (2016).

- [71] Henderson, J. R., Ruth Le Sueur, C. & Tennyson, J. DVR3D: Programs for fully pointwise calculation of vibrational spectra. *Computer Physics Communications* **75**, 379–395 (1993).
- [72] Hougen, J. T., Bunker, P. R. & Johns, J. W. C. The vibration-rotation problem in triatomic molecules allowing for a large-amplitude bending vibration. *Journal of Molecular Spectroscopy* **34**, 136–172 (1970).
- [73] Yurchenko, S. N., Thiel, W. & Jensen, P. Theoretical ROVibrational Energies (TROVE): A robust numerical approach to the calculation of rovibrational energies for polyatomic molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy* **245**, 126–140 (2007).
- [74] Furtenbacher, T., Császár, A. G. & Tennyson, J. Marvel: measured active rotational–vibrational energy levels. *Journal of Molecular Spectroscopy* **245**, 115–125 (2007).
- [75] Barber, R. J. *et al.* Exomol line lists – iii. an improved hot rotation-vibration line list for hcn and hnc. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **437**, 1828–1835 (2013).
- [76] Paulose, G., Barton, E. J., Yurchenko, S. N. & Tennyson, J. Exomol molecular line lists – xii. line lists for eight isotopologues of cs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **454**, 1931–1939 (2015).
- [77] Wong, A. *et al.* Exomol line list – xxi. nitric oxide (no). *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **470**, 882–897 (2017).
- [78] Plez, B. A new TiO line list. **337**, 495–500 (1998).
- [79] Schwenke, D. W. Opacity of tio from a coupled electronic state calculation parametrized by ab initio and experimental data. *Faraday Discussions* **109**, 321–334 (1998).
- [80] The 2024 release of the exomol database: Molecular line lists for exoplanet and other hot atmospheres **326**, 109083 (2024).

- [81] Gordon, I. E. *et al.* The HITRAN2020 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **277**, 107949 (2022).
- [82] The 2020 edition of the geisa spectroscopic database **380**, 111510 (2021).
- [83] Ni, Q.-H. *et al.* EXOPHOTO : A data base of temperature-dependent photodissociation cross-sections. *RAS Techniques and Instruments* **4**, rzaf020 (2025).
- [84] Gordon, I. E. *et al.* The HITRAN2016 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **203**, 3–69 (2017).
- [85] Rothman, L. *et al.* Hitemp, the high-temperature molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **111**, 2139–2150 (2010).
- [86] Jacquinet-Husson, N. *et al.* The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **109**, 1043–1059 (2008).
- [87] Delahaye, T. *et al.* The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database. *Journal of Molecular Spectroscopy* **380**, 111510 (2021).
- [88] Campargue, A. *et al.* Observation of electric-quadrupole infrared transitions in water vapor. *Physical Review Research* **2** (2020).
- [89] Babikov, Y. L., Mikhailenko, S. N., Barbe, A. & Tyuterev, V. G. Sampo – an information system for ozone spectroscopy on the web. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **145**, 169–196 (2014).
- [90] Nugroho, S. K. *et al.* High-resolution spectroscopic detection of tio and a stratosphere in the day-side of wasp-33b. *The Astronomical Journal* **154**, 221 (2017).
- [91] Sedaghati, E. *et al.* Detection of titanium oxide in the atmosphere of a hot jupiter. *Nature* **549**, 238–241 (2017).
- [92] information@eso.org. Exoplanets — elt — eso. URL <https://elt.eso.org/science/exoplanets/#atmospheres>.