



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO**

Estados eletrônicos e rotovibracionais da molécula de água no Sol

Bruno Silva Leite

Recife

2016

BRUNO SILVA LEITE

Estados eletrônicos e rotovibracionais da molécula de água no Sol

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como parte dos requisitos a
obtenção do título de Doutor em Química.

Linha de Pesquisa: Química Teórica-Computacional

Orientador: Antonio Carlos Pavão

Co-orientador: Cristiano Costa Bastos

Recife

2016

L533e Leite, Bruno Silva.
Estados eletrônicos e rotovibracionais da molécula de água no sol /
Bruno Silva Leite. – 2016.
115f.: fig.; tab.

Orientador: Antonio Carlos Pavão.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Química Fundamental. Recife, 2016.
Inclui referências e apêndices.

1. Química computacional . 2. Astroquímica . 3. Água no sol. I.
Pavão, Antonio Carlos. (Orientador). II. Título.

542.8 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-62

BRUNO SILVA LEITE

***ESTADOS ELETRÔNICOS E ROTOVIBRACIONAIS DA
MOLÉCULA DE ÁGUA NO SOL***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 16/12/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Antonio Carlos Pavão (Orientador)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. José Renan de Medeiros

Departamento de Física Teórica e Experimental
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Antonio Carlos Miranda

Departamento de Física
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Graça Leite (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua misericórdia e sustento em minha vida;

À Quesia Leite, que sempre esteve comigo, dividindo os bons e maus momentos, não me deixando desanimar;

À Bruna, Bianca e Grace que nos momentos mais tenebrosos, não permitiram meu enfraquecimento, proporcionando grande momentos de revigoração para continuar essa jornada;

À minha família, que sempre me apoiou em todos os meus passos;

Ao Professor Pavão, pelos seus ensinamentos motivadores, das quais sem eles não teria chegado a esta etapa;

Ao Professor Cristiano Bastos, por sua amizade, apoio, dedicação e parceria em todas as etapas da Tese;

Ao Professor Marcelo Leão, que desde 2005 acreditou em mim e continua sendo uma inspiração para mim;

Aos meus amigos da UFRPE e UFPE pelo suporte; em especial ao meu xará Bruno França, por suas habilidades incontestáveis no .xlsx;

A todos e todas que contribuíram direta e indiretamente com este trabalho.

RESUMO

Um refinamento na análise do espectro de absorção IV das manchas solares permitiu a identificação de 67 novas bandas, que agora se somam as 185 já identificadas como transições rotovibracionais da molécula de água. Os resultados revelam transições dentro do mesmo nível vibracional assim como transições cruzadas envolvendo níveis vibracionais distintos. Identificamos ainda bandas que podem ser atribuídas aos estados eletrônicos excitados $^1\Pi_u$ e $^3\Sigma_u$, ambos com geometria linear $D_{\infty h}$. A partir desta identificação, consideramos também a possível ocorrência de outros estados excitados da molécula de água nas manchas solares, como os estados paramagnéticos 3A_2 e 3B_2 . Os estados eletrônicos da molécula de água foram calculados em nível B3LYP/AUG-cc-pVTZ, obtendo-se geometria de equilíbrio, momentos de dipolo elétrico e magnético e outras propriedades que foram empregados para discutir a influência de estados eletrônicos excitados na dinâmica das manchas solares e no aumento de seu campo magnético.

Palavras-chave: Água no Sol. Estados rotovibracionais da água nas manchas solares. Estados eletrônicos excitados da água.

ABSTRACT

A refinement in the analysis of the infrared absorption spectra of the sunspots allowed the identification of 67 new bands, which now add up to the 185 already identified as rotovibrational transitions of the water molecule. The results reveal transitions within the same vibrational level as well as cross transitions involving different vibrational levels. We have also identified bands that can be assigned to the excited electronic states $^1\Pi_u$ and $^3\Sigma_u$, both with linear geometry $D_{\infty h}$. From this identification, we also consider the possible occurrence of other excited states of the water molecule in sunspots, such as paramagnetic states 3A_2 and 3B_2 . The electronic states of the water molecule were calculated at the B3LYP/AUG-cc-pVTZ level, obtaining equilibrium geometry, electric and magnetic dipole moments, and other properties that were used to discuss the influence of excited electronic states on the dynamics of sunspots and in the increase of their magnetic field.

Keywords: Water on the Sun. Rotovibrational states of water in sunspots. Water excited electronic states.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do Sol.....	13
Figura 2. Manchas solares observadas na superfície do Sol.	17
Figura 3. Diagrama borboleta.....	18
Figura 4. Representação de campos magnéticos acima de uma mancha solar.....	20
Figura 5. Número de manchas solares de 1955 a 2005, obtidos pela série de Fourier.....	21
Figura 6. Abundâncias na escala astronômica com $\log N_{(H)} = 12$	25
Figura 7. Breve panorama de átomos e moléculas descobertos nas manchas solares.....	25
Figura 8. Parte do espectro das manchas solares.....	28
Figura 9. Modos normais de vibração da água.....	31
Figura 10. Diagrama de Walsh calculado.	32
Figura 11. Espectros da mancha solar na penumbra e na umbra.....	54
Figura 12. Parte superior do espectro se refere à mancha solar e a inferior à intensidade das emissões realizadas em laboratório.	55
Figura 13. Espectro das manchas solares.	55
Figura 14. Parte superior do espectro se refere à mancha solar e a inferior à intensidade das emissões de laboratório.	56
Figura 15. Novas atribuições a transições da água são classificadas utilizando a notação padrão J_{KaKc} para níveis rotacionais e (v_1, v_2, v_3) para níveis vibracionais.	57
Figura 16. Espectro de duas diferentes manchas corrigidas para a absorção atmosférica.	57
Figura 17. Parte do espectro das manchas na região.	58
Figura 18. Atribuições ao espectro das manchas solares.	59
Figura 19. Transições rotovibracionais para molécula de água com estados eletrônicos excitados.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados sobre o Sol.....	14
Tabela 2. Propriedades magnéticas de estruturas observadas na superfície solar.....	14
Tabela 3. Propriedades das manchas solares.....	19
Tabela 4. Moléculas interestelares.	23
Tabela 5. Determinação de simetrias dos três modos de vibração de H ₂ O.	32
Tabela 6. Frequências para a molécula de água (em cm ⁻¹).....	33
Tabela 7. Comparação entre as energias teórica e experimental (em eV) calculadas por Winter et al. ⁹⁷	36
Tabela 8. Estados excitados para a molécula de água.	37
Tabela 9. Cálculos das frequências harmônicas (em cm ⁻¹) para a molécula de água.....	38
Tabela 10. Alguns valores para energias rotovibracionais da molécula de água, no estado fundamental e excitado.	41
Tabela 11. Regiões do espectro nas manchas solares analisadas.	52
Tabela 12. Resumo das linhas e conjuntos descritos na literatura.....	60
Tabela 13. Resumo das linhas e conjuntos encontrados em nossa pesquisa.	60
Tabela 14. Transições rotovibracionais do estado excitado ¹ Π _u	62
Tabela 15. Transições rotovibracionais do estado excitado ³ Σ _u	62
Tabela 16. Transições rotovibracionais do estado excitado ¹ Π _u	63
Tabela 17. Transições rotovibracionais do estado excitado ³ Σ _u	64
Tabela 18. Transições rotovibracionais do estado excitado ¹ Π _u	65
Tabela 19. Transições rotovibracionais do estado excitado ¹ Π _u	65
Tabela 20. Transições rotovibracionais do estado excitado ¹ Π _u	67
Tabela 21. Transições rotovibracionais do estado excitado ³ Σ _u	67
Tabela 22. Transições rotovibracionais do estado excitado ¹ Π _u	68
Tabela 23. Transições rotovibracionais do estado excitado ³ Σ _u	69
Tabela 24. Resumo de todas as transições rotovibracionais encontradas no estado excitado ¹ Π _u	70
Tabela 25. Resumo de todas as transições rotovibracionais encontradas no estado excitado ³ Σ _u	71
Tabela 26. Cálculos de estados eletrônicos otimizados da água.	73
Tabela 27. Cálculos da população e tempo de vida de moléculas de água nas manchas solares	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Asymptotic correction
aug	Especifica que a base é aumentada com difusas, funções Gaussianas de baixo expoente.
B3LYP	Becke Three-Parameter Lee–Yang–Parr
CASPT2	Complete Active Space With Second-order Perturbation Theory
CASSCF	Complete-active-space self-Consistent Field
CCSD	Coupled Cluster singles and doubles
CCSD(T)	Coupled-Cluster with Single, Double, and Perturbative Triple excitation
CI	Configuration Interaction / Interação de configurações
DFT	Density Functional Theory
DZP	Double Zeta Plus Polarization
EOMCCSD	Equation-of-Motion coupled cluster method restricted to single and double excitations
E_{RNR}	Distorção Centrífuga
E_{RR}	Energia Rotor rígido
E_{vib}	Energia Harmônica
H	Energia Anarmônica
HCTH	Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy
HCTH(AC)	Hamprecht, Cohen, Tozer and Handy (Asymptotic correction)
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital / Orbital molecular ocupado de maior energia
INDO	Intermediate neglect of differential overlap
IVO	Improved Virtual Orbital
J	Número quântico rotacional
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital / Orbital molecular vazio de menor energia
MRCI+Q	Multireference configuration interaction with quadruples correction
SAC-CI	Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction methods
SCF	Self-Consistent Field
TD	Time-dependent
TDDFT	Time-dependent density functional
TZP	Triple Zeta Plus Polarization Functions
UA	Unidade Astrônômica

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	12
1.1 O SOL	12
1.1.1 <i>Manchas Solares</i>	16
1.1.2 <i>Moléculas no Sol</i>	22
1.1.3 <i>Água no Sol</i>	26
1.2 A MOLÉCULA DE ÁGUA	30
1.2.1 <i>Estados eletrônicos excitados</i>	35
1.3 NOSSA TESE	39
2 - METODOLOGIA	40
2.1 NÍVEIS DE ENERGIA EXPERIMENTAIS DA MOLÉCULA DE ÁGUA	40
2.2 MODELOS TEÓRICOS PARA O ESPECTRO ROTOVIBRACIONAL	42
2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	48
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
3.1 TRANSIÇÕES DA ÁGUA NO ESPECTRO ROTOVIBRACIONAL	51
3.2 ENERGIA ROTOVIBRACIONAL DO ESTADO EXCITADO DA ÁGUA COM GEOMETRIA LINEAR	61
3.2.1 <i>Energia Harmônica (E_{Vib}) + Energia Rotor Rígido (E_{RR})</i>	61
3.2.2 <i>Energia Harmônica (E_{Vib}) – Energia Anarmônica (H) + Energia Rotor Rígido (E_{RR})</i>	63
3.2.3 <i>Energia Harmônica (E_{Vib}) + Energia Rotor Rígido (E_{RR}) – Distorção Centrífuga (E_{RNR})</i>	64
3.2.4 <i>Energia Harmônica (E_{Vib}) – Energia Anarmônica (H) + Energia Rotor rígido (E_{RR}) – Distorção Centrífuga (E_{RNR})</i>	66
3.2.5 <i>Energia Harmônica (E_{Vib}) – Energia Anarmônica (H) + Energia Rotor rígido (E_{RR}) – Distorção Centrífuga (E_{RNR}) – Forças de Coriolis</i>	68
4 - CONCLUSÕES	76
TRABALHOS FUTUROS	77
REFERÊNCIAS	78
APÊNDICE 1	83
APÊNDICE 2	91
APÊNDICE 3	107
APÊNDICE 4	109

1 - INTRODUÇÃO

1.1 O Sol

O Sol é uma estrela de sequência principal da classe espectral G2V no diagrama Hertzsprung-Russell*. A classificação G2 indica que a estrela possui uma temperatura de superfície entre 5150 K e 6000 K, o que lhe confere uma cor branca (embora no céu terrestre vemos como amarelo, o que pode estar relacionado à dispersão dos raios na atmosfera). Na classe espectral o V (5 em números romanos) indica que o Sol, como a maioria das estrelas, faz parte da sequência principal. Isto significa que o astro gera sua energia através da fusão de núcleos de hidrogênio para a formação de hélio. O Sol nasceu, assim como todas as estrelas, do colapso gravitacional de parte de uma gigantesca, densa e gelada nuvem molecular de poeira e gás.

O Sol formou-se a cerca de 4,57 bilhões de anos atrás quando uma nuvem molecular entrou em colapso. Durante esse tempo ele teve uma variação drástica crescente de temperatura da superfície e de aumento de seu raio, contribuindo para a presença de moléculas em sua estrutura. O Sol em seu estado inicial (quando começou a queimar hidrogênio) tinha uma luminosidade substancialmente maior do que agora, acredita-se que essa luminosidade diminuiu lentamente¹. O tempo de vida do Sol na sequência principal está estimada em 10 a 11 bilhões de anos. A anã amarela gera sua energia por fusão nuclear de núcleos de hidrogênio em hélio, sendo a estrela central do sistema solar. Sua luz leva 8 minutos e 20 segundos para chegar à Terra, cerca de 150 milhões de quilômetros (1 UA) de distância². A estrutura do Sol, bem como qualquer estrutura estelar, pode ser ilustrada por um modelo de camadas esféricas (Figura 1). Como as temperaturas são muito altas no centro, não há quase átomos neutros no “caroço” mais interior, quase todos eles encontram-se ionizados (plasma). O núcleo quente e a zona de radiação chegam a cerca de 3/4 do raio solar, onde a tacoclina[†] marca a transição para a zona de convecção. A atividade solar tem sido gravada em termos de número de manchas solares, cujo registro tem uma história de observação datando desde 1610³, embora saiba-se que elas começaram a ser registradas pelo menos 2000 anos antes do início da Era cristã, sendo registradas na China, na Coreia e no Japão.

*Diagrama de Hertzsprung-Russell (HR) é um gráfico de distribuição que mostra a relação entre a magnitude absoluta (ou luminosidade) versus o tipo espectral ou índice de cor ou a temperatura efetiva. Ele estabelece a evolução da matéria dinâmica.

[†] O tacoclina é a região de transição do Sol entre o interior radioativo e a zona exterior (rotativa convectiva).

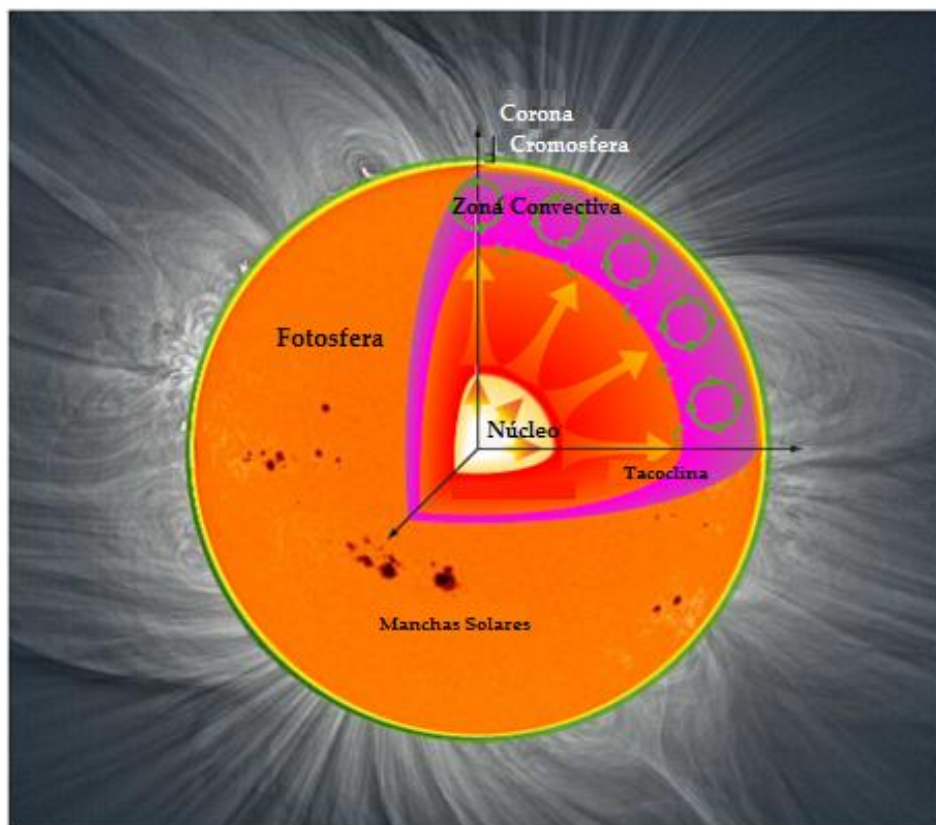


Figura 1. Estrutura do Sol.
Adaptado de Wenzel².

O Sol apresenta atividade magnética sobre uma ampla gama de escalas espaciais. Ele é um grande dínamo, possuindo um campo magnético entre 1500~3000 Gauss. Em trabalhos especializados sobre o assunto, a unidade Gauss (G) é usada não apenas para medir indução magnética, mas também a intensidade do campo magnético, pois na atmosfera solar esses dois parâmetros são numericamente iguais⁴. O campo magnético do Sol é, em grande parte, concentrado em estruturas de pequena escala. Isto é particularmente assim no Sol “inativo”⁵. A intensidade média de campo magnético em regiões de rede é conhecida por ser da ordem de 1000 a 2000 Gauss⁵. A temperatura solar é máxima no centro, atingindo até 15 milhões de graus Kelvin, onde a energia é majoritariamente produzida pelas reações de fusão nuclear⁶. Essa energia “sai” desta camada em direção à superfície até o núcleo radiativo do Sol (que ocupa cerca de 70% de sua extensão). A zona convectiva tem temperaturas próximas a 1 milhão e meio de graus⁶. A atmosfera solar é definida como a região do Sol de onde os fótons podem escapar para o espaço. É a região de transição entre o interior solar e o meio interestelar.

Algumas características do Sol são descritas nas Tabela 1 e Tabela 2, obtidas em Wenzel².

Tabela 1. Dados sobre o Sol.

Propriedade	Valor
Diâmetro	$D_{\odot} = 13.91 \times 10^8 \text{ m}$
Massa	$M_{\odot} = 1.989 \times 10^{30} \text{ kg}$
Densidade média	$\rho_{\odot} = 1409 \text{ kg m}^{-3}$
Composição química	70% H, 28% He
Gravidade da superfície solar	$g_{\odot} = 273.96 \text{ m s}^{-2}$
T° no centro	$T_c = 1.48 \times 10^7 \text{ K}$
T° na superfície (fotosfera)	$T_{\odot} = 5800 \text{ K}$
T° na cromosfera	$T_{\odot} = 6 - 25 \times 10^3 \text{ K}$
T° na corona	$T = 1 - 2 \times 10^6 \text{ K}$
Idade Solar	$t_{\odot} = 4.57 \times 10^9 \text{ anos}$
Período rotacional no equador	~25 dias
Período rotacional nos polos	~36 dias
Luminosidade Solar	$L_{\odot} = 3.8 \times 10^{26} \text{ W}$

Adaptado de Wenzel².

Analisando o espectro da cromosfera, verificou-se que a temperatura desta camada da atmosfera solar aumenta com o aumento da altura na própria cromosfera. A temperatura no topo da fotosfera é cerca de 5800 K, enquanto no topo da cromosfera, cerca de 2.000 km superior, atinge 25000 K. Tal situação é o oposto do que encontramos na fotosfera, onde a temperatura cai com o aumento da altura. Ainda não é totalmente compreendido qual fenômeno faz com que a temperatura da cromosfera aumente paradoxalmente a partir do interior do Sol. No entanto, parece ser provável que seja explicado, parcial ou totalmente, por reconexão magnética.

Tabela 2. Propriedades magnéticas de estruturas observadas na superfície solar.

Parâmetro	Mancha solar	Poros	Nós magnéticos	Pontos Brilhantes
I_c	0.05 – 0.3	0.2 – 0.7	1.0	≥ 1.1
Dimensão (Mm)	4 – 60	0.1 – 7	≈ 0.6	≤ 0.2
Fluxo magnético (10^{18} Mx)	500 – 3000	50 – 250	≈ 10	≈ 0.1
Campo Magnético (kG)	≤ 4	1 – 2	1 – 2	
Tempo de vida típico	Dias a semanas	Vários dias	$\approx 1 \text{ h}$	

Extraído de Wenzel².

O campo magnético do Sol é mantido por sua interação com os movimentos de plasma, ou seja, o efeito dínamo⁷. Nesse sentido, o objetivo da teoria do dínamo atualmente, no contexto do Sol, é entender como o dínamo realmente opera para produzir os campos magnéticos que “vemos”⁷. Compreender dínamos no plasma estelar é de suma importância

para contribuir na explicação de muitos fenômenos astrofísicos². Apesar do campo magnético do Sol ser aproximado como um dipolo², sua configuração é muito mais complexa. Sua origem parece ser uma combinação de dínamos estelares, dependendo da estrutura interna do Sol e de sua rotação diferencial². O interior do Sol é feito de um fluido altamente condutor de partículas carregadas (um plasma), e estes movimentos geram correntes elétricas. Qualquer corrente elétrica tem um campo magnético associado a ele. Como o material do Sol é altamente condutor, os campos magnéticos são "congelados" para o fluido e não podem se mover independentemente. O fluido concentrará o campo magnético até que a densidade de energia no campo magnético seja igual à densidade de energia do gás.

A densidade de energia no campo magnético (ou a pressão do campo magnético) é $B^2/2\mu_0$, em que B está em Tesla e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ W/A-m}$ é a permeabilidade do espaço livre. Assim temos[‡]:

- ✓ Pressão do gás, $P_g = nkT$
- ✓ Pressão magnética, $P_{mag} = B^2/2\mu_0$
- ✓ A relação é uma quantidade importante chamada plasma beta: $\beta = nkT.2\mu_0/B^2$

Se a pressão do gás é maior do que a pressão magnética ($\beta > 1$, um alto plasma beta), o gás irá controlar a estrutura da atmosfera. Se a pressão magnética for maior do que a pressão do gás ($\beta < 1$, um baixo plasma beta), o campo magnético controlará a estrutura. O estudo da interação entre campos magnéticos e fluidos é chamado de Magnetohidrodinâmica. Visto como uma esfera de plasma enorme, o próprio Sol é um bom condutor elétrico e pode assim ser descrito pelas leis da Magnetohidrodinâmica[§].

A união das equações da mecânica dos fluidos com as equações de Maxwell do eletromagnetismo fornecem uma abordagem teórica para os fenômenos de plasma conhecido como teoria MagnetoHidroDinâmica (MHD)⁸. O conceito fundamental por trás da MHD é que os campos magnéticos podem induzir correntes num fluido condutor em movimento, que por sua vez polariza o fluido e mudanças recíprocas do próprio campo magnético. Sabe-se que o Sol tem a viscosidade e difusividade magnética muito pequenas (1 e $10^4 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ na base da zona de convecção, respectivamente)^{9,10}, sendo assim, o campo magnético solar e a sua atividade cíclica são pensados para serem mantidos pela ação do dínamo: a transformação da energia cinética em energia magnética pelo movimento turbulento do plasma ionizado na zona de convecção solar¹¹. Um mistério encontrado é o processo de geração do campo

[‡]<https://web.njit.edu/~gary/320/Lecture23.html>

[§]É o estudo das propriedades magnéticas de fluidos eletricamente condutores.

magnético coerente em grande escala na presença de campos de pequena escala caótica, que é esperada por causa dos grandes números de Reynolds magnéticos** e de fluidos magnéticos da zona de convecção solar¹⁰. O número de Reynolds magnético (R_m) pode variar enormemente. Em problemas astrofísicos, R_m pode ser extremamente alto, como resultado das dimensões dos objetos analisados. Estudos anteriores sugerem que a não linearidade do campo magnético pode suprimir o crescimento exponencial do dínamo em pequena escala e definir uma amplitude finita do campo magnético, o que pode ser essencial para permitir a reprodução do campo magnético de grande escala^{12,13}.

1.1.1 Manchas Solares

Na atmosfera do Sol observamos temperaturas por volta de 5800 K. Entretanto, existem regiões na superfície solar que apresentam temperaturas mais baixas, ou seja, são regiões “mais frias”. Essas regiões são conhecidas como manchas solares, com temperatura de ~ 3300 K. Esta diferença na temperatura resulta em mudanças significativas na química de diferentes regiões da atmosfera do Sol. Em temperaturas de 5700 K, apenas formam-se poucas moléculas simples. Um número de moléculas diatômicas, incluindo o radical OH são bem conhecidos na atmosfera do Sol. As manchas solares aparecem como manchas escuras na superfície do Sol (Figura 2), na qual a temperatura nos centros escuros dessas caem para 3300 K (em comparação com 5700 K para a fotosfera circundante). Em meados de 1600 Galileu mostrou utilizando um telescópio, que as manchas solares não eram causadas pelos efeitos da nossa atmosfera, ou seja, eram intrínsecas ao Sol⁶. Elas geralmente duram vários dias, embora muito grandes podem viver por várias semanas e são comumente identificadas com base no seu brilho¹⁴. O brilho e a temperatura de uma mancha solar é uma função da posição espacial dentro do local observado.

As manchas solares são regiões de intenso campo magnético que estão intimamente associadas com erupções solares e ejeções de massa coronal (quando as linhas de campo magnético se rompem e a matéria pode ser lançada para o espaço). As manchas solares são interpretadas como o lugar no qual emergem linhas de campo magnético (em que o campo magnético global do Sol se inverte, o sul vai para o norte e vice-versa, com o mesmo período) e que existe uma relação fundamental entre o campo magnético e o ciclo, embora não seja

**O número de Reynolds Magnético é um grupo adimensional fundamental que ocorre na magnetohidrodinâmica. Ele dá uma estimativa dos efeitos relativos de advecção ou indução de um campo magnético pelo movimento de um meio de condução, muitas vezes um fluido, para difusão magnética.

completamente compreendida⁶. O campo magnético é a principal característica das manchas solares¹⁵, e como o campo magnético muda com o tempo, as propriedades intrínsecas das manchas solares também podem mudar.

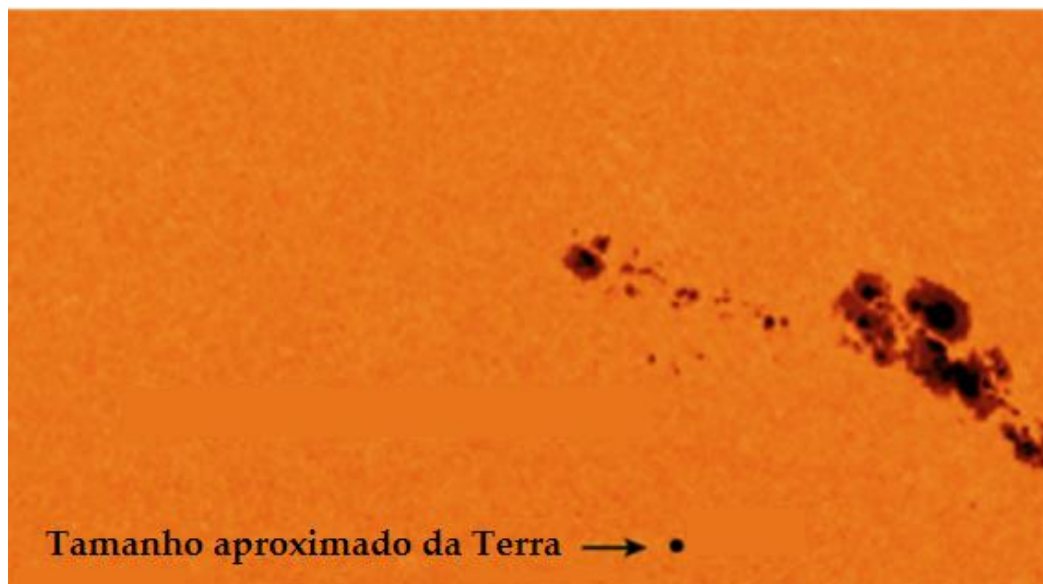


Figura 2. Manchas solares observadas na superfície do Sol^{††}.

Cada mancha solar é caracterizada por um centro escuro, a umbra e uma auréola menos escura, a penumbra. As manchas solares maiores e mais escuras, por vezes, são cercadas (total ou parcialmente) pela penumbra. As menores manchas, são às vezes chamadas de poros. Verificou-se que em manchas solares desenvolvidas na umbra e penumbra, a intensidade do campo magnético varia em regra, de 2000 a 3000 G¹⁶. Na pequena mancha sem penumbra, medições diretas dão valores um pouco mais baixos, 1100-2500 G¹⁴. Os poros têm frequentemente campos magnéticos menor que 2000 G, mas têm sempre campos magnéticos mais fortes do que 1500 G¹⁷. Às vezes, os mais fortes campos magnéticos em umbra das manchas solares atingem 4000-5000 G¹⁶. A relação local entre a temperatura e o campo magnético na umbra das manchas solares determinam que as umbra mais escuras e mais frias contêm campos magnéticos fortes. A diferença de intensidade nas manchas solares pode representar uma variação de 300-600 K nas temperaturas médias da umbra¹⁸. As manchas solares são os exemplos mais proeminentes de tubos de fluxo magnético no Sol¹⁴. Considera-se que a intensidade do campo magnético em manchas solares, em geral, aumenta o diâmetro da mancha solar. Devido a este fato, para estudar mudanças temporais dos campos

^{††}Extraído de: <http://www.swpc.noaa.gov/phenomena/sunspotssolar-cycle>. Último acesso em 15/10/2016

magnéticos das manchas solares durante o ciclo solar de 11 anos é necessária a fixação do diâmetro das manchas solares¹⁹.

As manchas solares estão localizadas dentro de regiões ativas, que, tipicamente, têm uma estrutura magnética bipolar. Para Solanki⁷⁴, as manchas solares formam o coração de uma região ativa. Elas estão restritas às cintas de atividade que chegam até 30° em cada lado do equador solar⁷⁴. As latitudes das manchas solares variam com o ciclo de atividade solar. No início de um ciclo aparecem em latitudes altas, com manchas ocasionais situadas a 40° do equador. No decorrer do ciclo, as novas manchas solares aparecem em latitudes cada vez mais baixas, com as últimas manchas solares de um ciclo próximo ao equador⁷⁴. Este comportamento foi observado primeiramente por Carrington⁸¹ e pode ser ilustrado pelo *butterfly diagram*, diagrama borboleta (Figura 3).

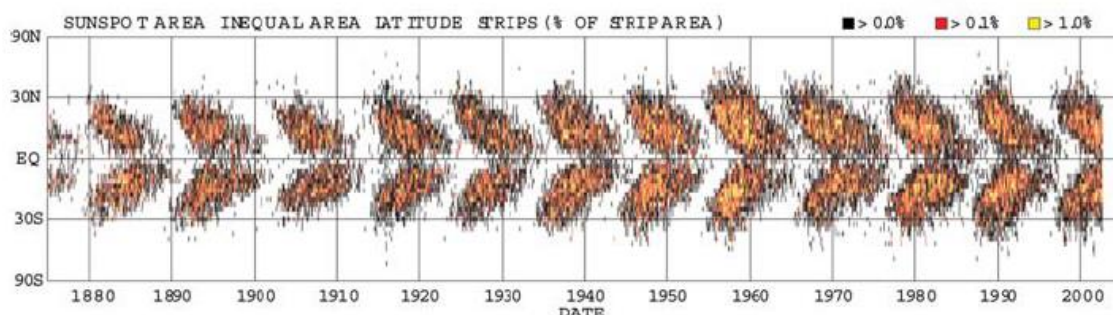


Figura 3. Diagrama borboleta. O eixo vertical indica a latitude solar e o eixo horizontal o tempo^{††}.

Se uma mancha solar (ou um grupo de manchas solares) estiver presente dentro de uma determinada faixa de latitude e um determinado intervalo de tempo, então esta parte do diagrama é sombreada (com a cor do sombreado indicando a área coberta pelas manchas).

As manchas solares, em especial os grupos de manchas solares, são classificados de acordo com a sua morfologia. Uma introdução aos diferentes esquemas de classificação foi dada por McIntosh⁸². Acredita-se que a convergência de elementos magnéticos e poros para formar uma mancha solar deve ser conduzida por alguma força⁷⁴.

As manchas solares exibem uma ampla distribuição de tamanho, podendo atingir diâmetros de 50000 km e podem ser visíveis a olho nu em boas condições ou quando o brilho do disco solar é reduzido com a ajuda de filtros. As menores manchas solares têm aproximadamente 3500 km de diâmetro²⁰, tornando-as menores que os maiores poros, cujos diâmetros podem ser tão grandes quanto 7 milionésimos (Mm). Podemos calcular a relação entre a área total e a área umbral da mancha solar pela equação: $r_A = A_{tot} / A_u$ ⁷⁴. O tempo de

^{††}<http://science.nasa.gov/ssl/pad/solar/sunspots.htm>

vida aumenta linearmente com o tamanho máximo, seguindo a regra de Gnevyshev-Waldmeier:

$$A_0 = WT$$

onde A_0 é o tamanho máximo da mancha, T sua vida útil e $W = 10 \text{ MSH dia}^{-1}$ (MSH: Micro Solar Hemisphere). Esta regra foi proposta por Gnevyshev²¹ em 1938 e formulada por Waldmeier²² em 1955. Petrovay e Driel-Gesztelyi²³ apresentam um valor mais preciso para $W = 10,89 \pm 0,18 \text{ MSH dia}^{-1}$. De acordo com esta regra a maioria das manchas solares vivem por menos de um dia. Os tempos de vida na ordem de um dia, ou aqueles que durem mais de aproximadamente uma semana, muitas vezes não são muito certos, devido a interrupções das observações devido ao anoitecer ou à passagem da mancha solar por trás do membro solar através da rotação solar⁷⁴. A Tabela 3 descreve um resumo das propriedades das manchas solares.

Tabela 3. Propriedades das manchas solares.

Propriedade	Valor
Diâmetro médio das manchas	$D = 1.500 \sim 50.000 \text{ km}$
T° média na mancha solar	$T = 3300 \text{ K}$
T° na penumbra (mancha solar)	$T = 1100 \sim 2000 \text{ K}$
T° na umbra (mancha solar)	$T = 3200 \sim 3900 \text{ K}$
Campo Magnético nas manchas	$B = 3200 \sim 3900 \text{ G}$
Campo Magnético nos poros	$B = 1100 \sim 2000 \text{ G}$
Tempo de vida típico das manchas	Dias a meses
Média anual do número total de manchas ^{§§}	69.70 (ano de 2015) 113.30 (ano de 2014) 94 (ano de 2013)

Fonte: Própria.

Por que as manchas solares são tão interessantes? A resposta é bastante simples, elas são manifestações visíveis das interações do campo magnético solar com a superfície solar (Figura 4). Como tal, elas são os principais traços de atividade magnética solar, dando-nos uma visão sobre seus processos internos de dínamo².

^{§§}https://www.quandl.com/data/SIDC/SUNSPOTS_A-Total-Sunspot-Numbers-Annual/ / <http://www.sws.bom.gov.au/Educational/2/3/6>

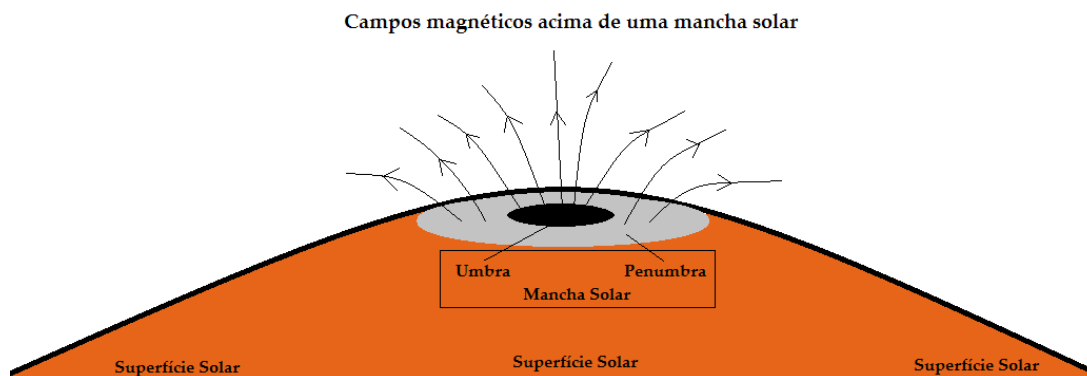


Figura 4. Representação de campos magnéticos acima de uma mancha solar.

As manchas solares são regiões magnéticas no Sol com campos magnéticos fortes (1500~3000 G), sendo milhares de vezes mais forte do que o campo magnético da Terra (entre 0.25 a 0.65 G). Além disso, são centros de intensa atividade magnética solar. A estrutura de uma mancha solar é determinada pela interação local entre campos magnéticos e de convecção perto da superfície do Sol. Para uma aproximação grosseira da força do campo magnético máximo de um ponto na umbra, é utilizada a fórmula^{***}:

$$B_m = \frac{3700A}{A + 66}$$

onde B_m é o campo máximo em Gauss e A é a área da mancha em milionésimos do hemisfério solar.

O número médio de manchas solares visíveis varia ao longo do tempo, aumentando e diminuindo em um ciclo regular entre 9,5 a 11 anos, em média são de 10,8 anos. Sabe-se que esse ciclo foi observado primeiramente em 1843²⁴. O último ciclo solar 23 se estendeu por cerca de 12,5 anos²⁵. Acredita-se que o ciclo 24 terá pelo menos 150 manchas solares no seu máximo²⁵, sendo que o ciclo solar 23 atingiu um pico de cerca de 120 manchas solares. O ciclo solar também está relacionado com um processo cíclico chamado inversão dos polos magnéticos nos quais a polaridade do dipolo magnético do Sol é invertida²⁶. Em uma extremidade do ciclo, há um tempo de silêncio com poucas manchas e erupções. No outro extremo, a energia solar máxima ocasiona números elevados de manchas solares e tempestades solares frequentes.

As manchas solares são vistas como terem ocorrido aleatoriamente no Sol²⁶. O número de manchas solares é calculado pela primeira contagem do número de grupos de manchas e, em seguida, o número de manchas individuais. A parte do ciclo com baixa atividade de

*** <http://www.sws.bom.gov.au/Educational/2/2/8>

manchas solares é chamado de mínimo solar, enquanto a porção do ciclo com uma elevada atividade é conhecida como máximo solar. Os ciclos das manchas solares não são simétricos com o tempo; o ciclo aumenta rapidamente do mínimo para o máximo de manchas solares depois diminui lentamente do máximo para o mínimo²⁷.

A Figura 5 apresenta os resultados que obtivemos da série de Fourier para o número de manchas solares em um determinado período (1955-2005), obtidos no MatLab®. O eixo x representa os anos e y o número de manchas solares.

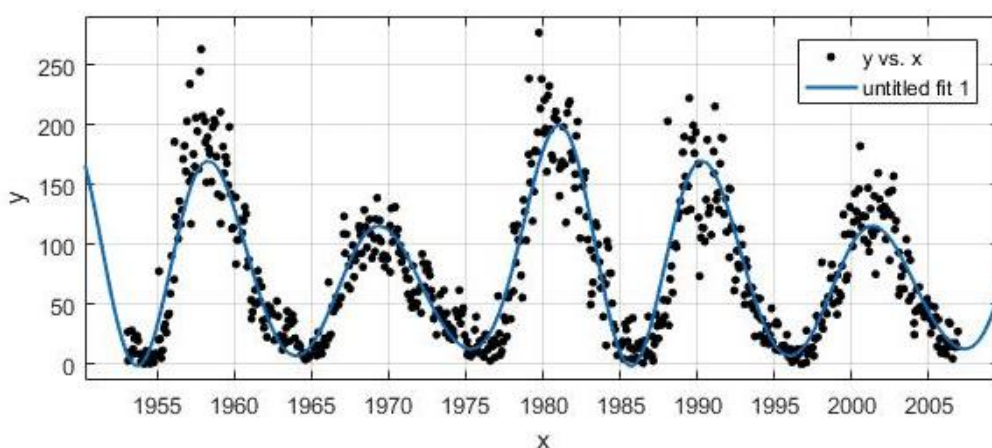


Figura 5. Número de manchas solares de 1955 a 2005, obtidos pela série de Fourier.

A série de Fourier ajustada foi:

$$f(x) = a_0 + a_1\cos(wx) + b_1\sin(wx) + a_2\cos(2wx) + b_2\sin(2wx) + \\ a_3\cos(3wx) + b_3\sin(3wx) + a_4\cos(4wx) + b_4\sin(4wx) \\ + a_5\cos(5wx) + b_5\sin(5wx)$$

onde $w = 0.1962$, $a_0 = 80.7$, $a_1 = 23.2$, $a_2 = -0.6159$, $a_3 = -72.68$, $a_4 = -21.64$, $a_5 = -7.221$, $b_1 = -4.786$, $b_2 = -7.496$, $b_3 = -15.34$, $b_4 = -7.012$ e $b_5 = 0.7608$. Os coeficientes indicam as amplitudes dos senos e cossenos, cujos sinais opostos permitem adequação nas posições em x (translação) dos dados experimentais. Os argumentos dos senos e cossenos se diferenciam de acordo com os períodos e permitem ajustes diferenciados nos padrões em y. Com isto, é possível simular o número de manchas em anos posteriores ou anteriores. Uma de nossas perspectivas é buscar identificações dos termos da série de Fourier com parâmetros termodinâmicos ou propriedades das moléculas de água presentes nas manchas.

A força de um ciclo das manchas solares pode ser definida pelo número e área de manchas solares geradas durante o ciclo²⁷. Embora o número de manchas solares varie muito

de um ciclo para o outro, indicando uma variabilidade inerente no processo que forma as manchas solares, para Norton e colaboradores²⁷ têm sido difícil identificar tendências nas propriedades médias das manchas solares individuais durante um ciclo ou entre ciclos de manchas solares sucessivas.

O ciclo solar é importante para determinar a vida útil de satélites em órbita baixa na Terra, e como o arrasto dos satélites se correlaciona. Um máximo solar mais alto diminui a vida útil do satélite e um máximo solar inferior prolonga a vida útil. Além disso, a previsão do número de manchas solares dá uma ideia aproximada da frequência de tempestades no clima espacial, de apagões de rádio em tempestades geomagnéticas, incluindo tempestades de radiação, por isso, é usado para medir o impacto esperado do clima espacial.

1.1.2 Moléculas no Sol

Estudos do espectro solar tem revelado muitos segredos, o mais famoso exemplo é o da descoberta do Hélio²⁸, identificado durante um eclipse solar de 1868. Desde que Norman Lockyer, em 1878, sugeriu a presença de moléculas diatômicas simples CN e C₂, moléculas solares têm sido um assunto de missões insaciáveis²⁹. As relações entre as linhas no espectro solar e a composição química do Sol foram discutidas inicialmente por Bunsen e Kirchhoff, que associaram características de absorção do espectro solar com linhas de emissão de átomos quentes observados no laboratório. Até 1928 apenas cinco moléculas (C₂, CH, CN, NH e OH) eram conhecidas por estarem presentes no Sol²⁹. Em 1957 foram definitivamente identificadas o CO, CH, CN, NH e OH³⁰. Em 1963 a lista cresceu para onze, incluindo as moléculas CaH, MgH, SiH, TiO e ZrO²⁹. Em 1961 os átomos de I e Br foram descritos como válidos para o sistema solar³¹. As moléculas telúricas^{†††} foram estudadas com a ajuda da espectroscopia solar³². É preciso destacar que algumas dessas moléculas tiveram suas descobertas questionáveis ao longo dos anos, sendo posteriormente identificadas.

Algumas pesquisas apresentam uma nova percepção sobre moléculas no Sol³³⁻³⁸, especialmente a água, pois ela não é encontrada em toda a superfície do Sol – por exemplo, a 5700 K a fotosfera do Sol é muito quente para permitir a existência da água, embora o radical livre OH seja bem conhecido – mas apenas nas manchas solares (manchas escuras centrais), em que a temperatura é baixa, cerca de 3200~3900 K (a temperatura efetiva da mancha solar é cerca de 3300 K)³⁹.

^{†††}Telúrico vem de Terra. Molécula Telúrica é molécula com características semelhantes da Terra.

Uma vez que as moléculas são conhecidas por serem muito sensíveis aos seus arredores, é natural perguntar sobre o que elas dizem sobre a atmosfera solar?²⁹. Em 2015, cerca de 200 moléculas foram detectadas no meio interestelar ou camadas circum-estelares (a decisão de que uma molécula pode ser considerada como detectada é controversa⁴⁰, evitamos indicar o número exato de moléculas descobertas). As moléculas listadas na Tabela 4 foram detectadas por espectroscopia⁴⁰. Suas características espectrais são geradas por transições de elétrons entre os diferentes níveis de energia, ou por espectros de rotação ou vibração. A detecção ocorre geralmente em rádio, micro-ondas, ou porções de infravermelhos do espectro⁴¹. Moléculas interestelares são formadas por reações químicas dentro de nuvens interestelares e circum-estelares muito esparsas de poeira e gás. Geralmente isso ocorre quando uma molécula se torna ionizada, muitas vezes como resultado de uma interação com um raio cósmico. Algumas moléculas apresentadas na Tabela 4 foram encontradas no Sol.

Tabela 4. Moléculas interestelares.

Diatômica

AlCl, AlF, AlO, CC, CH, CH⁺, CF⁺, CN, CN⁻, CO, CO⁺, CP, CS, CSi, FeO, HCl, HF, H₂, HN, HO, HS, KCl, LiF, MgH⁺, N₂, NO, NP, NS, NSi, NaCl, NaI, O₂, OP, OS, OS⁺, OSi, SH, SSi

Triatômica

AlNC, AlOH, C₃, C₂H, CH₂, C₂O, CO₂, C₂P, C₂S, cyclo-C₂Si, HCN, HCO, HCO⁺, HCP, HCS, HCS⁺, HDO, H₃⁺, HNC, HN₂⁺, HNO, H₂D⁺, HD₂⁺, H₂N, H₂O, H₂S, HOC⁺, KCN, MgCN, MgNC, NaCN, NaOH, N₂O, OCN⁻, OCS, O₃, SO₂, SiCN, SiNC.

4 átomos

CH₂O, CH₂S, C₂H₂, C₂HN, CH₂N, C₃H, cycloC₃H, C₃N, C₃O, C₃S, C₃Si, CH₃, C₄, HCNH⁺, HCNO, HNCO, HNCS, HSCN, HOCO⁺, H₃O⁺, H₂O₂, NH₃.

5 átomos

CH₄, CH₂CN, CH₂CO, CH₂NC, CH₂NH, CH₂OH⁺, C₃H₂, cycloC₃H₂, HC₂CN, HC₂NC, C₃NH, HC₃N, C₄H, C₄H⁺, C₄Si, C₅, HCO₂H, HCOCN, NH₂CN, SiH₄.

6 átomos

C₂H₄, CH₂CHO, CH₂CNH, cycloC₃H₂O, CH₃CN, CH₃NC, CH₃OH, CH₃SH, C₃H₂N, C₄H₂, C₄HN, C₅H, C₅N⁻, HC₂CNH⁺, HCONH₂, NH₂CHO.

7 átomos

cycloC₂H₄O, CH₂CHCN, CH₂CHOH, CH₃CHO, CH₃NH₂, CH₃C₂H, HC₄CN, C₆H, C₆H⁻.

8 átomos

CH₂OHCHO, CH₂CHCHO, CH₂CCHCN, CH₃CO₂H, CH₃C₂CN, C₆H₂, C₇H, HCO₂CH₃, NH₂CONH₂, NH₂CH₂CN.

9 átomos

CH₃CH₂CN, CH₃CH₂OH, CH₃CHCH₂, CH₃CONH₂, CH₃OCH₃, CH₃C₄H, C₇HN, C₈H, C₈H⁻.

10 ou mais átomos

CH₃CH₂CHO, CH₃COCH₃, CH₃C₄CN, HOCH₂CH₂OH, CH₃C₆H, HC₈CN, HCO₂C₂H₅, nC₃H₇CN, C₆H₆, HOCH₂COCH₂OH, HC₁₀CN, HC₁₁N, C₁₄H₁₀, C₆₀, C₇₀.

Moléculas deuteradas

HD, H₂D⁺, HD₂⁺, HDO, D₂O, DCN, DCO, DNC, N₂D⁺, NH₂D, NHD₂, ND₃, HDCO, D₂CO, CH₂DC₂H, CH₃C₂D.

Moléculas reportadas, mas não confirmadas

HOCN, NH₂CH₂CO₂H, CO(CH₂OH)₂, C₂H₅COCH₃, C₁₀H₈⁺, SiH, PH₃.

Adaptado de Wang⁴⁰.

As abundâncias dos principais elementos químicos, presentes na Terra, têm uma distribuição surpreendentemente semelhante, tanto no sistema solar, como nas estrelas, nebulosas e galáxias. Grande parte dos elementos químicos que conhecemos foi originada em processos que ocorrem no interior das estrelas, ou seja, processos de nucleossíntese estelar, em que a transformação de um elemento em outro é um subproduto da geração de energia nas estrelas⁴². Resumidamente, esses processos podem ocorrer de duas formas: nucleossíntese quiescente e nucleossíntese explosiva⁴². A primeira é caracterizada pelas reações nucleares que ocorrem durante a vida de todas as estrelas, e a segunda ocorre somente nos estágios finais de estrelas de grande massa ou estrelas em sistemas binários, em explosões de supernovas.

Os raios cósmicos, que são prótons, elétrons, múons e outras partículas movimentando-se em grande velocidade, são provenientes de explosões de supernovas e de outros violentos fenômenos cósmicos. Essas partículas colidem com elementos existentes no espaço interestelar, dividindo e originando elementos leves, antes inexistentes, por exemplo, o lítio-6 (${}^6\text{Li}$), o berílio e o boro, completando, assim, a formação dos elementos químicos. Este processo de gênese dos elementos químicos se chama nucleossíntese no meio interestelar. Estes elementos leves (Li, Be e B) são destruídos com certa facilidade pelas reações nucleares que ocorrem nas estrelas, sendo produzidos pelas reações de espalação que ocorrem no meio interestelar (nucleossíntese interestelar). As reações de espalação consistem essencialmente na fragmentação de núcleos pesados que compõem os raios cósmicos pelas colisões com átomos do gás interestelar, ou, inversamente, a fragmentação de átomos pesados interestelares pelas colisões com raios cósmicos leves⁴².

É importante destacar também o processo de dragagem, que denota o período da evolução de uma estrela em que a zona de convecção da superfície se expande para as camadas em que o material já fora transformado pela fusão nuclear. Como resultado, os produtos da fusão se misturam às camadas mais externas da atmosfera estelar, podendo esses núclídeos ser detectados no espectro da estrela. Quando a estrela atinge o ramo das gigantes vermelhas, a zona de convecção superficial atinge a região onde o hidrogênio já foi transformado em hélio, iniciando a primeira dragagem, trazendo material processado (principalmente N^{14}) para a atmosfera da estrela. Uma segunda dragagem ocorre quando a estrela atinge o ramo gigante assintótico (AGB), e ainda uma terceira ocorre se a estrela tem massa superior a $3 M_{\text{Sol}}$.

A Figura 6 mostra como as abundâncias solares dos átomos variam com o número atômico^{43,44}, ilustrando várias características-chave da física nuclear e estelar. Adotou-se a

escala astronômica usual para as abundâncias logarítmicas em que H é definido como sendo $\log_H = 12,00$, isto é, $\log_x = \log(N_x / N_H) + 12$, onde N_x e N_H são as densidades numéricas dos elementos X e H, respectivamente⁴³.

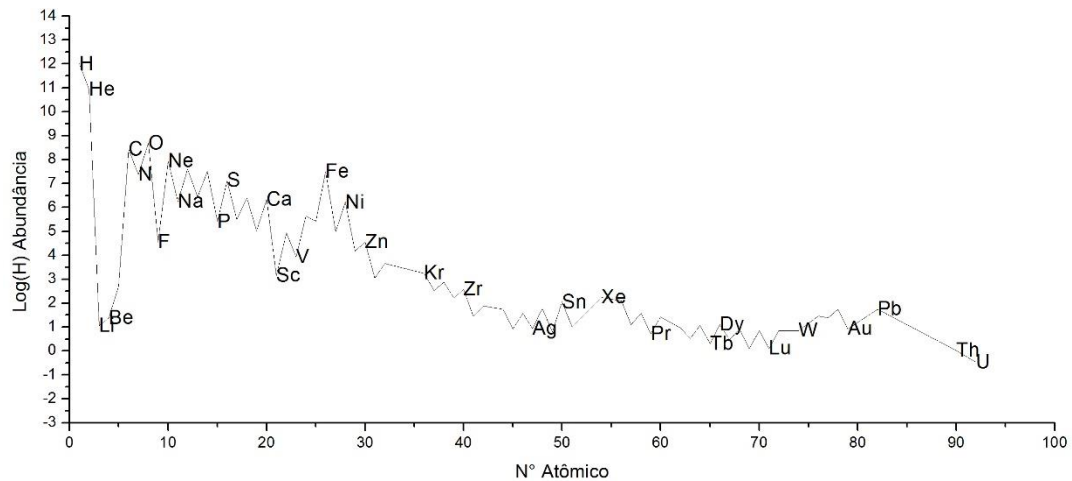


Figura 6. Abundâncias na escala astronômica com $\log N_{(H)} = 12$.

Vemos que os elementos mais abundantes são H e He, seguidos pelo O (Z=8), C (Z=6), Ne (Z=10), N (Z=7), Mg (Z=12), Si (Z=14) e S (Z=16). Para valores maiores de Z as abundâncias decrescem, com exceção do Fe (Z=26).

Considerando a relevância do tema, variadas pesquisas sobre a existência de moléculas no Sol, em particular nas manchas solares, têm sido realizadas. Por exemplo, as moléculas diatômicas (BH, BF, BS, LaO, ScO, VO e AlF, CN, TiO, CaH, CH, MgH, AlH e FeH) e triatômicas (CO₂, HCN, N₂O, NO₂, H₂O, NH₃ e AlCl₂) têm suas linhas identificadas nos espectros das manchas solares em diversos estudos^{33-38,45}. Para melhor elucidar alguns átomos e moléculas descobertos no Sol a Figura 7 apresenta um breve panorama histórico.

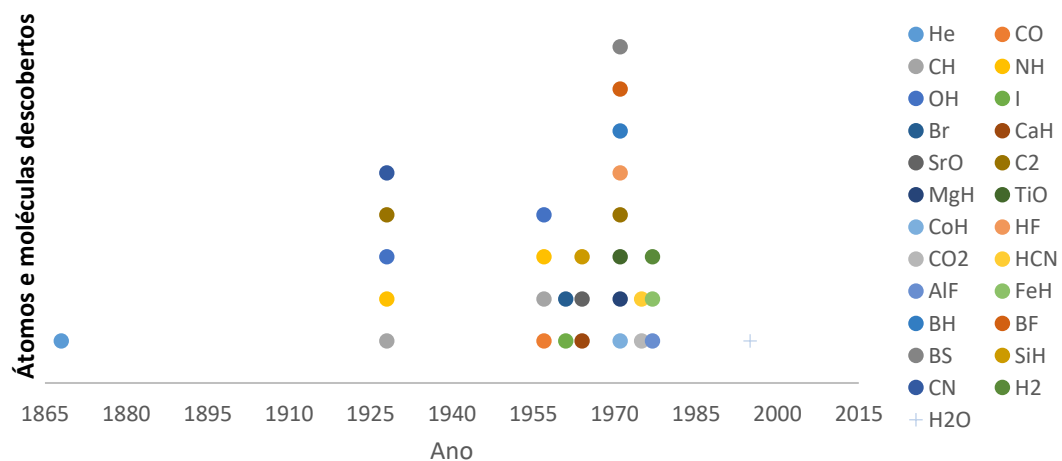


Figura 7. Breve panorama de átomos e moléculas descobertos nas manchas solares.

A Figura 7 descreve os primeiros átomos e moléculas descobertos no Sol. Como observado, em 1868 o átomo de Hélio dá início as pesquisas e descobertas nessa Estrela, contudo um século depois, apenas quinze átomos e moléculas haviam sido descobertos. Atualmente 25 moléculas foram descobertas, entretanto, constantes pesquisas têm sido realizadas na busca de encontrar outras moléculas no Sol. Tais pesquisas propõem modelos teóricos e rotas sintéticas, por exemplo, para a possibilidade de existir açúcar em estrelas como o Sol^{46,47}. Vários aspectos interessantes de moléculas no Sol podem ser destacados, tais como modelo de refinamento de atmosferas, identificação de linhas de Fraunhofer, verificação de abundâncias isotópicas, derivação de forças do oscilador e constantes moleculares, e medição dos campos magnéticos das manchas solares²⁹.

Por fim, estudos para a detecção de moléculas em ambientes interestelares são considerados de grande relevância⁴⁸.

1.1.3 Água no Sol

O século XX pode ser considerado um dos mais importantes no que diz respeito às descobertas na astroquímica. Em 1969, Wöhl reportou a possibilidade da existência de água no Sol nas manchas solares⁴⁹, a partir de estudos prévios que apontavam a possibilidade da existência de uma quantidade considerável de vapor de água presente em atmosferas de estrelas frias⁵⁰ e da primeira detecção na estrela Mira, feita por Kuiper⁵¹. Naquele mesmo ano, um relatório foi apresentado sobre a detecção de radiação de micro-ondas para a molécula de água no espaço⁵². Em 1995 a revista *Science* publicou um artigo de Wallace et al.⁴⁵ intitulado “Água no Sol (*Water on the Sun*)”. Um ano depois apareceu o trabalho de Nozette et al.⁵³ sobre uma possível descoberta de água na Lua, que foi muito divulgado em jornais no mundo. Neste caso, os autores foram cautelosos, além do ponto de vista químico, a presença de água na Lua é menos surpreendente do que no Sol⁵⁴. A diferença decisiva entre as duas descobertas está na presença de uma “impressão digital” inconfundível para o caso do Sol: o espectro infravermelho da água quente realizado no laboratório por Bernath e colaboradores corresponde exatamente ao espectro solar observado⁴⁵. Polyansky, Tennynson e colaboradores respondem teoricamente algumas questões sobre o espectro em 1997⁵⁵ e em 1998⁵⁶. Os resultados não só confirmam a evidência já sólida para água no Sol, mas também demonstram o poder de um método recente de análise espectral com base no tratamento variacional de movimentos nucleares numa molécula⁵⁴. Ao longo dos anos, Tsuji⁵⁷ vem

estudando modelos químicos para explicar a abundância das moléculas e opacidade nas estrelas.

Uma das razões para a água não ter sido previamente detectada nas manchas solares é que as energéticas rotações e vibrações da molécula de água quente apresentam um espectro muito irregular e confuso⁵⁸. Observações de água são complicadas por causa do vapor de água na atmosfera da Terra. Wöhl⁴⁹ acreditava que o efeito Doppler causado pela rotação do Sol deveria permitir a distinção entre as linhas terrestres e solares da água. O espectro da água em condições elevadas de temperatura e pressão representa um desafio teórico, por isso esforços ainda são empreendidos neste sentido⁵⁹. Em particular, o espectro das manchas solares apresenta uma alta complexidade devido a estas condições extremas. O espectro é de difícil interpretação, as transições estão muito próximas, distantes de aproximadamente 0.1 cm^{-1} e não é uma tarefa simples identificar estados com esta precisão. A interpretação de transições individuais no espectro das manchas solares deve ser reproduzida com uma precisão de 0.01 cm^{-1} ou melhor. Este nível de precisão é simplesmente impossível com os métodos teóricos nos dias atuais⁵⁶. Por exemplo, Partridge e Schwenke⁶⁰ por meio de cálculos *ab initio* da superfície de energia potencial mencionam reproduzir as frequências fundamentais de água com uma precisão de 2 a 3 cm^{-1} . Na verdade, a aproximação Born-Oppenheimer em si é apenas válida para 1.0 cm^{-1} em moléculas que contêm o átomo de hidrogênio leve⁶¹. Espectros rotovibracionais, mesmo de moléculas simples, podem representar sérias dificuldades de interpretação, especialmente nas condições de alta temperatura onde se alcança valores altos do número quântico rotacional (J)⁶². No caso da molécula de água, não existe uma forma analítica para a energia rotovibracional da água^{63,64} e mesmo modelos teóricos mais elaborados nem sempre garantem bons resultados⁶⁵⁻⁶⁷.

Segundo Tennyson e Polyansky⁵⁶ as transições da água na região do infravermelho próximo são numerosas, porém, fracas, dificultando sua interpretação, pois em sua absorção há a interferência da atmosfera da Terra. A água é responsável por 70% da absorção conhecida da luz solar pela atmosfera da Terra⁶⁸. O espectro atmosférico da água é fortemente regulado pela absorção da luz solar por vários estados rotacionais (J baixo) do estado fundamental vibracional. Quando tratamos de linhas de absorção com números quânticos rotacionais próximos do $J = 3$ acredita-se que seja mais intensa na atmosfera da Terra, enquanto que a 3000K aqueles com J aproximadamente 10 devem ser mais intensos⁴⁹. No infravermelho próximo e região óptica ($12000 - 22000 \text{ cm}^{-1}$) esta absorção leva diretamente para estados vibracionais altamente excitados para $n = 4, 5$ e/ou 6 ⁵⁶. Tem-se atribuído novas bandas vibracionais ao espectro do infravermelho próximo $(170) - (000)$ e $(071) - (000)$ ⁵⁶, e

essas transições envolvem mudanças de 8 quanta vibracionais. Cabe ressaltar que, as aplicações mais frequentes das espectroscopias vibracionais Raman e absorção no infravermelho envolvem a caracterização estrutural das espécies pela atribuição dos modos vibracionais.

Wallace e colaboradores^{45,69} compilaram vários atlas do espectro solar usando o espectrômetro de transformada de Fourier no Observatório Solar *Kitt Peak* no Arizona. O espectro de manchas solares tem cerca de 50 características identificáveis por cm^{-1} , por isso a importância em se reproduzir as transições individuais no espectro da mancha solar com a exatidão de 0.01 cm^{-1} ou melhor⁵⁶. Como já descrito anteriormente, este nível de exatidão é simplesmente não realizável com as ferramentas teóricas atuais. Contudo, a combinação de dois fatores faz com que o espectro possa ser interpretável. O primeiro é que nem todas as transições são igualmente prováveis. Analisando o espectro da Figura 8 observamos claramente que alguns sinais são muito mais fortes que outros (posteriormente, iremos mostrar os novos conjuntos identificados nesta mesma região). Os picos fortes são menos comuns, e, por isso, o número de transição por cm^{-1} é significativamente reduzida.

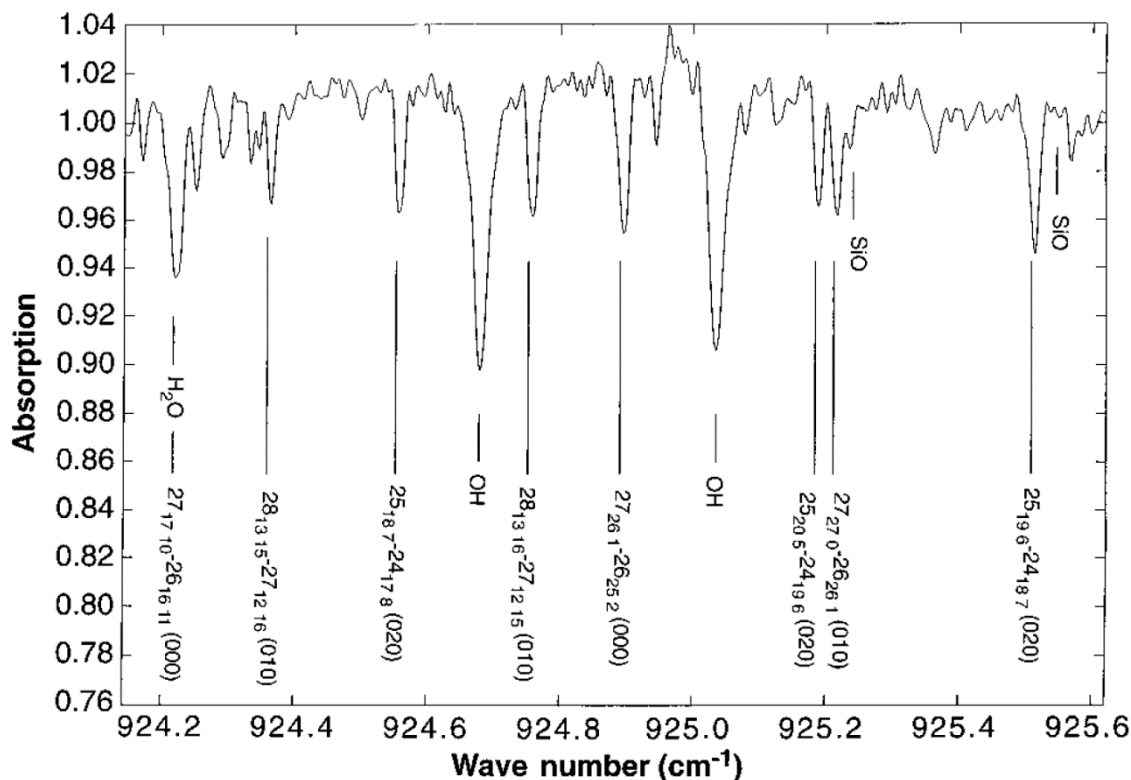


Figura 8. Parte do espectro das manchas solares. Essa região do espectro é sensível aos níveis de água elevados e, por conseguinte, muitas das linhas que foram atribuídas não são observadas no espectro de laboratório mais frio⁵⁵. Extraído de Wallace *et al*⁶⁹.

O segundo é o fator teórico. Mesmo utilizando primeiros princípios da mecânica quântica para prever as frequências de transição com alta exatidão, tal meio não é suficientemente preciso para identificar linhas individuais. No entanto, verifica-se que, se esses cálculos são realizados com cuidado o suficiente (utilizando melhor a superfície de energia potencial para cálculos de estrutura eletrônica, aproximação de Born-Oppenheimer e cálculos de movimento nucleares para alta exatidão), os erros se comportam de forma sistemática e, sob certas circunstâncias, de forma previsível⁵⁶.

Estudos dos espectros das manchas solares buscam relacionar certas bandas com modos rotovibracionais da água^{55,56}. Não é uma tarefa simples calcular o espectro rotovibracional da água nas condições do Sol. Espectros na mancha solar envolvem estados com níveis elevados de excitação rotacional, bem maiores dos que são encontrados no vapor d'água atmosférico⁵⁶. Observações na região do espectro de infravermelho, por exemplo, em 9278 Å, não pode ser usada para detecção de água, por causa da eficiência da fotomultiplicadora ser muito baixa⁴⁹. Wallace e colaboradores⁴⁵ descobriram que as manchas solares tinham espectros infravermelhos muito mais complicados do que o corpo principal do Sol. Como a temperatura aumenta, os níveis quânticos mais elevados são preenchidos e mais linhas espectrais são observadas⁵⁴. Em temperatura ambiente (~300 K) o espectro da água seria composto por três linhas fortes, ao passo que para as temperaturas de 1820 e 3200 K, o número de linhas aumenta por um fator de ~10 e ~30, respectivamente⁵⁴. Assim, para analisar um espectro a uma temperatura elevada é necessário analisar estados de energia quântica mais elevados.

A complexidade do espectro lhe confere características próprias como o aumento no número de transições, pois junto a transições rotacionais puras, ocorrem transições rotovibracionais entre estados vibracionais próximos que interagem e se perturbam entre si. Esta interação conduz a uma duplicação do número de transições observadas porque as transições rotacionais puras são aumentadas por transições cruzadas entre os estados vibracionais próximos. É possível encontrar, portanto, várias transições devido a excitação rotacional pura no estiramento simétrico fundamental (100) e outras entre estados rotacionais entre os níveis (100) e (020), dobrando as possibilidades de transição rotovibracionais.

1.2 A molécula de água

A água tem fascinado os cientistas através do tempo. O filósofo grego Tales pensava que a água era um elemento (no sentido de elementar) e este pensamento perdurou até 1774, quando Henry Cavendish (1731-1810) mostrou que era um composto de oxigênio e hidrogênio⁷⁰. Desde então, ela se tornou uma das substâncias mais investigadas, mas é ainda uma das mais intrigantes. A água é predita para ser a molécula mais abundante depois do hidrogênio⁴⁵. Ela, em todas as suas formas, tem sido uma das substâncias mais amplamente estudadas⁷¹. Embora seja composta por uma molécula simples, seu comportamento é um dos mais complexos. Por exemplo, o estudo da molécula de água em estados excitados a altas temperaturas é importante para diversas aplicações⁷². A água (10 elétrons e três núcleos) em condições normais de pressão e temperatura na Terra é um líquido e congela-se a uma temperatura inesperadamente alta, pois as ligações entre as moléculas são muito fortes, diferente da molécula de ácido sulfídrico (H_2S)⁷⁰, que é um gás nas mesmas condições. O momento de dipolo da molécula de água é conhecido por aumentar cerca de 40%–50% a partir da fase gasosa para a fase líquida e sólida^{73–75}. É reconhecido há mais de 80 anos, que a forma curva da molécula de água e a eletronegatividade do oxigênio tornam as forças eletrostáticas muito importantes⁷⁶. Quando está congelada, a 273 K, sua forma sólida (o gelo) flutua, ao invés de afundar, além de expandir-se quando sua temperatura está abaixo de 277 K, expandindo-se mais ainda quando forma o gelo. Essa expansão justifica o fato de garrafas estourarem, canos quebrarem. A razão pela qual a água é um líquido a temperatura ambiente está nos seus dois hidrogênios, que através das ligações de hidrogênio as mantém “ligadas”. A água é um sistema tão comum e fundamental que a compreensão de suas propriedades espectroscópicas a alta temperatura tem consequências importantes. Ela é o principal produto de quase todo processo de combustão, é um dos primeiros produtos da combustão de hidrocarbonetos e essencialmente o único produto da queima de hidrogênio em oxigênio puro. Uma razão pela qual a água seja tão desafiadora é que após o modo de vibração tesoura (*bending*), os elétrons de valência do oxigênio são reibridizados de sp^3 para sp , provocando mudanças substanciais, até mesmo no orbital 1s do oxigênio⁷⁷.

A molécula de água no estado fundamental (grupo pontual C_{2v}) tem três modos normais de vibração ($3N-6$), no infravermelho (IV) é constituída por três bandas (as três vibrações são também ativas no Raman) e três graus de liberdade rotacionais. A Figura 9 mostra esquematicamente os modos normais de vibração para a água, bem como o espectro no infravermelho. Todas estas vibrações resultam na mudança no momento de dipolo. Por ser

uma molécula *top* assimétrica, significa que tem três constantes rotacionais distintas, produzindo uma série complexa de transições rotovibracionais e rotacionais pura⁶⁸.

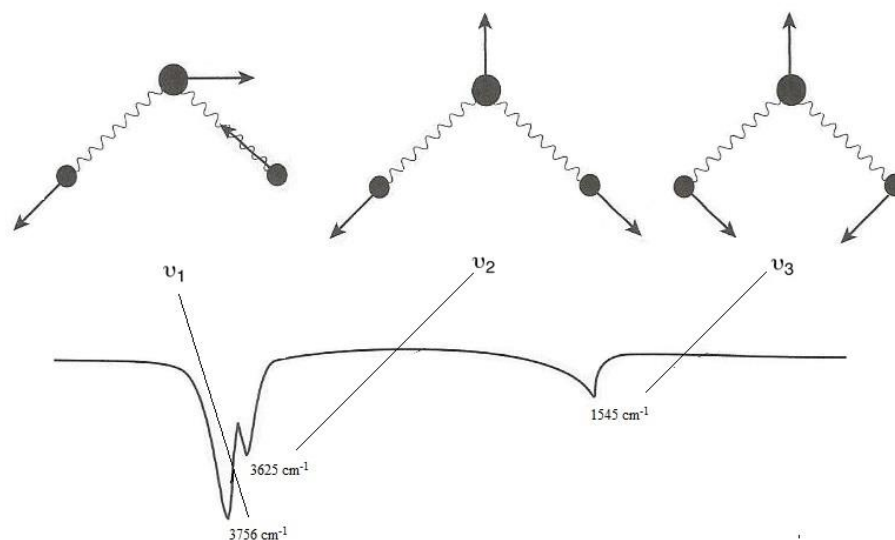


Figura 9. Modos normais de vibração da água.
Adaptado de Alcácer⁷⁸.

Na prática, esses modos apenas representam aproximadamente os verdadeiros movimentos vibracionais da molécula de água, mesmo a baixos níveis de excitação. Na Figura 9 é mostrado os deslocamentos do hidrogênio e do oxigênio (representados pelas setas), em que o hidrogênio apresenta grandes deslocamentos em relação ao oxigênio uma vez que o oxigênio tem 16 vezes a massa do hidrogênio⁷⁹. Na água há uma quase coincidência das frequências dos modos de estiramento simétrico e assimétrico, que por sua vez se encontram perto de duas excitações quânticas do modo de tesoura⁸⁰. Isso significa que o espectro de infravermelho e óptico da água têm uma estrutura pronunciada devido à proximidade de vários estados vibracionais que interagem. É interessante destacar que a leveza dos hidrogênios conduz a dois efeitos⁶⁸. No primeiro, suas constantes de rotação são grandes, o que leva a um alastramento para fora, ou espectro aberto, que pode absorver ou emitir acima de regiões muito amplas. Em segundo lugar, os átomos de hidrogênio passam por movimentos na qual são muito longe de serem harmônicos⁶⁸. Assim, a aproximação do oscilador harmônico deixa de ser válida.

Considerando o eixo C_2 de H_2O como o eixo z , e chamando o plano molecular e plano yz , a Tabela 5 mostra como cada modo normal se transforma no âmbito das operações de simetria do grupo pontual C_{2v} ⁷⁹. Observe que os três modos normais de vibração da água têm a simetria $2a_1 + b_2$.

Tabela 5. Determinação de simetrias dos três modos de vibração de H₂O.

C_{2v}	E	C_2	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
ν_1	1	-1	-1	$1 = b_2$
ν_2	1	1	1	$1 = a_1$
ν_3	1	1	1	$1 = a_1$

A representação do Diagrama de Walsh (diagrama de correlação) para a molécula de água pode ser descrita na Figura 10. Os Diagramas de Walsh são representações de energias dos orbitais calculados de uma molécula em relação a distorção de coordenadas, fazendo previsões sobre a geometria de pequenas moléculas^{81,82}. Ele explica o porquê as moléculas são mais estáveis em determinadas configurações espaciais⁸³, em nosso caso justifica porque a molécula de água é mais estável com a geometria angular. A previsão^{†††} do diagrama de Walsh para a configuração das geometrias linear ($D_{\infty h}$) e angular (C_{2v}), da molécula de água é, $^1\Sigma_g: 1\sigma_u^2 1\pi_u^4$ e $^1A_1: 3a_1^2 1b_1^2$, respectivamente.

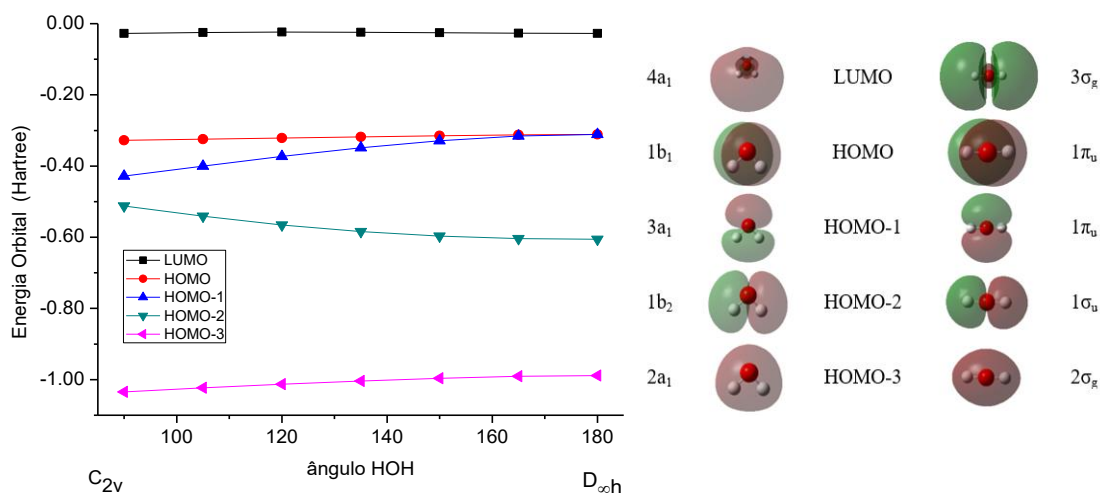


Figura 10.(a) Diagrama de Walsh calculado utilizando o método DFT B3LYP/aug-ccpVTZ no Gaussian®, mostrando as energias do orbital de H₂O. (b) Representações dos orbitais para angular (esquerda) e linear (direita), incluindo as designações de simetria.

O orbital molecular ocupado de maior energia, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), da molécula de água é $1b_1$, baseado no orbital $3p_x$ do Oxigênio. O primeiro estado excitado é formado por uma transição eletrônica do HOMO ao LUMO ($3a_1$) (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Portanto, temos de considerar os efeitos sobre a geometria de duas formas:

†††http://www.pci.tu-bs.de/aggericke/PC4e/Kap_V/Walsh.htm

- 1) Removendo um elétron de $1b_1$ – uma vez que $1b_1$ é não-ligante, a sua população não influencia a geometria, assim não haverá nenhuma mudança;
- 2) Adicionando um elétron para $3a_1$. Este orbital molecular é antiligante, e sua energia seria reduzida (ou seja, seria menos antiligante) se o ângulo de ligação for aumentado. Então, o primeiro estado excitado deve ser mais linear.

Para a água no estado fundamental (C_{2v}), os estiramentos simétrico e assimétrico com frequências fundamentais similares são 3657 cm^{-1} e 3756 cm^{-1} , respectivamente⁵⁶. O modo flexão (tesoura), 1595 cm^{-1} , é quase a metade disso para estados com quanta $2n$ para a mesma energia aproximada, e uma mistura dos n estados de estiramento (que são os modos simétrico e assimétrico)⁵⁶ (Tabela 6). Como a água é um forte absorvedor na atmosfera da Terra, há dificuldades na detecção de água extraterrestre a partir do solo. A rotação pura e as linhas de rotação-vibração da água quente podem passar através da atmosfera da Terra, por causa das grandes constantes de rotação da água ($A_0 = 27877\text{ cm}^{-1}$, $B_0 = 14512\text{ cm}^{-1}$ e $C_0 = 9289\text{ cm}^{-1}$) deslocarem transições altamente excitadas bem longe das absorções telúricas de águas mais frias⁴⁵.

Tabela 6. Frequências para a molécula de água (em cm^{-1}).

Nº	Modo	Frequência ⁵⁶	Infravermelho (cm^{-1}) (Gás) ⁸⁴	Raman (cm^{-1}) (Gás) ⁸⁵
ν_1	Est. assimétrico	3756	3755.79	3654
ν_2	Est. simétrico	3657	3656.65	
ν_3	Tesoura	1595	1594.59	

Experimentalmente⁸⁶ encontra-se que o ângulo de equilíbrio da água C_{2v} é igual a $104,5^\circ$ e distância OH de $0,958\text{ Å}$, além de apresentar simetria 1A_1 .

A Função de Partição é uma grandeza que descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico. As variáveis termodinâmicas do sistema, tais como a energia total, energia livre, entropia, e pressão, são expressas em termos da função de partição do sistema. A função de partição é a ponte entre a termodinâmica, a espectroscopia e a mecânica quântica⁸⁷. O cálculo da função de partição é transformado em uma integral multidimensional sobre as possíveis posições e momentos de todas as partículas⁸⁸. Para a molécula de água no estado fundamental (C_{2v}), podemos descrever a função de partição (q) clássica como:

$$q = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right] \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2}{h^2} I_A kT \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2}{h^2} I_B kT \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2}{h^2} I_C kT \right)^{1/2} \right] \left[\prod_{i=1}^{3P-6} \frac{e^{-\beta h \nu_i}}{1 - e^{-\beta h \nu_i}} \omega_e \omega_n e^{\beta D_e} \right]$$

onde m é a massa, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, V é o volume (região de existência), h é a constante de Plank, σ é o número de simetria (para a água, $\sigma = 2$), I_A , I_B e I_C são os momentos de inércia, $\prod$ é o produtório, P é o número de átomos (para a água $P = 3$), $\beta = 1/kT$, ν_i é a frequência (para a água temos as frequências simétrica, assimétrica e flexão), $\omega_e \equiv 1$, $\omega_n \equiv 1$, D_e é a energia de dissociação.

Para a expressão temos que $\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \right]$ é a parte translacional, $\left[\prod_{i=1}^{3P-6} \frac{e^{-\beta h \nu_i}}{1 - e^{-\beta h \nu_i}} \omega_e \omega_n e^{\beta D_e} \right]$ a

parte vibracional (q^v), que é calculada pela substituição dos níveis de energia de vibração nas exponenciais da definição de q^v ; e $\left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2}{h^2} I_A kT \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2}{h^2} I_B kT \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2}{h^2} I_C kT \right)^{1/2} \right]$ a parte

rotacional. Se a energia é a soma de contribuições independentes, a função de partição se decompõe em fatores. Esta decomposição mostra que podemos investigar, separadamente, cada contribuição^{87,89}.

A água pode comportar-se de modo anômalo, transformando-se em água supercrítica⁹⁰ quando aquecida acima de seu ponto de ebulição (373K). Aumentando-se a pressão podemos aumentar a temperatura de ebulição até um valor de 647,35K, a uma pressão 220 vezes maior que a atmosférica (22.1 Mpa). Acima desta temperatura crítica a água líquida não pode existir, não importa quanto a pressão aumente. Ela se torna um chamado fluido “supercrítico”, que é um gás, mas com propriedades de um líquido.

Em abril de 2016 um novo estado da matéria para a água foi descoberto quando pesquisadores colocaram moléculas de água sob extremo confinamento⁹¹. Usando o espalhamento de nêutrons e simulações *ab initio*, as moléculas de água começavam a se mover de acordo com as leis da mecânica quântica, exibindo um novo “estado de tunelamento quântico” em canais de 5 Å no mineral berilo (em cristais hexagonais), caracterizado pela deslocalização dos prótons e elétrons⁹¹. O tunelamento quântico permite que as partículas se movam através de barreiras de energia. Esta descoberta representa uma nova compreensão do comportamento da água e do modo como a água utiliza energia, além de auxiliar no entendimento de, por exemplo, como a água se move através de nanotubos de carbono, interfaces de minerais e através das membranas celulares.

A importância da água deu origem à aplicação de uma variedade de abordagens teóricas alternativas para o estudo dos espectros de rotovibração. O mais bem sucedido destes métodos baseia-se na utilização do princípio variacional para o problema do movimento nuclear^{55,60,68}. Métodos variacionais usam apenas rigorosos números quânticos (ou simetrias); no caso da água, estes são o momento angular rotacional (J), a paridade (de rotação) (p) e um número quântico que distingue entre estados da molécula *orto* e *para* (Q). A molécula de água é um sistema de três átomos aparentemente simples. No entanto, o seu espectro é denso, complexo, extenso e de extrema importância.

1.2.1 Estados eletrônicos excitados

As energias necessárias para alterar a distribuição de elétrons nas moléculas são da ordem de elétrons-volts⁹² (1 eV é equivalente a cerca de 8.000 cm⁻¹ ou ~100 kJmol⁻¹). Em 1971, cálculos teóricos não prediziam estados excitados eletrônicos para a água com energia de excitação vertical a partir do estado fundamental abaixo de 6 eV⁹³. A estrutura vibracional resultante das transições eletrônicas pode ser vista nas amostras gasosas. Espectros eletrônicos das amostras gasosas são muito complicados, porém ricos em informações⁹². Estudos das propriedades de moléculas em estados eletronicamente excitados são de grande importância na química quântica.

Uma transição vibracional é acompanhada pela excitação rotacional. Transições rotacionais acompanham a excitação vibracional que acompanha a excitação eletrônica⁹², ou seja, uma transição vibracional, dentro de uma transição eletrônica, e a rotação dentro da vibracional pode ser vista no espectro eletrônico. Entretanto, a principal diferença é que a excitação eletrônica pode provocar mudanças no comprimento de ligação muito maiores do que aquela que é provocada somente pela excitação vibracional. Considera-se que para a água o estado fundamental seja o 1A_1 e o primeiro estado excitado é o 3B_1 ⁹⁴.

Não é novidade estudo de estados excitados para a molécula da água com simetria 1A_1 . Os primeiros estudos compreendendo os estados excitados da água foram reportados por Hunt e Goddard⁹⁵ em 1969, sendo apresentado estudos mais completos⁹⁶ em 1971 e 1974. Winter e colaboradores⁹⁷ estudaram 16 estados excitados para a molécula de água (Tabela 7), eles compararam as energias experimentais com as obtidas teoricamente. Winter *et al.*, consideram que os valores nos métodos INDO e semiempírico $X\alpha$ são questionáveis para os estados excitados⁹⁷.

Tabela 7. Comparação entre as energias teórica e experimental (em eV) calculadas por Winter et al.⁹⁷.

Excitação	Estado	HF	CI	Exp.
Estado fundamental	1A_1	0.0	0.0	-
$1b_1 \rightarrow 3sa_1$	3B_1	6.0	7.26	7.0
	1B_1	6.37	7.61	7.49
$1b_1 \rightarrow 3pb_2$	3A_2	8.10	9.34	9.1
	1A_2	8.23	9.46	9.1
$1b_1 \rightarrow 3pb_1$	3A_1	8.57	9.74	9.80
	1A_1	8.64	10.16	10.172
$1b_1 \rightarrow 3pa_1$	3B_1	-	9.99	9.98
	1B_1	8.91	10.06	9.996
$3a_1 \rightarrow 3sa_1$	3A_1	8.12	9.44	9.3
	1A_1	8.44	9.82	9.73
$3a_1 \rightarrow 3pb_2$	3B_2	10.04	11.11	-
	1B_2	10.24	11.47	-
$3a_1 \rightarrow 3pb_1$	3B_1	10.63	11.87	-
	1B_1	10.66	11.92	11.91
$3a_1 \rightarrow 3pa_1$	3A_1	-	11.77	-
	1A_1	10.63	12.08	-

HF = Hartree-Fock

CI = Interação de configuração

Exp. = Experimental

Para as transições na Tabela 7o maior erro observado é de 0.2 eV⁹⁷. Os cálculos *Configuration Interaction (CI)* preveem transições permitidas de dipolo para os estados 1B_1 ($3a_1 \rightarrow 3pb_1$) e 1A_1 ($3a_1 \rightarrow 3pa_1$)⁹⁷. Nesse estudo, o método IVO (*Improved Virtual Orbital*) mostrou-se ser o mais confiável e razoavelmente preciso para fazer atribuições de estados⁹⁷.

Cálculos de MC-SCF para o estado tripleto mais baixo da água também foram realizados⁹⁸. Esses estudos relatam que a maioria dos cálculos de nível SCF tem mostrado que o tripleto 3B_1 da água (C_{2v}) apresenta uma energia de excitação vertical na faixa entre 6-8 eV⁹⁸. Além disso, os resultados dos cálculos relatam que a perda de energia experimental (por impacto de elétron) de 4.5 eV, não pode ser atribuída ao estado tripleto eletrônico da água⁹⁸, como sugerido em outros trabalhos^{93,99,100}.

Páleniková *et al.*¹⁰¹ relatam quatro estados excitados mais baixos para a molécula de água (3B_1 , 1B_1 , 3A_2 e 1A_2) utilizando cálculos CASSCF, CASPT2, CCSD e CCSD(T). Após a excitação, mudanças dramáticas de momentos de dipolo e polarizabilidade com respeito ao estado fundamental são observadas. Ademais, ressalta-se a mudança da polaridade da água em todos os estados excitados acompanhados pelo aumento da polarizabilidade por uma ordem de magnitude.

Crispim e Oliveira¹⁰² realizaram cálculos para encontrar a energia de excitação vertical (E_v) e a otimização de alguns estados excitados de moléculas H_2X e XO_2 ($X=O, S, Se, Te$) de modo a encontrar também a energia de excitação adiabática (E_A) com o método SAC-CI e o conjunto de base 6-311++G**. Para a molécula de água, a Tabela 8 apresenta os resultados

encontrados para 4 estados excitados. Segundo os autores o método SAC-CI se mostrou eficiente nos cálculos dos estados excitados apresentando resultados compatíveis com os descritos na literatura¹⁰².

Tabela 8. Estados excitados para a molécula de água.

Estado	$d_{OH}/\text{\AA}$	$A_{H-O-H}/^\circ$	E_A/eV	E_V/eV
1B_1	1.0419	102.3896	7.1554	7.4195
1A_1	1.0641	171.4982	8.4286	9.7998
1A_2	1.0258	107.3987	8.9834	9.1891
1B_2	0.997	156.8456	10.2484	11.5457

Adaptado de Crispim¹⁰².

onde $d_{OH}/\text{\AA}$ é a distância OH dada em angstrom e $A_{H-O-H}/^\circ$ refere-se ao ângulo da água. É possível verificar o aumento do comprimento da ligação nos estados eletronicamente excitados, o que evidencia o enfraquecimento da ligação. Para a molécula de água no estado excitado 1A_1 , observa-se esse aumento e também um ângulo de ligação que mostra a quase linearidade ($A_{H-O-H} = 171.5^\circ$) da molécula nesse estado.

Cai, Tozer e Reimers⁹⁴ apresentam um extenso estudo sobre estados excitados para a molécula de água, aplicando o método do funcional de densidade dependente do tempo, usando funcionais híbridos e assintoticamente corrigidos para avaliar as energias verticais de excitação, energias de relaxamento e frequências de vibração, em oito singletos e seis tripletos. Para a maioria das propriedades, o método assintótico corrigido do funcional de densidade produz resultados de qualidade comparável aos produzidos pelos métodos *ab initio*. Para 15 estados excitados (1A_1 , 1B_1 , 1A_2 , (2) 1A_1 , (2) 1B_1 , (3) 1A_1 , (3) 1B_1 , (2) 1A_2 , 1B_2 , 3B_1 , 3A_2 , 3A_1 , (2) 3B_1 , (2) 3A_1 e 3B_2) da água (C_{2v} ou $D_{\infty h}$) foram calculados os estados eletrônicos usando B3LYP, TD-B3LYP, HCTH, HCTH(AC), TD-ACTH(AC), MRCI+Q, CCSD, CCSD(T), EOMCCSD e outras técnicas⁹⁴. As frequências de vibração harmônica para água foram obtidas utilizando os métodos CCSD, EOMCCSD, CCSD(T), MRCI+Q, B3LYP, TD-B3LYP, HCTH(AC) e TD-HCTH(AC). A Tabela 9 apresenta algumas dessas frequências calculadas.

Tabela 9. Cálculos das frequências harmônicas (em cm^{-1}) para a molécula de água.

Estado	Método	ν_1	ν_2	ν_3
$^1\text{A}_1$	Obs.	3657	1595	3756
	B3LYP	3790	1628	3893
(2) $^1\text{A}_1$	TD-B3LYP	1817	1582	2377i
$^3\text{B}_1$	B3LYP	1968	289	2028i
$^3\text{B}_1$	TD-B3LYP	2110	792	1745i
(2) $^3\text{B}_1$	TD-B3LYP	3082	1200	2299
$^3\text{A}_2$	B3LYP	1684	1242	-
	TD-B3LYP	1732	831	3315
$^3\text{A}_1$	B3LYP	1986	1096	2002i
	TD-B3LYP	1866	~400	2682i
$^3\text{B}_2$	B3LYP	2266	451	-
	TD-B3LYP	2781	603	3434
$^1\text{A}_2$	TD-B3LYP	2648	1414	3028
$^1\text{B}_1$	TD-B3LYP	2402	1187	1161i
(2) $^1\text{B}_1$	TD-B3LYP	3175	1357	2719
$^1\text{B}_2$	TD-B3LYP	3137	249	3553

Adaptado de Cai, Tozer e Reimers⁹⁴.

Um fator que deve ser considerado quando se compara diferentes resultados é que a energia vibracional do ponto zero estimada a partir das frequências harmônicas dadas na Tabela 9 é ~0,17 eV e, portanto, todos os métodos predizem que a energia (total) do ponto zero excede o da configuração linear⁹⁴. Ralphs *et al.*¹⁰³ relatam a excitação das seis menores transições eletrônicas na água, para os estados $^3\text{B}_1$, $^1\text{B}_1$, $^3\text{A}_2$, $^1\text{A}_2$, $^3\text{A}_1$ e $^1\text{A}_1$. Os novos dados são comparados com previsões experimentais e resultados teóricos.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de métodos de química quântica para estudar estados fundamentais moleculares progrediu a um ponto tal que o cálculo de diversas propriedades químicas e físicas podem ser consideradas de rotina para uma ampla variedade de sistemas. No entanto, a aplicação de métodos de química quântica para estudar estados excitados moleculares permanece um desafio. Um enorme número de diferentes abordagens estão disponíveis para calcular estados excitados^{94,97,98,101–106}. Contudo, é importante destacar que novos estudos, tanto experimentais como teóricos, para a molécula de água continua sendo alvo de surpresas e controvérsias. Estados excitados da água são importantes por inúmeras razões, tais como, no intervalo de propriedades acessíveis, em importantes mecanismos de reação química⁹⁴, em muitos processos químicos. Cálculos teóricos são muitas vezes parte integrante da caracterização e compreensão do papel dos estados excitados em tais processos e serão discutidos na Seção 2.2.

1.3 Nossa Tese

Diante do exposto até aqui, nossa Tese tem como objetivos:

- ✓ **Geral**

- ✓ Oferecer novas evidências para a existência de água no Sol.

- ✓ **Específicos**

- ✓ Identificar novos estados rotovibracionais da molécula de água nas manchas solares;
 - ✓ Analisar estados eletrônicos excitados da molécula de água nas manchas solares e suas consequências.

2 - METODOLOGIA

A análise para identificação do espectro rotovibracional da molécula de água pode ser feita de algumas maneiras. Embora não exista uma forma analítica fechada para a energia rotovibracional da água^{63,64}, é possível descrever essa energia por meio das energias vibracional e rotacional, por cálculo de transformação que diagonaliza a matriz de energia através da derivação de fórmulas baseadas em teoria de perturbação⁶⁶, por cálculos *ab initio* Born-Oppenheimer da superfície de energia potencial usando método variacional^{54,55}, por meio de cálculos de Transmissão de alta resolução (HITRAN), além da utilização de dados experimentais. A espectroscopia vibracional investiga transições vibracionais (ou rotacionais/vibracionais em fase gasosa) com o objetivo de obter informações sobre a geometria molecular (através do uso da teoria de grupos), por meio do número de modos vibracionais ativos nos espectros do infravermelho e Raman, além da natureza das ligações químicas presentes na molécula. Neste trabalho, para análise das transições no espectro das manchas solares, utilizamos inicialmente um banco de dados experimental⁸⁰ dos níveis de energia rotovibracionais para a molécula de água na geometria C_{2v}.

2.1 Níveis de Energia Experimentais da molécula de água

Tabelas de níveis de energia de rotovibração são construídas configurando o nível fundamental (000) como energia do ponto zero (ZPE, do inglês *Zero Point Energy*) e usando frequências de transição para definir as energias relativas dos estados excitados. Tabulações de níveis experimentais de energia de rotovibração são necessárias para a análise espectral, onde a utilização de diferentes combinações proporcionam modos mais seguros de fazer atribuições⁸⁰. Tennyson et al.⁸⁰ apresentam 12248 estados rotação-vibração de níveis de energia de água determinados experimentalmente pertencentes a 107 estados vibracionais diferentes, incluindo membros de todas as *polyads*^{****} e incluindo 8v. Esses dados foram obtidos utilizando os níveis de energia publicados em análises de 24000 transições recém atribuídas. Apenas o isótopo principal e mais importante da água, H₂¹⁶O, é considerado, uma vez que este é

**** Termo utilizado por Tennyson e Polyansk⁵⁶ para descrever “muitos modos adicionados”, esses modos são os estados vibracionais. Ou seja, a transição de energia entre modos vibracionais é uma manifestação de uma mistura de estados vibracionais e que esse modo fruto desta mistura leva a um conceito chamado de políades. A ressonância entre as frequências de vibração conduz a muitas bandas vibracionais sobrepostas em que são chamadas políades⁶⁸.

o único para o qual estão disponíveis um abrangente banco de dados. A Tabela 10 apresenta uma pequena parte dos dados extraídos para nossa análise.

Tabela 10. Alguns valores para energias rotovibracionais da molécula de água, no estado fundamental e excitado.

J	K_a	K_c	000 or 00 0				010 or 00 1				J	K_a	K_c	000 or 00 0				010 or 00 1			
0	0	0					1 594.74633	0.24	-1	b	8	0	8	744.06370	0.05	-1	b	2 337.46345	0.11	-1	b,a
1	0	1	23.79436	0.01	-1	b	1 618.55709	0.09	-1	b	8	1	8	744.16273	0.04	-1	b	2 337.66694	0.09	-1	b,a
1	1	1	37.13711	0.03	-1	b	1 634.96710	0.12	-1	b	8	1	7	882.89037	0.05	-1	b	2 490.35413	0.10	-1	b,a
1	1	0	42.37174	0.02	-1	b	1 640.50582	0.09	-1	b	8	2	7	885.60032	0.04	-1	b	2 495.16587	0.08	-1	b,a
2	0	2	70.09079	0.03	-1	b	1 664.96469	0.11	-1	b	8	2	6	982.91176	0.05	-1	b	2 595.81299	0.10	-1	b,a
2	1	2	79.49639	0.02	-1	b	1 677.06139	0.10	-1	b	8	3	6	1 006.11607	0.04	-1	b	2 630.19268	0.08	-1	b,a
2	1	1	95.17591	0.03	-1	b	1 693.64982	0.12	-1	b	8	3	5	1 050.15772	0.05	-1	b	2 670.78971	0.08	-1	b,a
2	2	1	134.90163	0.02	-1	b	1 742.30564	0.09	-1	b	8	4	5	1 122.70869	0.04	-1	b	2 764.69760	0.09	-1	b,a
2	2	0	136.16390	0.03	-1	b	1 743.48622	0.07	-1	b	8	4	4	1 131.77566	0.05	-1	b	2 771.69021	0.10	-1	b,a
3	0	3	136.76166	0.03	-1	b	1 731.89667	0.09	-1	b	8	5	4	1 255.16692	0.04	-1	b	2 919.63318	0.08	-1	b,a
3	1	3	142.27846	0.03	-1	b	1 739.48358	0.07	-1	b	8	5	3	1 255.91165	0.05	-1	b,a	2 920.13216	0.09	-1	b,a
3	1	2	173.36580	0.03	-1	b	1 772.41346	0.08	-1	b	8	6	3	1 411.61161	0.05	-1	b,a	3 101.12390	0.09	-1	b,a
3	2	2	206.30140	0.04	-1	b	1 813.78749	0.09	-1	b	8	6	2	1 411.64199	0.06	-1	b	3 101.14225	0.11	-1	b,a
3	2	1	212.15636	0.03	-1	b	1 819.33514	0.06	-1	b	8	7	2	1 590.69028	0.08	-1	b,a	3 306.29544	0.09	-1	b,a
3	3	1	285.21933	0.04	-1	b	1 907.45143	0.06	-1	b	8	7	1	1 590.69066	0.09	-1	b,a	3 306.29563	0.10	-1	b,a
3	3	0	285.41858	0.03	-1	b	1 907.61580	0.03	-1	b	8	8	1	1 789.04301	0.08	-1	b	3 530.95767	0.24	-1	b,a
4	0	4	222.05274	0.04	-1	b	1 817.45101	0.09	-1	b	8	8	0	1 789.04303	0.10	-1	b	3 530.95630	0.30	-1	b
4	1	4	224.83838	0.03	-1	b	1 821.59684	0.06	-1	b	9	0	9	920.16846	0.05	-1	b	2 512.28304	0.10	-1	b,a
4	1	3	275.49702	0.04	-1	b	1 875.46972	0.04	-1	b	9	1	9	920.21006	0.06	-1	b	2 512.37578	0.10	-1	b,a
4	2	3	300.36228	0.03	-1	b	1 908.01637	0.03	-1	b	9	1	8	1 079.07969	0.05	-1	b	2 688.08005	0.10	-1	b,a
4	2	2	315.77952	0.04	-1	b	1 922.90113	0.05	-1	b,a	9	2	8	1 080.38552	0.06	-1	b	2 690.59371	0.08	-1	b,a
4	3	2	382.51690	0.03	-1	b	2 004.81575	0.08	-1	b	9	2	7	1 201.92162	0.05	-1	b	2 818.39819	0.09	-1	b,a
4	3	1	383.84251	0.04	-1	b	2 005.91716	0.07	-1	b	9	3	7	1 216.23135	0.05	-1	b	2 841.43092	0.10	-1	b,a
4	4	1	488.10771	0.04	-1	b	2 129.59934	0.06	-1	b	9	3	6	1 282.91926	0.04	-1	b	2 904.67057	0.09	-1	b,a
4	4	0	488.13417	0.04	-1	b	2 129.61867	0.07	-1	b,a	9	4	6	1 340.88498	0.06	-1	b	2 983.32318	0.10	-1	b,a
5	0	5	325.34790	0.03	-1	b	1 920.76653	0.08	-1	b,a	9	4	5	1 360.23551	0.04	-1	b,a	2 998.76650	0.09	-1	b,a
5	1	5	326.62546	0.04	-1	b	1 922.82908	0.05	-1	b	9	5	5	1 474.98089	0.06	-1	b	3 139.47596	0.11	-1	b,a
5	1	4	399.45753	0.03	-1	b	2 000.86307	0.08	-1	b	9	5	4	1 477.29757	0.05	-1	b,a	3 141.04619	0.10	-1	b,a
5	2	4	416.20873	0.04	-1	b	2 024.15276	0.07	-1	b,a	9	6	4	1 631.24560	0.06	-1	b,a	3 320.92990	0.10	-1	b,a
5	2	3	446.51069	0.03	-1	b	2 053.96866	0.06	-1	b	9	6	3	1 631.38323	0.05	-1	b,a	3 321.01355	0.09	-1	b,a
5	3	3	503.96812	0.04	-1	b	2 126.40773	0.07	-1	b,a	9	7	3	1 810.58350	0.09	-1	b,a	3 526.62520	0.14	-1	b,a
5	3	2	508.81210	0.03	-1	b	2 130.49443	0.06	-1	b	9	7	2	1 810.58808	0.07	-1	b,a	3 526.62762	0.13	-1	b,a
5	4	2	610.11448	0.04	-1	b	2 251.69528	0.05	-1	b,a	9	8	2	2 009.80532	0.20	-1	b,a	3 752.41625	0.22	-1	b
5	4	1	610.34125	0.04	-1	b	2 251.86254	0.07	-1	b,a	9	8	1	2 009.80521	0.10	-1	b,a	3 752.41648	0.11	-1	b,a
5	5	1	742.07308	0.06	-1	b	2 406.14097	0.08	-1	b,a	9	9	1	2 225.46907	0.24	-1	b	3 994.26043	0.36	-1	b
5	5	0	742.07635	0.05	-1	b	2 406.14318	0.06	-1	b,a	9	9	0	2 225.46931	0.20	-1	b	3 994.26039	0.23	-1	b,a
6	0	6	446.69659	0.04	-1	b	2 041.78048	0.10	-1	b	10	0	10	1 114.53231	0.09	-1	b	2 705.09681	0.12	-1	b,a
6	1	6	447.25237	0.03	-1	b	2 042.75332	0.06	-1	b,a	10	1	10	1 114.55008	0.07	-1	b	2 705.13972	0.11	-1	b,a
6	2	5	552.91143	0.03	-1	b	2 161.28604	0.08	-1	b,a	10	1	9	1 293.01826	0.07	-1	b	2 903.14619	0.11	-1	b,a
6	2	4	602.77351	0.04	-1	b	2 211.19064	0.09	-1	b,a	10	2	9	1 293.63421	0.05	-1	b	2 904.42853	0.10	-1	b,a
6	3	4	648.97876	0.04	-1	b	2 271.71231	0.07	-1	b,a	10	2	8	1 437.96871	0.07	-1	b	3 058.39855	0.11	-1	b,a
6	3	3	661.54894	0.04	-1	b	2 282.58958	0.09	-1	b,a	10	3	8	1 446.12842	0.05	-1	b	3 072.72654	0.09	-1	b,a
6	4	3	756.72487	0.04	-1	b	2 398.38159	0.06	-1	b,a	10	3	7	1 538.14960	0.07	-1	b,a	3 162.25900	0.11	-1	b,a
6	4	2	757.78023	0.05	-1	b	2 399.16554	0.08	-1	b,a	10	4	7	1 581.33618	0.05	-1	b,a	3 224.54680	0.10	-1	b,a
6	5	2	888.59890	0.04	-1	b	2 552.85743	0.07	-1	b,a	10	4	6	1 616.45319	0.07	-1	b,a	3 253.73816	0.12	-1	b,a
6	5	1	888.63271	0.05	-1	b	2 552.87979	0.08	-1	b,a	10	5	6	1 718.71903	0.05	-1	b	3 383.26563	0.10	-1	b,a
6	6	1	1 045.05811	0.04	-1	b	2 733.96290	0.08	-1	b,a	10	5	5	1 724.70555	0.07	-1	b,a	3 387.40085	0.11	-1	b,a
6	6	0	1 045.05842	0.05	-1	b	2 733.96305	0.09	-1	b,a	10	6	5	1 874.97320	0.05	-1	b,a	3 564.70528	0.10	-1	b,a
7	0	7	586.24358	0.04	-1	b	2 180.64294	0.09	-1	b,a	10	6	4	1 875.46198	0.07	-1	b,a	3 565.00375	0.11	-1	b,a
7	1	7	586.47920	0.04	-1	b	2 181.08989	0.09	-1	b,a	10	7	4	2 054.34551	0.08	-1	b,a	3 770.71168	0.11	-1	b,a
7	1	6	704.21410	0.04	-1	b	2 309.73025	0.09	-1	b,a	10	7	3	2 054.36884	0.10	-1	b,a	3 770.72467	0.14	-1	b,a
7	2	6	709.60823	0.05	-1	b	2 318.53989	0.09	-1	b,a	10	8	3	2 254.28402	0.12	-1	b,a	3 997.50862	0.16	-1	b,a
7	2	5	782.40990	0.04	-1	b	2 392.59258	0.08	-1	b,a	10	8	2	2 254.28472	0.14	-1	b,a	3 997.50858	0.19	-1	b
7	3	5	816.69428	0.05	-1	b	2 439.95449	0.09	-1	b,a	10	9	2	2 471.25522	0.17	-1	b,a	4 240.94229	0.21	-1	b,a
7	3	4	842.35669	0.04	-1	b	2 462.87535	0.08	-1	b,a	10	9	1	2 471.25507	0.23	-1	b	4 240.94254	0.33	-1	b
7	4	4	927.74395	0.05	-1	b	2 569.50804	0.08	-1	b,a	10	10	1	2 701.88882	0.21	-1	b,a	4 497.19311	0.40	-1	b,a
7	4	3	931.23724	0.04	-1	b	2 572.13934	0.07	-1	b,a	10	10	0	2 701.88875	0.55	-1	b	4 497.19293	0.86	-1	b
7	5	3	1 059.64676	0.06	-1	b	2 724.04156	0.09	-1	b,a	11	0	11	1 327.11014	0.08	-1	b	2 915.87451	0.12	-1	b,a
7	5	2	1 059.83560	0.04	-1	b	2 724.16734	0.08	-1	b,a	11	1	11	1 327.11771	0.09	-1	b	2 915.89443	0.13	-1	b,a
7	6	2	1 216.18988	0.06	-1	b	2 905.43078	0.09	-1	b,a	11	1	10	1 524.84813	0.08	-1	b	3 135.76492	0.11	-1	b,a
7	6	1	1 216.19465	0.05	-1	b,a	2 905.43370	0.08	-1	b,a	11	2	10	1 525.13611	0.07	-1	b	3 136.41263	0.12	-1	b,a
7	7	1	1 394.81424	0.07	-1	b	3 109.91156	0.11	-1	b	11	2	9	1 690.66458	0.06	-1	b	3 314.85590	0.10	-1	b,a
7	7	0	1 394.81437	0.06	-1	b	3 109.91172	0.09	-1	b,a											

Extraído de Tennyson et al.⁸⁰.

Níveis rotacionais da água são classificados usando a notação *top* assimétrica padrão (J_{KaKc}). A notação J_{K-K+} também é utilizada, onde J é o momento angular rotacional, Ka é a projeção de J ao longo do eixo A e Kc ao longo do eixo C (são projeções sobre os dois eixos moleculares). As projeções correspondem a um eixo de simetria que a molécula teria no limite em que elas se tornariam, respectivamente, ou um prolato simétrico ou um rotor oblato, entre os quais a água é intermediária. As regras de seleção radiativas para os momentos particulares de inércia de H_2O são aquelas em que Ka e Kc devem mudar suas equitabilidades e $J = 0, \pm 1$ ¹⁰⁷. Dessas regras de seleção resultam duas espécies distintas que são radiativamente desacopladas: H_2O -*orto* com spin nuclear 1 e $(Ka, Kc) = (\text{ímpar}, \text{par})$ ou $(\text{par}, \text{ímpar})$, e H_2O -*para* com spin nuclear 0 e $(Ka, Kc) = (\text{par}, \text{par})$ ou $(\text{ímpar}, \text{ímpar})$ ¹⁰⁷.

Os estados vibracionais podem ser descritos por ambas notações: modos normal e modos local⁸⁰. Na notação do modo normal (mais padrão), que é válido para os baixos níveis de excitação, ν_1 , ν_2 e ν_3 representam quanta vibracional nos modos normais ν_1 (estiramento simétrico), ν_2 (tesoura) e ν_3 (estiramento assimétrico). Na notação modo local $(mn)^\pm \nu_2$, m e n representam quanta de estiramento local simétrico (+) ou assimétrico (−)¹⁰⁸.

2.2 Modelos teóricos para o espectro rotovibracional

A expressão clássica da energia de um corpo que gira em torno de um eixo a é

$$E_a = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 \quad (1)$$

Em que ω_a é a velocidade angular de rotação (em radianos por segundo, rad.s^{-1}) em torno do eixo e I_a é o momento de inércia que corresponde ao eixo. O momento de inércia I em torno de um determinado eixo é definido como

$$I = \sum_k^{\text{nuclei}} m_k r_k^2 \quad (2)$$

Um corpo que tenha a liberdade de girar em torno de três eixos têm a energia

$$E = \frac{1}{2} I_a \omega_a^2 + \frac{1}{2} I_b \omega_b^2 + \frac{1}{2} I_c \omega_c^2 \quad (3)$$

Como o momento angular clássico em torno do eixo a é $J_a = I_a \omega_a$, com expressões semelhantes para os outros eixos temos a energia rotacional clássica

$$E_{rot} = \frac{J_A^2}{2I_a} + \frac{J_B^2}{2I_b} + \frac{J_C^2}{2I_c} \quad (4)$$

onde J_A , J_B e J_C são os momentos angulares e I_a , I_b e I_c são os momentos de inércia referentes aos eixos a , b e c .

A mais simples abordagem para espectroscopia rotacional é chamada de aproximação do rotor rígido⁸⁹. Nesta aproximação, a geometria da molécula é assumida como sendo constante na geometria de equilíbrio. Podemos escrever a equação de Schrödinger para o rotor rígido rotacional como

$$-\sum_i^N \frac{1}{2m_i} \nabla^2 \Xi(q) = E \Xi(q) \quad (5)$$

Na espectroscopia rotacional de moléculas poliatômicas, o operador de energia cinética é considerado mais complexo em sua construção. Os níveis de energia de rotação de um rotor rígido podem ser determinados pela resolução da equação de Schrödinger correspondente⁹².

As interações entre os movimentos de rotação e vibração são governadas por forças de Coriolis. Para moléculas tais como da água, onde as forças de Coriolis são importantes, a análise perturbativa dos níveis de rotação deve normalmente ser realizada simultaneamente para todos os membros de um políade vibracional. Mesmo quando isto é feito, no entanto, a água é um caso estranho bem conhecido e documentado⁵⁶. As Regras de Seleção estabelecem quais transições são permitidas e quais são proibidas. Uma transição permitida é uma transição com um momento de transição de dipolo diferente de zero e com uma intensidade diferente de zero. Uma transição não permitida (proibida) é uma transição para qual o momento de transição de dipolo é calculado como zero.

A molécula de água é um rotor assimétrico^{66,109}. A classificação de cálculo e simetria de níveis de energia para esta classe de moléculas são descritas por King et. al⁶⁶. Existem $2J + 1$ estados de energia rotacional distintos para cada valor de J no momento angular total¹¹⁰. Para moléculas lineares, esféricas e simétricas, é possível resolver exatamente a equação de Schrödinger com o hamiltoniano associado à equação 5, dando $E = \overline{B} J(J+1)$, com $\overline{B} = h/8\pi^2 c I = 8.446671792 \text{ cm}^{-1}$, sendo o fator para o

momento de inércia no eixo b . Os momentos de inércia para moléculas lineares e esféricas são iguais ou nulos, assim a equação se torna facilmente separável. Já para moléculas como a da água, *top* assimétrica, não existe uma expressão fechada para a energia derivada da mecânica quântica.

As regras de seleção para o rotor rígido nos diz que as transições que podemos esperar para ver no espectro de absorção de rotação correspondem a $J \rightarrow J+1$. Outras transições, tais como $J \rightarrow J+2$ são "proibidas". No caso do rotor linear, a diferença de energia entre os níveis J e $J+1$ é

$$\Delta E = 2\bar{B}(J+1) \quad (6)$$

Moléculas poliatômicas sofrem vibrações muito mais complexas⁷⁹. No entanto, todo esse movimento pode ser resolvido na superposição de um número limitado de movimentos fundamentais chamados *modos normais de vibração*⁷⁹. Nesse sentido, a energia para o rotor rígido (E_{RR}) é dada por

$$E_{RR} = \bar{B}J(J+1) \quad (7)$$

A fim de contemplar o efeito de distorção centrífuga, é adicionado outro termo ao Hamiltoniano do rotor rígido, usando um potencial de Morse, chegando-se a uma nova expressão da energia:

$$E_J = \bar{B}J(J+1) - \bar{D}_J J^2(J+1)^2 \quad (8)$$

onde $\bar{B}$ e $\bar{D}_J$ são as constantes rotacionais, sendo a primeira constante dada pela aproximação do rotor rígido e a segunda com a correção de não rigidez (representa a influência da força centrífuga). A expressão $-\bar{D}_J J^2(J+1)^2$ é a energia do rotor não rígido (E_{RNR}). O parâmetro $\bar{D}_J$ (um número de onda) é a *constante de distorção centrífuga*. Quando a ligação é facilmente alongada este parâmetro é grande. Na maioria dos casos, é de várias ordens de grandeza menor que $\bar{B}$ ($\bar{D} < 10^{-4}\bar{B}$) e a maioria das moléculas podem ser tratadas como rotores rígidos⁹². A distorção centrífuga está relacionada com número de onda de vibração da ligação, $\tilde{\nu}$ (que é uma medida da rigidez da ligação, como veremos adiante), pela relação aproximada

$$\bar{D} = \frac{4\bar{B}^3}{\tilde{\nu}^2} \quad (9)$$

Por isso, a convergência dos níveis de rotação, que se observa quando J aumenta, pode ser interpretada em termos da rigidez da ligação⁹².

O movimento vibracional de uma molécula pode ser descrito por um oscilador harmônico. As soluções fisicamente “bem comportadas” da equação de Schrödinger para o oscilador harmônico são obtidas se a energia é restrita a valores discretos dados por

$$E_v = hc\tilde{\nu}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (10)$$

onde $\nu = 0, 1, 2, \dots$, e $\tilde{\nu}$ é a frequência vibracional fundamental¹¹¹. Utilizando o potencial de Morse^{†††} na equação de Schrödinger para o oscilador harmônico, obtêm-se os seguintes autovalores (em cm^{-1}):

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu} - \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}x_e + \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\tilde{\nu}y_e + \dots \quad (11)$$

onde $\tilde{\nu}x_e$ e $\tilde{\nu}y_e$ são constantes anarmônicas de vibração do sistema diatômico. Com esta correção o espaçamento entre os níveis diminui quando os estados vibracionais estão mais elevados¹¹¹.

A parte vibracional da energia de uma molécula linear pode ser dada pela expressão (em cm^{-1}):

$$E_{vib} = \tilde{\nu}_2\left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2\right) + \tilde{\nu}_1\left(\frac{1}{2} + n_3\right) + \tilde{\nu}_3\left(\frac{1}{2} + n_4\right) \quad (12)$$

onde $\tilde{\nu}_1$, $\tilde{\nu}_2$ e $\tilde{\nu}_3$ são respectivamente as frequências simétrica, flexão (tesoura) e antissimétrica, n_1 e n_2 são os números quânticos de tesoura e n_3 e n_4 pertencem aos números quânticos simétrico e assimétrico, respectivamente.

Os movimentos vibracionais e rotacionais não ocorrem separadamente, dando origem a uma estrutura fina nas bandas vibracionais, de modo que os formalismos utilizados para o espectro vibracional e rotacional não descrevem o acoplamento entre rotação e vibração. Considerando que estes movimentos estão acoplados, a maneira mais simples para estudar o espectro rotovibracional seria utilizar o modelo do oscilador harmônico (Eq. 12) com o modelo do rotor rígido (Eq. 7), considerando que o hamiltoniano do sistema diatômico é composto pelas duas contribuições, ou seja, $H_{rib} = H_{vib} + H_{rot}$ ¹¹¹. Assim, os autovalores são a soma dos autovalores individuais do hamiltoniano separado. Outras correções podem ser consideradas para a energia rotovibracional, como a correção anarmônica (H), dada por

^{†††} que não possui base teórica e é formulado empiricamente para ser aplicado na descrição tanto da parte harmônica quanto da anarmônica da Curva de Energia Potencial¹¹¹.

$$E_H = -\alpha X \left(\frac{1}{2} + n_3 \right)^2 \quad (13)$$

onde, $\alpha = \frac{3h^2\tilde{\nu}}{16\pi^2\mu r^2 D_d} \left(\frac{1}{ar} - \frac{1}{a^2 r^2} \right)$, $a = \frac{2\pi c \tilde{\nu} \sqrt{\mu}}{\sqrt{2D_d}}$, $X = \frac{hc\tilde{\nu}}{4D_d}$, D_d é a energia de dissociação da molécula e r é a distância entre as ligações. Essa contribuição diminui a diferença de energia entre os estados vibracionais¹¹². Da mesma forma devemos considerar a contribuição do acoplamento da rotação com a vibração:

$$E_{coriolis} = -\alpha \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) J(J+1) \quad (14)$$

que é também denominado termo de Coriolis ou acoplamento de Coriolis. A energia rotovibracional de um determinado nível (v, J) pode considerar todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas), rotacionais (rígida e não rígida) e de acoplamento (Eq. 15):

$$E_{RoVib} = E_{vib} + E_{Rot} + E_{Coriolis} \quad (15)$$

Podemos expressar a energia rotovibracional como uma dupla expansão em torno de $(v + 1/2)$ e $(J + 1/2)$ ¹¹³. Aqui, v é o número quântico vibracional e J é o número quântico rotacional. Quando a molécula está em rotação é que surge o acoplamento rotovibracional, contudo, a distância internuclear $R-Re$ sofre oscilações e essas oscilações dependem do número quântico (v) e da função de onda vibracional¹¹¹.

Espectros rotacionais-vibracionais (rotovibracionais) consistem de transições dos níveis rotacionais de um certo estado vibracional para os níveis rotacionais de um outro estado vibracional no mesmo termo eletrônico. O estado de excitação eletrônica, assim, permanece inalterado. Mudam os números quânticos J e v , onde v caracteriza os níveis vibracionais quantizados. Esses espectros se encontram na região do infravermelho. Eles consistem de um número de "bandas" que são grupos de linhas estreitamente espaçadas, denominadas de linhas de banda. Eles podem ser observados com espectroscopia Raman, assim como espectroscopia infravermelha. O cálculo dos

estados rotovibracionais podem ser realizados analiticamente^{79,89,114} usando o modelo do rotor linear e da energia vibracional (Eqs. 8, 12, 13 e 14):

$$E_{\text{RoVib}} = \tilde{\nu}_2 \left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2 \right) + \tilde{\nu}_1 \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) + \tilde{\nu}_3 \left(\frac{1}{2} + n_4 \right) - \alpha X \left(\frac{1}{2} + n_3 \right)^2 + \bar{B}J(J+1) - \bar{D}_J J^2(J+1)^2 - \alpha \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) J(J+1) \quad (16a)$$

ou de forma simplificada:

$$E_{\text{RoVib}} = E_{\text{vib}} + E_H + E_{RR} + E_{RNR} + E_{\text{Coriolis}} \quad (16b)$$

O espectro rotovibracional pode fornecer mais informações do que o espectro de rotação pura, sendo possível determinar não só as distâncias interatômicas no estado vibracional fundamental ($v = 0$) como as distâncias para os estados vibracionais excitados ($v = 1, 2, \dots$)¹¹¹. De acordo com as regras de seleção rotovibracional, três tipos de bandas infravermelho de moléculas lineares podem ocorrer: Transições para as quais $l = 0$ e $\Delta l = 0$, para $\Delta l = \pm 1$ e $l \neq 0$ e para $\Delta l = 0$. Independentemente dos resultados numéricos, qualitativamente a Eq. 16 é coerente, podendo revelar alguns aspectos da modelagem de estados rotacionais. Essa ideia será usada mais adiante para reinterpretar a observação de Tennyson de que existe água no Sol.

Do ponto de vista espectroscópico, a molécula de água é sem dúvida uma das espécies mais importantes⁵⁹. É a molécula número 1 na base de dados atmosférica canônica do HITRAN^{115,116}, uma vez que é a maior na absorção da luz solar na atmosfera da Terra e o principal gás do efeito estufa¹¹⁷. Note-se que a abundância relativa dos seis isótopos da água adotados na base de dados HITRAN^{††††} são: H_2^{16}O , H_2^{18}O , H_2^{17}O , HD^{16}O , HD^{18}O e HD^{17}O . O HITRAN é uma compilação de parâmetros espectroscópicos em que uma variedade de códigos de computador são usados para prever e simular a transmissão e emissão de luz na atmosfera.

O banco de dados HITRAN é reconhecido como padrão internacional, utilizado para uma vasta gama de aplicações, incluindo detecção atmosférica terrestre e planetária, simulações de transmissão, estudos fundamentais de espectroscopia de laboratório, monitoramento de processos industriais e estudos de regulação de poluição. O espectro de vapor de água tem transições significativas em toda a faixa espectral no HITRAN.

††††Instruções para acesso da base de dados do HITRAN podem ser encontradas no website (<https://www.cfa.harvard.edu/HITRAN>)

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Considerando-se que a Equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas multieletrônicos, existem vários métodos aproximados que são utilizados no estudo da estrutura eletrônica de sistemas atômicos e eletrônicos. Essas aproximações podem ser fundamentadas a partir do modelo de partículas independentes (método Hartree-Fock) ou baseadas a partir da função de densidade eletrônica (métodos da Teoria do Funcional da Densidade).

A densidade eletrônica, por ser uma propriedade observável de um sistema, tornou-se parte importante no aprimoramento dos métodos de mecânica quântica. A densidade eletrônica depende das coordenadas tridimensionais dos elétrons. Contudo, o operador Hamiltoniano pode ser escrito como um objeto que depende em lugar de ser construído a partir das coordenadas espaciais de elétrons e núcleos, passa a ser elaborado em função da densidade eletrônica que, por sua vez, é função das coordenadas eletrônicas. Como consequência, a energia eletrônica, então, passa a ser determinada em função da densidade eletrônica. Este formalismo dá origem à chamada Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que trouxe grandes melhoramentos aos métodos de cálculos de sistemas acoplados de partículas à mecânica quântica. A Teoria do Funcional da Densidade é atualmente uma das ferramentas no estudo de estrutura eletrônica da matéria mais promissora e de maior sucesso¹¹⁸. A equação de Schrödinger descreve que para toda função de onda que sofre a ação de um operador adequado, retorna-se uma energia correspondente a uma propriedade observável de um sistema, podendo esta ser comparada a uma medida experimental. Aplicando a aproximação de Born-Oppenheimer, as coordenadas nucleares são mantidas fixas. Assim se pode determinar a densidade eletrônica ($|\Psi|^2$).

A DFT pode ser utilizada em uma grande faixa de sistemas (de átomos, moléculas a sólidos), principalmente por prever uma grande variedade de propriedades moleculares: estrutura, frequências vibracionais, energias diversas, caminhos de reação, além de propriedades elétricas e magnéticas, entre outras¹¹⁸. A base teórica da DFT é dada considerando-se dois teoremas fundamentais: o primeiro teorema estabelece que o potencial externo é um funcional único de $\rho(r)$ além de uma constante aditiva¹¹⁹, isto é, descreve a determinação das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos unicamente em termos de $\rho(r)$. O segundo teorema define um funcional de energia, $E[\rho(r)]$, para o sistema, em outras palavras, estabelece que havendo qualquer

aproximação da densidade eletrônica, $\rho(r)$, de modo que $\rho(r) \geq 0$ e $\int \rho(r)dr = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\rho(r)] \geq E[\rho] = E_0$ ¹¹⁹. O valor mínimo da energia do estado fundamental ocorre quando se tem a densidade eletrônica exata deste estado¹¹⁸.

O desafio na DFT é encontrar a expressão exata para o termo de troca-correlação, $\text{Exc}[\rho]$. Assim, existe uma grande diversidade de representações e aproximações para ele. Desde expressões locais que consideram as contribuições de troca e correlação separadamente, como os funcionais puro de troca (Slater, Becke, PW91X e PBEX) e de correlação (VWN, VWN5, B86 e LYP), bem como combinados (SVWN, BLYP, BP86, PW91 e PBE). Um dos potenciais mais populares em termos de aproximações generalizadas de gradiente (GGA) é o B3LYP, um funcional que combina cinco funcionais (Becke + Slater + troca HF + LYP + VWN5)¹¹⁸.

Embora os métodos Hartree-Fock tenham tempos computacionais proporcionais a N_b^4 (N_b refere-se ao tamanho da base), os métodos DFT têm tempos proporcionais a N_b^3 . Portanto, os métodos DFT são computacionalmente mais eficientes, embora não necessariamente mais exatos do que os métodos HF⁹². Existe um considerável interesse no desenvolvimento de métodos DFT para estados eletrônicos excitados⁹⁴, e muito progresso tem sido realizado nos últimos anos. Um grande número de métodos têm sido sugerido para aplicações do funcional de densidade em propriedades de moléculas no estado excitado⁹⁴. Em nossa pesquisa utilizamos cálculos de DFT para estados excitados da molécula de água. Considerando que ao longo dos últimos anos um grande número de esquemas do funcional de densidade terem sido desenvolvidos para estados excitados moleculares, muitos dos quais têm sido mostrados para produzir resultados pouco satisfatórios para a água⁹⁴. Entretanto, uma das mais importantes características do método DFT dependente do tempo (TDDFT) é que permite avaliar propriedades arbitrárias de estados excitados singleto e tripleto⁹⁴. A aplicação do TDDFT pode ser utilizada não só para avaliar energias de excitação vertical, mas também para otimizar geometrias com simetria C_{2v} , e portanto, calcular as frequências de vibração harmônica⁹⁴. Uma variedade do funcional de densidade são aplicados para avaliar energias de excitação vertical, por exemplo, B3LYP¹²⁰. Em geral, frequências de vibração de estados excitados são muito mais difíceis de calcular em relação aos do estado fundamental⁹⁴. O funcional B3LYP é definido como:

$$\text{B3LYP} = 0,20E_x(\text{HF}) + 0,80E_x(\text{Slater}) + 0,72DE_x(\text{B88})^{\text{GGA}} + 0,19E_c(\text{VWN})^{\text{LDA}} + 0,81DE_c(\text{LYP})^{\text{GGA}},$$

onde E_x é a energia de troca, E_c é a energia de correlação e HF , B88 , VWN , LYP são os termos Hartree–Fock, Beck¹²¹, Vosko-Wilk-Nusair¹²², e Lee-Yang-Parr¹²³, respectivamente. O termo LYP dá as correlações local e não-local, enquanto que o excesso da correlação local é dada pela expressão VWN . O funcional de troca B88 e o funcional LYP são as aproximações de gradiente generalizado (GGA), enquanto VWN corresponde à aproximação da densidade local (LDA).

A maioria dos nossos cálculos foi realizada em nível DFT com o funcional B3LYP e funções de bases gaussianas do tipo AUG-cc-pVTZ.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Existem vários estudos que comparam o espectro do vapor de água a altas temperaturas (acima de 1500K) com regiões do espectro das manchas solares^{45,55,56,124,125}, tendo já sido identificadas 196 bandas como referentes à água. Wallace et al.¹²⁴ sugerem que existem 4007 linhas na umbra (região interna das manchas) para a molécula de água na faixa entre 482-1233 cm^{-1} . Em nosso estudo utilizamos dados experimentais do espectro rotovibracional da água para identificar novas transições do espectro de manchas solares. Analisamos transições que podem ser atribuídas às moléculas de água na região entre 535 cm^{-1} a 926 cm^{-1} .

Novas análises das linhas espectrais de moléculas no espectro das manchas solares sempre têm oferecido indícios sobre a presença de diferentes moléculas no Sol. Por exemplo, Wöhl³⁰ encontra 20 linhas para BH num espectro contendo 50 bandas e posteriormente, 143 linhas foram atribuídas a esta molécula num espectro de 516 bandas obtidos por Karthikeyan et al.³³. A molécula de BF teve 13 linhas identificadas num espectro de 31 bandas³⁰. Posteriormente, foram atribuídas 258 linhas ao BF num espectro experimental das manchas solares com 422 bandas³³. Da mesma forma, nossa presente análise irá permitir a identificação de novas linhas espectrais que podem ser atribuídas à molécula de água.

Para nossa pesquisa consideramos uma margem de erro de 0.1 cm^{-1} , um limite bastante aceitável no âmbito dos estudos espectroscópicos nas manchas solares^{60,61}. Analisamos o banco de dados experimentais da água⁸⁰ buscando encontrar novas transições. Posteriormente, consideramos a existência de estados excitados eletrônicos ($^1\Pi_u$ e $^3\Sigma_u$) de geometria linear, quando aplicamos o modelo rotovibracional linear para simular o espectro e comparar com os dados experimentais da água no sol.

3.1 Transições da água no espectro rotovibracional

A partir do banco de dados experimentais⁸⁰, em nossos estudos utilizamos o estado (000) obtido por transição rotacional pura. Utilizamos também os níveis (010), que foram determinados, considerando as transições de (000) e depois tratando essas transições rotacionais dentro de (010)⁸⁰. Também analisamos transições cruzadas (000)–(010) entre os estados vibracionais próximos. A partir desses dados, realizamos análises

do espectro rotovibracional da água no Sol. Assim, além das transições rotacionais puras, podem ocorrer transições cruzadas entre estados vibracionais próximos, sendo possível encontrar transições rotacionais puras no estiramento simétrico (100) e transições cruzadas entre os estados rotacionais (000) e (010). Neste caso, percebe-se que existem interações fortes entre estados vibracionais vizinhos com $Ka = 10$ e interações mais fracas com $Ka = 9, 11$ e 12 . Estas interações provocam significativa diferença entre as bandas que surgem de interações de Fermi.

Analizamos a região do espectro experimental das manchas solares que compreende as faixas $537.0 - 540.0 \text{ cm}^{-1}$; $771.5 - 775.4 \text{ cm}^{-1}$; $789.0 - 791.0 \text{ cm}^{-1}$; $841.5 - 843.7 \text{ cm}^{-1}$; $843.7-846.5 \text{ cm}^{-1}$; $846.0 - 849.0 \text{ cm}^{-1}$; $872.5 - 875.1 \text{ cm}^{-1}$; $924.2 - 925.5 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela 11). Nessas regiões contamos cerca de 848 bandas experimentais^{45,55,56,124,125}. Destas, 221 já foram identificadas, sendo que 196 são atribuídas à água^{45,55,56,124,125} (com 88 conjuntos de números quânticos identificados), 22 para ligações OH^{45,55,124,125}, duas de SiO⁵⁵ e uma de HF⁴⁵. Das 108 bandas atribuídas à água e que não tiveram suas transições (conjuntos de números quânticos) identificadas, nosso trabalho atribuiu 103 bandas aos seus conjuntos de números quânticos. Além disso, enquanto na literatura encontramos 88 linhas com seus conjuntos de números quânticos atribuídas a água, nosso trabalho revela mais 67 novas bandas que não haviam sido atribuídas para os níveis (000), (010) e (000)–(010), acrescentando esses novos dados a literatura atual. Classificamos 208 bandas do espectro com 326 conjuntos de números quânticos diferentes dos já atribuídos à molécula de água.

Tabela 11. Regiões do espectro nas manchas solares analisadas.

Região (cm^{-1})	Observado			Neste trabalho		
	J_O	Exemplo	Ref.	J_E	J_n	Exemplo
537.0 – 540.0	0	-	⁴⁵	21	21	$28_{2\ 26} - 27_{3\ 25}$ (000)
771.5 – 775.4	19	$27_{10\ 18} - 26_{9\ 17}$ (000)	⁵⁶	19	0	$23_{5\ 18} - 22_{4\ 18}$ (010)
789.0 – 791.0	0	-	¹²⁴	10	10	$20_{15\ 6} - 19_{14\ 5}$ (010)
841.5 – 843.7	11	$24_{12\ 12} - 23_{11\ 13}$ (010)	⁵⁶	10	4	$19_{8\ 12} - 18_{6\ 13}$ (000)
843.7 – 846.5	13	$16_{8\ 9} - 15_{5\ 10}$ (000)	¹²⁵	11	5	$29_{8\ 21} - 28_{8\ 21}$ (000)
846.0 – 849.0	0	-	⁴⁵	9	9	$22_{7\ 15} - 21_{6\ 16}$ (000)
872.5 – 875.1	10	$19_{6\ 14} - 18_{3\ 15}$ (000)	⁵⁵	10	4	$17_{9\ 8} - 16_{7\ 9}$ (010)
924.2 – 925.5	5	$28_{13\ 15} - 27_{12\ 16}$ (010)	⁵⁵	8	5	$28_{4\ 24} - 27_{3\ 24}$ (000)

Descrevemos a quantidade de números quânticos rotacionais já observados na literatura (J_O), os que encontramos para essas regiões (J_E) e os que foram observados exclusivamente neste trabalho (J_n) que não são descritos na literatura. Os exemplos apresentam apenas uma transição com conjunto de números quânticos e a energia de um estado vibracional obtidos na Tabela 10.

Em relação à Tabela 11, três regiões ($537.0 - 540.0 \text{ cm}^{-1}$, $789.0 - 791.0 \text{ cm}^{-1}$ e $846.0 - 849.0 \text{ cm}^{-1}$) não apresentam nenhum conjunto de número quântico rotacional atribuído a transições da molécula de água. Para essas regiões atribuímos números quânticos rotacionais obtidos experimentalmente⁸⁰ que estão envolvidos em 46 transições ($537.0 - 540.0 \text{ cm}^{-1}$), 20 transições ($789.0 - 791.0 \text{ cm}^{-1}$) e 22 transições ($846.0 - 849.0 \text{ cm}^{-1}$) para a molécula de água. Na região $771.5 - 775.4 \text{ cm}^{-1}$ descrita na Tabela 11, 19 conjuntos de números quânticos rotacionais já haviam sido atribuídos em transições para a molécula de água, nós atribuímos transições diferentes das já conhecidas utilizando os mesmos números quânticos rotacionais. Para as regiões $841.5 - 843.7 \text{ cm}^{-1}$, $872.5 - 875.1 \text{ cm}^{-1}$ e $924.2 - 925.5 \text{ cm}^{-1}$, observadas na Tabela 11, utilizamos 13 números quânticos rotacionais (J) diferentes dos encontrados na literatura, obtendo 33, 36 e 22 transições nas regiões indicadas, respectivamente, para a molécula de água.

Em nossa análise, seguindo o critério de erro de 0.1 cm^{-1} , associamos 47 bandas que não são classificadas à água. Além disso, acrescentamos novas classificações, com diferentes estados de transição da água, em 34 bandas anteriormente descritas por estados rotovibracionais da água, contabilizando 32 estados degenerados. Apresentamos nas figuras 9–16 novas classificações de transições para Conjuntos de Número Quânticos (CNQ) e bandas que não foram atribuídas a molécula de água nas manchas solares (o apêndice 1 apresenta todas as imagens descritas aqui ampliadas). Para esclarecimento, as linhas contínuas em azul indicam novas bandas atribuídas por nós para a água, que não haviam sido identificadas anteriormente na literatura. As linhas tracejadas em azul são novas atribuições de números quânticos para bandas com determinadas transições anteriormente identificadas (em algumas imagens, devido ao espaço no espectro, o símbolo $\dagger$ é utilizado também para este caso). Por fim, as linhas contínuas em preto são referentes às contribuições dos autores dos artigos citados nessa pesquisa. O espectro das manchas solares foi dividido em quatro níveis de intensidade: transições fortes com 6 a 8% de absorção, transições médias com 4 a 6% de absorção, transições fracas com absorção de 2 a 4%, e transições com estruturas mal definidas com absorção $< 2\%$ ⁵⁵.

A Figura 11 apresenta linhas extremamente densas no espectro das manchas solares devido principalmente à água. Além disso, segundo Wallace et al.⁴⁵ a maioria das linhas mais fracas não marcadas neste espectro são provavelmente também devido à água. As densidades de coluna de água nas manchas solares da umbra são difíceis de

estimar⁴⁵, porque os pontos fortes das transições rotacionais altamente excitadas não são previstas de forma confiável. Na Figura 11 os picos de água são identificados com (*). Das 35 atribuições de Wallace et al.⁴⁵ para a molécula de água, nós acrescentamos cinco bandas com 11 transições de conjuntos de números quânticos (na Figura 11 são observadas apenas três bandas). Também apresentamos 46 transições para as bandas sugeridas.

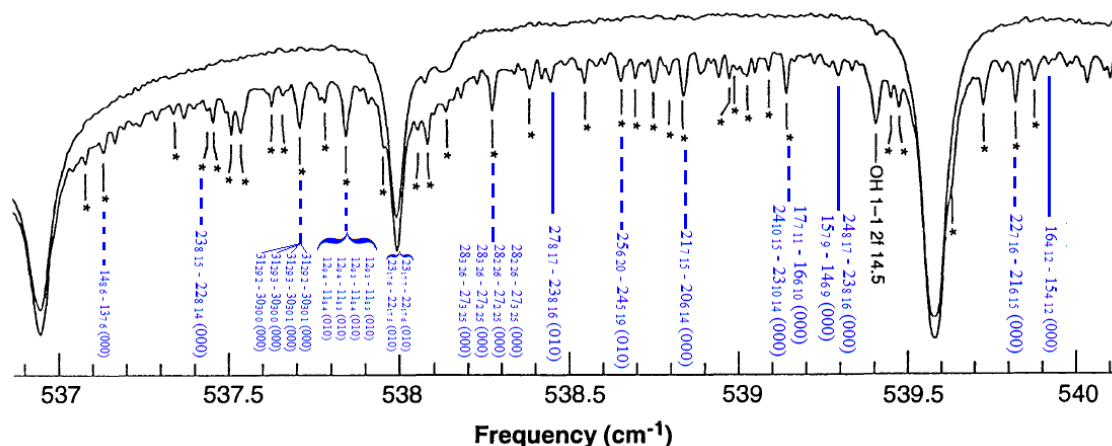


Figura 11. Espectros da mancha solar na penumbra (traço superior) e na umbra (traço inferior). As linhas contínuas em azul são atribuições de novas bandas para a presença da molécula de água. As linhas tracejadas em azul são atribuições a conjuntos de números quânticos. Adaptado de Wallace et al.⁴⁵.

O espectro da Figura 12 ilustra a natureza congestionada de todo o espectro das manchas solares na região a 10 – 20 μm . Transições que também envolvem uma mudança nos números quânticos vibracionais estão presentes em partes de rotações de diferentes bandas⁵⁶. Enquanto Polyansky e Tennyson⁵⁶ classificam 26 bandas com 28 transições de conjuntos de números quânticos, nós apresentamos 36 transições de CNQ para essas bandas (algumas são indicadas por † ou pelas linhas azuis tracejadas). Além disso, quatro bandas não classificadas por Polyansky e Tennyson⁵⁶ são agora atribuídas a quatro novas transições de CNQ (identificamos na Figura 12 três destas nas regiões 771.5, 772.7 e 775.0 cm^{-1}). Estas bandas apresentam variadas intensidades, sendo que algumas delas, como a banda em 538.0 cm^{-1} , são de forte intensidade com 6 a 8% de absorção. Nessa mesma região do espectro foi possível identificar cinco linhas a transições cruzadas, sendo que duas delas [538.43 cm^{-1} para $23_{5\ 19} - 22_{2\ 20}$ (000)–(010) e 538.46 cm^{-1} para $23_{5\ 19} - 22_{3\ 20}$ (000)–(010)] não haviam sido atribuídas à molécula de água. As bandas (537.87 cm^{-1} , 538.82 cm^{-1} e 538.84 cm^{-1}) eram atribuídas a molécula de água por Wallace et al.⁴⁵, contudo não apresentavam a identificação de seus

Polyansky e Tennyson⁵⁶ descrevem no espectro da Figura 14, 19 bandas com 20 transições de conjuntos de números quânticos. Para essas bandas encontramos 30 transições distintas indicadas pelas linhas tracejadas em azul e por †. Classificamos duas bandas, até então não classificadas, com quatro transições de conjuntos de número quânticos nas regiões 841.5 ($23_{9\ 15} - 22_{7\ 15}$) e 842.0 cm^{-1} ($23_{1\ 22} - 22_{0\ 22}$; $23_{1\ 22} - 22_{1\ 22}$; $23_{2\ 22} - 22_{1\ 22}$).

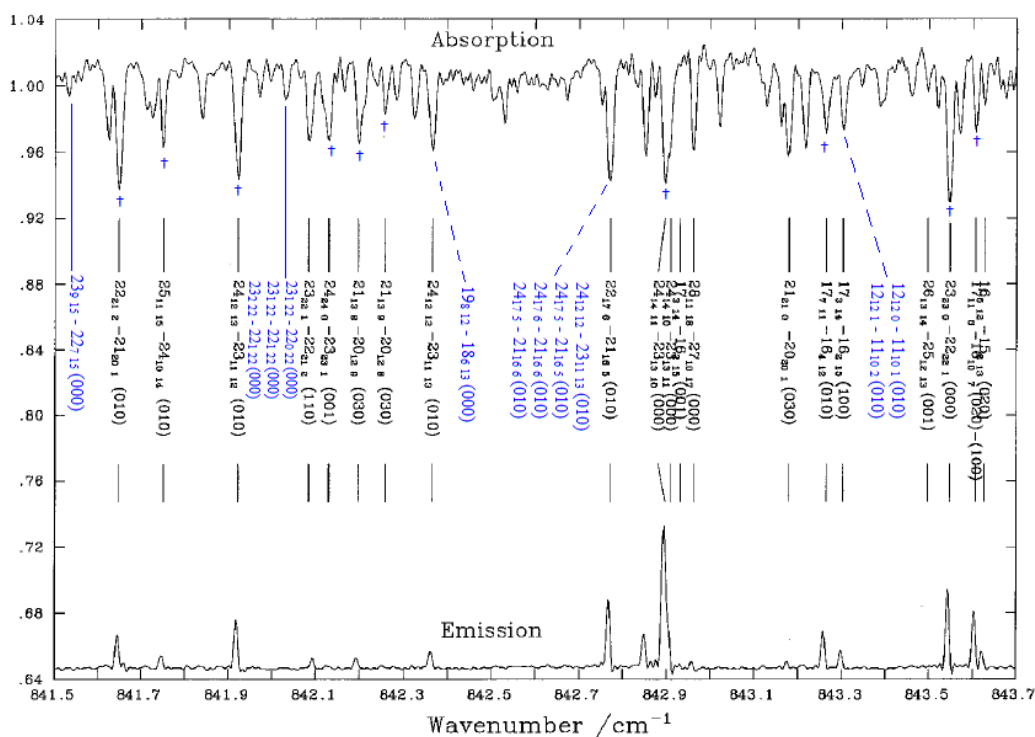


Figura 14. Parte superior do espectro se refere à mancha solar e a inferior à intensidade das emissões de laboratório.

Adaptado de Polyansky e Tennyson⁵⁶.

Para a região entre $843.7\ \text{cm}^{-1}$ e $846.5\ \text{cm}^{-1}$ Polyansky e colaboradores classificam quinze conjuntos presentes em quinze bandas¹²⁵. Em nossa pesquisa atribuímos sete novas bandas, não descritas na literatura, com sete conjuntos de número quânticos nas regiões 843,85 ($20_{9\ 11} - 19_{7\ 12}$), 843,94 ($19_{7\ 13} - 18_{5\ 14}$), 844,40 ($26_{10\ 17} - 25_{9\ 17}$), 845,36 ($22_{8\ 14} - 21_{6\ 15}$), 845,80 ($29_{8\ 21} - 28_{8\ 21}$), 845,86 ($27_{8\ 20} - 26_{7\ 20}$) e 846,01 cm^{-1} ($23_{14\ 10} - 22_{13\ 10}$). A linha contínua azul é utilizada para indicarmos essas bandas na Figura 15. Além dessas bandas, apresentamos vinte e duas bandas com 31 conjuntos de números quânticos distintos, indicados pelas linhas tracejadas em azul e por †.

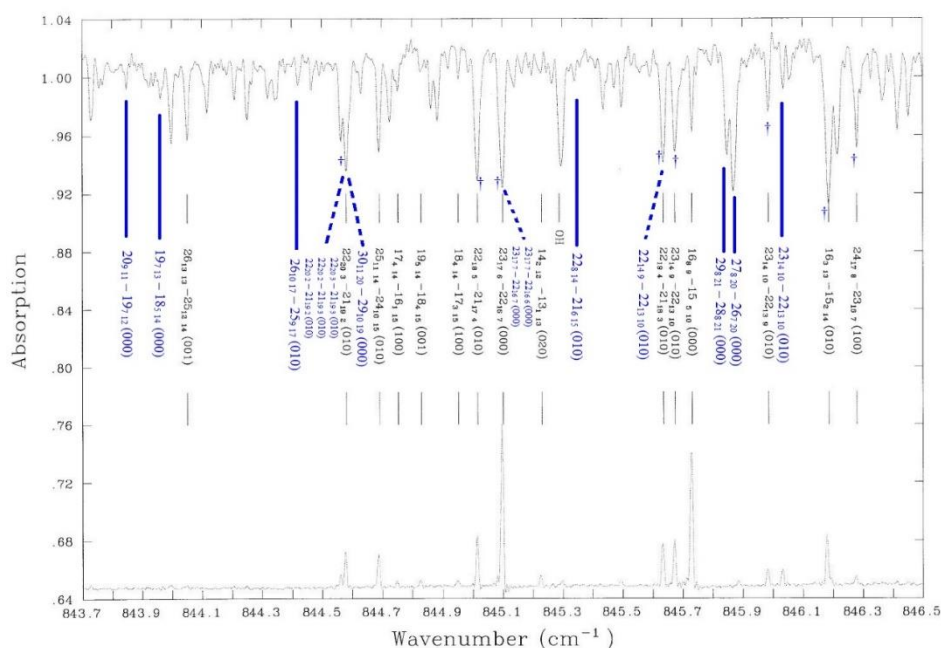


Figura 15. Novas atribuições a transições da água são classificadas utilizando a notação padrão J_KaK_c para níveis rotacionais e (v_1, v_2, v_3) para níveis vibracionais. Adaptado de Polyansky et al.¹²⁵.

Observamos na Figura 16 o espectro de absorção da mancha solar (parte superior) e espectro de emissão da água em laboratório (parte inferior) na região $12\mu\text{m}$. O traço inferior se refere à umbra e o superior ao espectro da penumbra. Os picos devido à água são indicados com um (*). O traço inferior foi gravado em 4 de março de 1982 e o traço superior em 7 de abril de 1981⁴⁵. É notório que o espectro umbral tem particularmente linhas moleculares fortes. No espectro identificamos duas bandas $847,6\text{ cm}^{-1}$ ($22_{715} - 21_{616}$) e $848,2\text{ cm}^{-1}$ ($14_{122} - 13_{103}$; $14_{123} - 13_{104}$; $23_{221} - 22_{121}$) em que Wallace e colaboradores⁴⁵ não atribuem à molécula de água. Dos 35 conjuntos nas 20 bandas em que são atribuídos à água, descrevemos 21 transições diferentes das pré-definidas como sendo referentes à água.

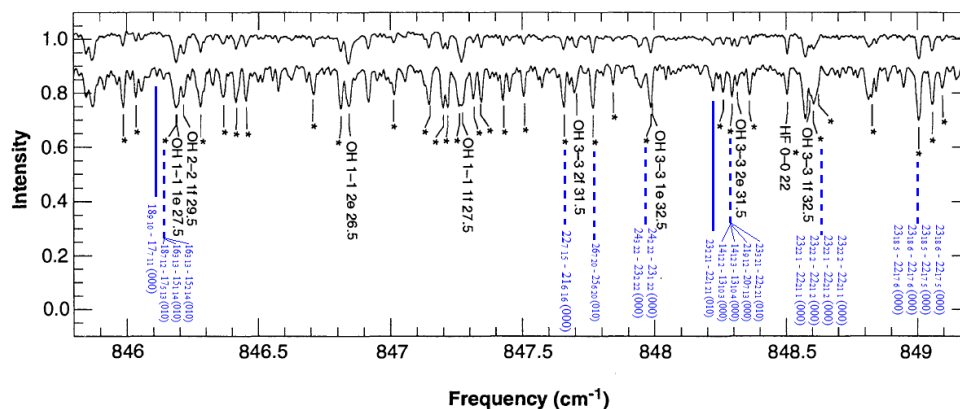


Figura 16. Espectro de duas diferentes manchas corrigidas para a absorção atmosférica. Adaptado de Wallace *et al.*⁴⁵.

Observamos na Figura 17, atribuições de números quânticos, dadas como JK_aK_c (superior) – JK_aK_c (inferior) para vários estados vibracionais (K_c é a projeção aproximada de J ao longo do eixo de rotação com o maior momento de inércia). Esta porção do espectro ilustra a natureza congestionada do espectro de manchas solares⁵⁶. São classificadas 20 linhas com conjuntos de números quânticos em 35 bandas. Também são descritas 17 linhas sem conjuntos de números quânticos. Em nossa análise 36 novos conjuntos de números quânticos são atribuídos no espectro em 19 bandas, algumas observadas nas linhas tracejadas em azul e por †. Além disso, duas bandas $874,6 \text{ cm}^{-1}$ ($15_{12\ 3} - 14_{10\ 4}$; $15_{12\ 4} - 14_{10\ 5}$) e $874,8 \text{ cm}^{-1}$ ($17_{9\ 8} - 16_{7\ 9}$), representadas pela linha contínua em azul, não haviam sido classificadas com transições para a água, mas em nossa análise foram identificadas por três conjuntos de números quânticos da molécula de água.

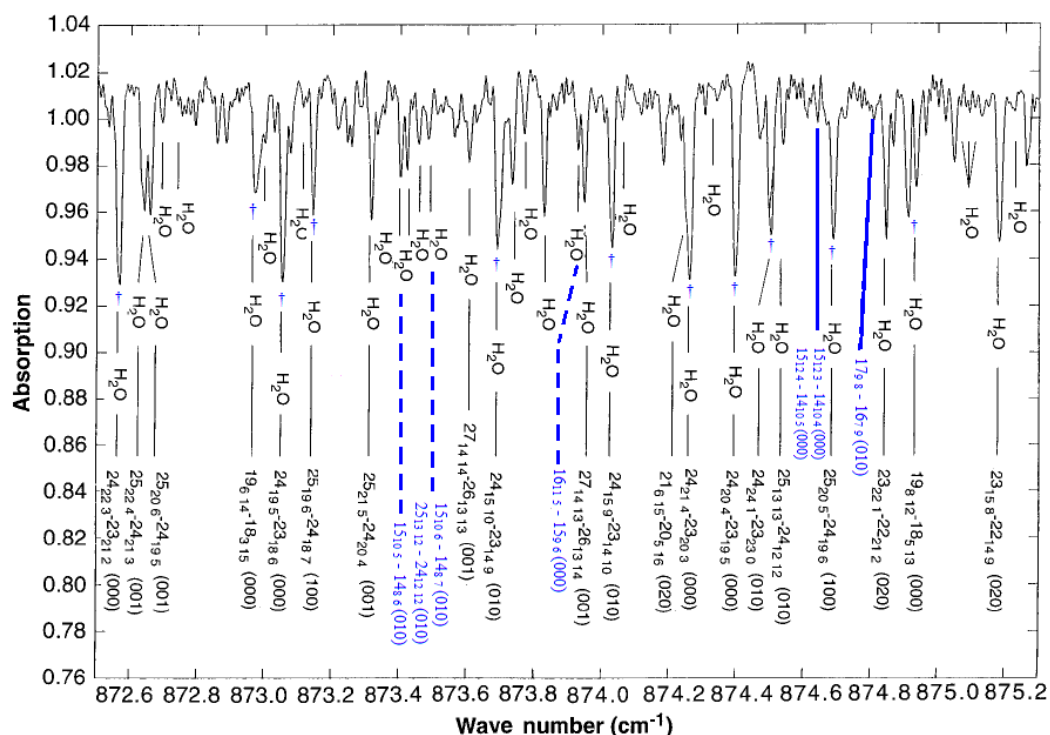


Figura 17. Parte do espectro das manchas na região.
Adaptado de Polyansky *et al.*⁵⁶.

Por fim, a Figura 18 mostra as bandas que classificamos como relativas à molécula de água para a região $924.2 - 925.5 \text{ cm}^{-1}$. Note que ainda há regiões com bandas não descritas.

Os resultados encontrados na literatura sobre a água no Sol estão sumarizados na Tabela 12.

Tabela 12. Resumo das linhas e conjuntos descritos na literatura

Total de linhas do espectro	848
Total de linhas atribuídas na literatura	221
Total de linhas atribuídas à água na literatura	196
Total de linhas atribuídas à água e não são identificados seus conjuntos	108
Total de linhas atribuídas à água e são identificados seus conjuntos na literatura	88
Total de conjuntos atribuídos à água na literatura	91
Total de conjuntos encontrados na literatura em linhas que coincidem com os encontrados em nossas pesquisas	38

A Tabela 13 descreve os resultados de nossa pesquisa em relação ao número de linhas e seus conjuntos encontrados nas regiões analisadas.

Tabela 13. Resumo das linhas e conjuntos encontrados em nossa pesquisa.

Região (cm⁻¹)	LI	CI	NL	CNL	LC	CLC	NLC	CNLC
537.0 – 540.0	28	46	10	19	5	5	2	2
771.5 – 775.4	20	36	5	6	10	12	2	2
789.0 – 791.0	16	20	5	5	4	9	1	4
841.5 – 843.7	18	33	5	8	3	5	1	1
843.7-846.5	22	31	7	7	14	16	7	7
846.5 – 849.0	15	22	6	7	7	11	0	0
872.5 – 875.1	19	36	2	3	8	13	1	1
924.2 – 925.5	12	22	7	8	7	9	6	8
Total	150	246	47	63	58	80	20	25

Legenda: Total de linhas identificadas (LI); Total de Conjuntos identificados diferentes da literatura (CI); Total de Novas Linhas atribuídas somente por nós (NL); Total de Conjuntos atribuídos as Novas Linhas (CNL); Total de Linhas Cruzadas (LC); Total de Conjuntos nas linhas Cruzadas (CLC); Total de Novas Linhas Cruzadas (NLC); Total de Conjuntos nas novas linhas cruzadas (CNLC).

Os dados revelam um total de 47 novas linhas atribuídas nessa pesquisa para os níveis (000) e (010), apresentando 63 conjuntos de números quânticos. Quando tratamos de transições cruzadas, são atribuídas 20 novas linhas com 25 conjuntos de números quânticos. Ao total encontramos 208 linhas com 326 conjuntos de números quânticos para os níveis (000), (010) e (000)–(010). Destas 67 são novas bandas que foram classificadas para a molécula de água com 88 conjuntos de números quânticos para os mesmos níveis analisados.

Estas novas atribuições reforçam as evidências sobre a existência de água no Sol, mas também ilustram a complexidade do espectro da água nas manchas solares.

Espectros rotovibracionais, mesmo de moléculas simples, podem apresentar sérias dificuldades de interpretação⁶², especialmente para valores elevados do número quântico rotacional (J), como é nosso caso. Além disso, bandas que poderiam ser de outras moléculas, aqui foram identificadas como sendo referentes à água. Assim, nossos resultados direcionam esforços de classificar melhor o espectro nas manchas solares.

3.2 Energia Rotovibracional do estado excitado da água com geometria linear

Da mesma forma que identificamos diversos estados rotovibracionais excitados, é provável que também ocorram estados excitados eletronicamente. Estados eletrônicos excitados apresentam diferentes geometrias e momentos de dipolo elétrico e magnético, o que pode ser relacionado com as forças intermoleculares e a intensidade do campo magnético na mancha solar. Nesse sentido, inicialmente voltamos nossa atenção para a molécula de água nos estados excitados $^1\Pi_u$ (Ângulo = 180° , $d_{OH} = 0.995 \text{ \AA}$) e $^3\Sigma_u$ (Ângulo = 180° , $d_{OH} = 1.19 \text{ \AA}$), com geometrias linear $D_{\infty h}$, pois nestes casos o cálculo dos estados rotovibracionais pode ser realizado analiticamente usando a Eq. 17. O estado da água também é determinado por sua configuração eletrônica e desta forma o espectro rotovibracional muda quando são considerados estados eletrônicos excitados. Analisamos possíveis influências no espectro e na própria dinâmica das manchas. Em nossos cálculos levamos em consideração a dificuldade em se determinar com precisão a quantidade de energia necessária para distorcer a água a partir da sua estrutura habitual para uma geometria linear^{77,126,127}. Considerando a mesma região do espectro experimental das manchas solares, em que encontram-se as 848 bandas experimentais^{45,55,56,124,125}, buscamos transições referentes a este rotor linear. Descrevemos a seguir cada etapa de nosso estudo. O apêndice 2, descreve todas as transições rotovibracionais encontradas para a molécula na geometria linear.

3.2.1 Energia Harmônica (E_{Vib}) + Energia Rotor Rígido (E_{RR})

Considerando as contribuições harmônicas (Eq. 12) e do rotor rígido (Eq. 7), temos a expressão (Eq. 17):

$$E_{RoVib} = \tilde{\nu}_2 \left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2 \right) + \tilde{\nu}_1 \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) + \tilde{\nu}_3 \left(\frac{1}{2} + n_4 \right) + \bar{B}J(J+1) \quad (17)$$

que permitiu identificar 12 bandas com 79 transições para o estado $^1\Pi_u$ (Tabela 14). Todas as transições e seus CNQ estão descritos no apêndice 2, na tabela A.2.1.

Tabela 14. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
538.1	1	-
772.6	16	6
774.6	1	-
789.5	16	8
791.5	1	-
842.2	1	-
844.6	4	-
846.0	4	2
872.1	2	-
874.0	16	4
875.9	1	-
924.7	16	7

Sete bandas, 538.1 cm^{-1} , 772.6 cm^{-1} , 774.6 cm^{-1} , 789.5 cm^{-1} , 842.2 cm^{-1} , 874.0 cm^{-1} e 924.7 cm^{-1} , não eram classificadas. As bandas 791.5 cm^{-1} , 872.1 cm^{-1} e 875.9 cm^{-1} , eram atribuídas à água, porém não tinham identificados seus estados rotovibracionais. Agora classificamos tais bandas como relativas ao estado $^1\Pi_u$. Já para as bandas 844.6 cm^{-1} e 846.0 cm^{-1} , que eram atribuídas a estados rotovibracionais do estado 1A_1 , agora foi possível associá-las com o estado $^1\Pi_u$. Quando consideramos o estado $^3\Sigma_u$ obtemos a identificação de 8 bandas com 38 transições (Tabela 15).

Tabela 15. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
789.6	4	2
790.6	1	-
842.1	4	2
848.0	4	2
873.3	1	-
873.9	4	-
874.9	16	7
924.8	4	2

Todas essas transições e seus CNQ estão descritas no apêndice 2, na tabela A.2.2. A banda 924.8 cm^{-1} , não era classificada. Três bandas 789.6 cm^{-1} , 790.6 cm^{-1} e 848.0 cm^{-1} eram atribuídas à água, porém não tinham identificados seus estados rotovibracionais, assim, nós agora classificamos tais bandas como relativas ao estado

$^3\Sigma_u$. Já para as bandas 842.1 cm^{-1} , 873.3 cm^{-1} , 873.9 cm^{-1} e 874.9 cm^{-1} que eram atribuídas aos estados rotovibracionais 1A_1 , agora foi possível associá-las com o estado $^3\Sigma_u$.

3.2.2 Energia Harmônica (E_{vib}) – Energia Anarmônica (H) + Energia Rotor Rígido (E_{RR})

Considerando as contribuições harmônicas (Eq. 12), anarmônica (Eq. 13) e do rotor rígido (Eq. 7) temos a expressão:

$$E_{\text{RoVib}} = \tilde{\nu}_2 \left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2 \right) + \tilde{\nu}_1 \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) + \tilde{\nu}_3 \left(\frac{1}{2} + n_4 \right) - \alpha X \left(\frac{1}{2} + n_3 \right)^2 + \bar{B}J(J+1) \quad (18)$$

onde r é a distância entre as ligações OH para $^1\Pi_u$ (0.995 Å) e $^3\Sigma_u$ (1.19 Å). A partir desta expressão foi possível identificar 12 bandas com 79 transições para $^1\Pi_u$ (Tabela 16).

Tabela 16. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
538.1	1	-
772.6	16	6
774.6	1	-
789.5	16	7
791.5	1	-
842.2	1	-
844.6	4	-
846.5	4	2
872.1	2	-
874.0	16	8
875.9	1	-
924.7	16	6

Todas as transições e seus CNQ estão descritas no apêndice 2, na tabela A.2.3. Atribuímos a oito bandas que não haviam sido classificadas (538.1 cm^{-1} , 772.6 cm^{-1} , 774.6 cm^{-1} , 789.5 cm^{-1} , 842.2 cm^{-1} , 846.6 cm^{-1} , 874.0 cm^{-1} e 924.7 cm^{-1}) a possibilidade da existência de moléculas de água no estado $^1\Pi_u$. As bandas 791.5 cm^{-1} , 872.1 cm^{-1} e 875.9 cm^{-1} eram atribuídas a água como pertencentes ao estado 1A_1 , mas não tinham seus conjuntos de números quânticos identificados. Agora classificamos tais bandas

como relativas ao estado $^1\Pi_u$. Já a banda 844.6 cm^{-1} que era atribuída ao estado rotovibracional 1A_1 , foi possível associá-las com o estado $^1\Pi_u$.

Quando tratamos o estado tripleto ($^3\Sigma_u$) com a distância entre as ligações OH 1.19 Å , a partir da Eq. 18 foi possível identificar 8 bandas com 38 transições (Tabela 17). Transições descritas no apêndice 2, na tabela A.2.4.

Tabela 17. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
789.6	4	2
790.6	1	-
842.1	4	2
848.6	4	2
873.2	1	-
873.9	4	-
874.9	16	8
924.8	4	2

Para o estado tripleto ($^3\Sigma_u$) atribuímos a possibilidade da existência de moléculas de água em duas novas bandas (873.2 cm^{-1} e 924.8 cm^{-1}) que não haviam sido identificadas anteriormente. Além disso, bandas que eram atribuídas a água como pertencentes ao estado 1A_1 , mas não tinham seus conjuntos de números quânticos identificados, atribuímos essas bandas (789.6 cm^{-1} , 790.6 cm^{-1} e 848.6 cm^{-1}) como relativas ao estado $^3\Sigma_u$. Também foi possível para as bandas 842.1 cm^{-1} , 873.9 cm^{-1} e 874.9 cm^{-1} , que era atribuída ao estado rotovibracional 1A_1 , serem associadas com o estado $^3\Sigma_u$.

3.2.3 Energia Harmônica (E_{vib}) + Energia Rotor Rígido (E_{RR}) – Distorção Centrífuga (E_{RNR})

Partindo das contribuições harmônicas (Eq. 12) e da energia rotacional (Eq. 8) conforme equação abaixo,

$$E_{\text{RoVib}} = \tilde{\nu}_2 \left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2 \right) + \tilde{\nu}_1 \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) + \tilde{\nu}_3 \left(\frac{1}{2} + n_4 \right) + \bar{B}J(J+1) - \bar{D}_J J^2(J+1)^2 \quad (19)$$

foi possível identificar 18 bandas com 70 transições para o estado $^1\Pi_u$ (Tabela 18). Essas transições estão reportadas no apêndice 2, na tabela A.2.5.

Tabela 18. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
773.9	4	-
774.1	4	-
774.2	1	-
791.2	4	-
841.9	4	-
843.6	4	-
843.7	4	-
845.0	4	-
846.4	4	-
846.7	1	-
847.6	4	-
848.1	1	-
848.7	4	-
849.5	4	1
873.2	1	-
874.1	16	6
874.6	4	-
924.4	2	-

Destas bandas, 12 não haviam sido ainda classificadas, 774.1 cm^{-1} (atribuído ao OH), 791.2 cm^{-1} , 843.7 cm^{-1} , 846.4 cm^{-1} , 847.6 cm^{-1} , 848.1 cm^{-1} , 848.7 cm^{-1} , 849.5 cm^{-1} , 873.2 cm^{-1} , 874.1 cm^{-1} , 874.6 cm^{-1} e 924.4 cm^{-1} , sendo atribuídas ao estado $^1\Pi_u$. Apenas uma banda (846.7 cm^{-1}), que na literatura apresenta como pertencente a molécula de água, mas não continha seu conjunto de número quântico identificado, foi classificada por nós, com seu conjunto de números quânticos relacionados ao estado $^1\Pi_u$. Cinco bandas (773.9 cm^{-1} , 774.2 cm^{-1} , 841.9 cm^{-1} , 843.6 cm^{-1} e 845.0 cm^{-1}) classificadas como 1A_1 , agora são atribuídas por nós como pertencentes ao estado $^1\Pi_u$. A Eq. 19 possibilitou investigarmos o estado tripleto ($^3\Sigma_u$) e identificar 15 bandas com 88 transições (Tabela 19).

Tabela 19. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
537.9	4	2
539.0	16	8
539.3	4	-
772.1	2	-
772.6	1	-
773.4	4	-
842.3	4	-
842.8	16	8
843.2	4	-
844.3	5	-

846.2	4	-
846.4	2	-
847.9	5	-
924.3	1	-
924.7	16	6

Os resultados mostram que para três bandas (537.9 cm^{-1} , 539.0 cm^{-1} e 846.2 cm^{-1}), que eram atribuídas a água como pertencentes ao estado 1A_1 mas não apresentavam seus conjuntos de números quânticos identificados, foi possível atribuí-las como relativas ao estado $^3\Sigma_u$. Além disso, foi possível identificar 11 novas bandas (539.3 cm^{-1} , 772.1 cm^{-1} , 772.6 cm^{-1} , 773.4 cm^{-1} , 842.3 cm^{-1} , 842.8 cm^{-1} , 843.2 cm^{-1} , 844.3 cm^{-1} , 846.4 cm^{-1} , 847.9 cm^{-1} e 924.3 cm^{-1}) à molécula de água com simetria $D_{\infty h}$, sendo que três delas (772.1 cm^{-1} , 773.4 cm^{-1} e 842.8 cm^{-1}) são transições fortes. Na banda 924.7 cm^{-1} , em que Polyansky et al.⁵⁵ atribuem à hidroxila (OH), foi possível relacionar ao estado excitado $^3\Sigma_u$, o que pode justificar a formação desta molécula. Quando consideramos as condições extremas no Sol, a molécula de água no estado tripleto ($^3\Sigma_u$) pode sofrer a quebra de uma de suas ligações, formando a hidroxila que observamos no espectro. Todas as transições relacionadas na Tabela 19 estão descritas no apêndice 2, na tabela A.2.6.

3.2.4 Energia Harmônica (E_{Vib}) – Energia Anarmônica (H) + Energia Rotor rígido (E_{RR}) – Distorção Centrífuga (E_{RNR})

Utilizando as contribuições vibracionais (Eqs. 12 e 13) e rotacionais (Eq. 8), obtemos a expressão

$$E_{\text{RoVib}} = \tilde{\nu}_2 \left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2 \right) + \tilde{\nu}_1 \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) + \tilde{\nu}_3 \left(\frac{1}{2} + n_4 \right) - \alpha X \left(\frac{1}{2} + n_3 \right)^2 + \bar{B}J(J+1) - \bar{D}_J J^2 (J+1)^2 \quad (20)$$

que permitiu a identificação de 18 bandas (Tabela 20) com 70 transições. Todas as transições e seus CNQ estão descritas no apêndice 2, na tabela A.2.7.

Tabela 20. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
773.9	4	-
774.1	4	-
774.2	1	-
791.2	4	-
841.9	4	-
843.6	4	-
843.7	4	-
845.0	4	-
846.4	4	-
846.8	1	-
847.6	4	-
848.1	1	-
848.7	4	-
849.5	4	2
873.2	1	-
874.1	16	6
874.6	4	-
924.4	2	-

Os resultados mostram que 12 bandas não haviam sido ainda classificadas, 774.1 cm^{-1} (atribuída ao OH), 791.2 cm^{-1} , 843.7 cm^{-1} , 846.4 cm^{-1} , 847.6 cm^{-1} , 848.1 cm^{-1} , 848.7 cm^{-1} , 849.5 cm^{-1} , 873.2 cm^{-1} , 874.1 cm^{-1} , 874.6 cm^{-1} e 924.4 cm^{-1} , e agora são atribuídas ao estado $^1\Pi_u$. A banda 846.8 cm^{-1} , identificada na literatura como pertencente à molécula de água, sem apresentar seu conjunto de número quântico correspondente, foi classificada por nós, como pertencente ao estado $^1\Pi_u$, tendo seu conjunto de números quânticos identificados. As cinco bandas 773.9 cm^{-1} , 774.2 cm^{-1} , 841.9 cm^{-1} , 843.6 cm^{-1} e 845.0 cm^{-1} , atribuídas ao estado 1A_1 , agora são classificadas por nós como pertencentes ao estado $^1\Pi_u$. O estado excitado tripleto ($^3\Sigma_u$) apresenta 15 bandas com 87 transições, a partir dos cálculos utilizando a Eq. 20 conforme descrito na Tabela 21.

Tabela 21. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
537.9	4	2
539.0	16	8
539.3	4	-
772.1	2	-
772.5	1	-
773.4	4	-
842.3	4	-
842.8	16	8
843.2	4	-

844.3	5	-
846.2	4	-
846.4	2	-
847.9	4	-
924.3	1	-
924.7	16	8

Atribuímos a treze bandas que não haviam sido classificadas (537.9 cm^{-1} , 539.3 cm^{-1} , 772.5 cm^{-1} , 773.4 cm^{-1} , 842.3 cm^{-1} , 842.8 cm^{-1} , 843.2 cm^{-1} , 844.3 cm^{-1} , 846.2 cm^{-1} , 846.4 cm^{-1} , 847.9 cm^{-1} , 924.3 cm^{-1} e 924.7 cm^{-1}) a possibilidade da existência de moléculas de água no estado $^3\Sigma_u$. Destas, observamos que três (842.8 cm^{-1} , 843.2 cm^{-1} e 772.1 cm^{-1}) apresentavam transições fortes. Além disso, na banda 772.1 cm^{-1} , em que Tennyson e Polyansky⁵⁶ atribuem a hidroxila (OH), foi possível relacionar ao estado excitado $^3\Sigma_u$, na qual é proveniente da molécula de água, pois devido as condições extremas no Sol sofre a quebra de uma de suas ligações, formando a hidroxila observada no espectro. A banda 539.0 cm^{-1} atribuída a água no estado 1A_1 , mas que não apresentava seus conjuntos de números quânticos identificados, atribuímos como relativa ao estado $^3\Sigma_u$. Todas as transições observadas na Tabela 21 estão descritas no apêndice 2, na tabela A.2.8.

3.2.5 Energia Harmônica (E_{vib}) – Energia Anarmônica (H) + Energia Rotor rígido (E_{RR}) – Distorção Centrífuga (E_{RNR}) – Forças de Coriolis

Considerando todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas), rotacionais (rígida e não rígida) e de acoplamento (Eq. 16) foi possível identificar 6 bandas (Tabela 22) com 48 transições. Essas transições analisadas estão descritas no apêndice 2, na tabela A.2.9.

Tabela 22. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
539.7	16	6
774.9	4	-
843.5	4	1
844.3	16	6
844.8	4	2
924.4	4	2

Os resultados mostram que quatro bandas (539.7 cm^{-1} , 774.9 cm^{-1} , 844.3 cm^{-1} e 924.4 cm^{-1}) ainda não haviam sido classificadas, mas agora nós atribuímos como transições referentes ao estado $^1\Pi_u$. Já as bandas 843.5 cm^{-1} e 844.8 cm^{-1} , classificadas como pertencentes ao estado 1A_1 , são atribuídas por nós ao estado $^1\Pi_u$. Quando consideramos o estado $^3\Sigma_u$ obtemos a identificação de 12 bandas com 50 transições (Tabela 23).

Tabela 23. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

$1/\lambda(\text{cm}^{-1})$	Nº de Transições ($n_1, n_2, n_3, n_4; J$)	Degenerados
539.3	4	-
540.1	2	-
771.6	4	-
772.1	2	-
789.1	4	2
842.6	2	-
844.7	4	2
846.5	1	-
848.2	16	8
849.3	4	-
874.2	1	-
924.6	4	-

Destas bandas, 8 não haviam sido ainda classificadas (539.3 cm^{-1} , 540.1 cm^{-1} , 842.6 cm^{-1} , 846.5 cm^{-1} , 848.2 cm^{-1} , 849.3 cm^{-1} , 874.2 cm^{-1} e 924.6 cm^{-1}), sendo atribuídas ao estado tripleto ($^3\Sigma_u$). A banda 772.1 cm^{-1} atribuída à hidroxila, foi aqui classificada como pertencente ao estado $^3\Sigma_u$. Apenas uma banda (789.1 cm^{-1}), que na literatura aparece como pertencente à molécula de água, mas que não tinha seu conjunto de número quântico identificado, foi classificada por nós com seu conjunto de números quânticos relacionados ao estado $^3\Sigma_u$. Duas bandas (771.6 cm^{-1} e 844.7 cm^{-1}) classificadas como 1A_1 , agora são atribuídas como pertencentes ao estado $^3\Sigma_u$.

É interessante notar também, que quando analisamos o singlete ($^1\Pi_u$) são identificadas 6 bandas, já no estado tripleto são obtidas doze bandas (o dobro). Todas as transições calculadas estão disponíveis no apêndice 2 (Tabela A.2.10).

As 46 bandas encontradas para o estado excitado $^1\Pi_u$ da molécula de água e suas 480 transições estão relacionadas na Tabela 24.

Tabela 24. Resumo de todas as transições rotovibracionais encontradas no estado excitado ${}^1\Pi_u$.

	Bandas	A	B	C	D	E	F	G	H
	538.1	1	1						
	538.4						4	4	
	539.5						1	1	
	539.7					16			16
	771.6						4	4	
	772.5						4	4	
	772.6	16	16				16	16	
	773.9			4	4				
	774.1			4	4				
	774.2			1	1				
	774.6	1	1						
	774.9					4			4
	789.5	16	16						
	791.2			4	4				
	791.5	1	1						
	841.3					2			2
	841.9			4	4				
	842.2	1	1						
	843.5					4			4
	843.6			4	4				
	843.7			4	4				
	844.3					16			16
	844.6	4	4						
	844.8					4			4
	845.0			4	4				
	846.0	4							
	846.1						4	4	
	846.4			4	4				
	846.5		4						
	846.7			1					
	846.8				1				
	847.2						1	1	
	847.6			4	4				
	848.1			1	1				
	848.7			4	4				
	849.0						4	4	
	849.5			4	4				
	872.1	2	2						
	872.8						4	4	
	873.2			1	1				
	874.0	16	16						
	874.1			16	16				
	874.6			4	4				
	875.1								
	924.4			2	2	4			4
	924.7	16	16						
Total	46	78	78	70	70	50	42	42	50

A = Energia Harmônica e Rotor Rígido;

B = Energia Harmônica, Anarmônica e Rotor Rígido;

C = Energia Harmônica, Rotor Rígido e Rotor não Rígido;

D = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido e Rotor não Rígido;

E = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido, Rotor não Rígido e Forças de Coriolis;

F = Energia Harmônica, Rotor Rígido e Forças de Coriolis;

G = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido e Forças de Coriolis;

H = Energia Harmônica, Rotor Rígido, Rotor não Rígido e Forças de Coriolis.

De maneira análoga, para a molécula de água no estado excitado $^3\Sigma_u$, a Tabela 25 apresenta as 54 bandas com 439 transições identificadas em nosso trabalho.

Tabela 25. Resumo de todas as transições rotovibracionais encontradas no estado excitado $^3\Sigma_u$.

Bandas	A	B	C	D	E	F	G	H
537.1						1	1	
537.2								16
537.9			4	4		4	4	
538.4								1
539.0			16	16				
539.2								2
539.3			4	4	4			
539.4								1
540.1					2			
771.6					4			
772.1			2	2	2			
772.5				1				
772.6			1					
773.4			4	4				
789.1					4			
789.5						4	4	
789.6	4	4						
790.6	1	1						
842.1	4	4						4
842.3			4	4				
842.6					2			
842.8			16	16				
843.2			4	4				
844.1								1
844.3			5	5				
844.4								4
844.7					4			
846.1						4	4	
846.2			4	4				
846.4			2	2				
846.5					1			
846.8						4	4	
847.2								4
847.9			5	4				
848.0	4							
848.2					16			1
848.3						4	4	
848.6		4						
849.0						16	16	
849.3					4	4	4	
872.4								2
873.2		1						
873.3	1							
873.9	4	4						
874.2					1			
874.5						1	1	
874.6						4	4	
874.9	16	16						
875.1								4
924.3			1	1				

	924.6						4			
	924.7			16	16					
	924.8	4	4							
	925.4						4	4		
Total	54	38	38	88	87	48	50	50	40	

A = Energia Harmônica e Rotor Rígido;

B = Energia Harmônica, Anarmônica e Rotor Rígido;

C = Energia Harmônica, Rotor Rígido e Rotor não Rígido;

D = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido e Rotor não Rígido;

E = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido, Rotor não Rígido e Forças de Coriolis;

F = Energia Harmônica, Rotor Rígido e Forças de Coriolis;

G = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido e Forças de Coriolis;

H = Energia Harmônica, Rotor Rígido, Rotor não Rígido e Forças de Coriolis.

Encontramos ainda transições devido ao acoplamento entre estados vibracionais próximos, como por exemplo entre 31(0101) e 30(0001) para o $^1\Pi_u$, justamente na banda $773,0\text{ cm}^{-1}$ onde Polyansky et al.^{55,56,125} encontram uma transição cruzada entre os estados próximos (020) e (100).

A Figura 19 mostra o comportamento da molécula de água (nos estados excitados $^1\Pi_u$ e $^3\Sigma_u$) quando tratada com diferentes abordagens para o cálculo da energia rotovibracional. É perceptível a contribuição do acoplamento de Coriolis (eq. 15) quando considerada no cálculo das energias (vibracional, anarmônica, rotor rígido, rotor não rígido).

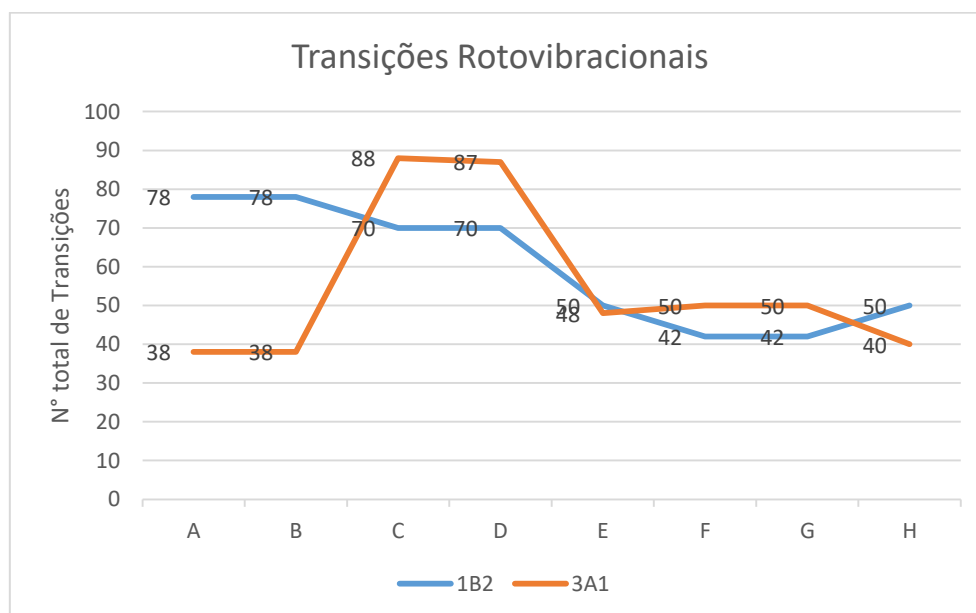


Figura 19. Transições rotovibracionais para molécula de água com estados eletrônicos excitados. Legenda: A = Energia Harmônica e Rotor Rígido; B = Energia Harmônica, Anarmônica e Rotor Rígido; C = Energia Harmônica, Rotor Rígido e Rotor não Rígido; D = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido e Rotor não Rígido; E = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido, Rotor não Rígido e Forças de Coriolis; F = Energia Harmônica, Rotor Rígido e Forças de Coriolis; G = Energia Harmônica, Anarmônica, Rotor Rígido e Forças de Coriolis; H = Energia Harmônica, Rotor Rígido, Rotor não Rígido e Forças de Coriolis. Na figura leia-se: 1B_2 como $^1\Pi_u$ e 3A_1 como $^3\Sigma_u$.

Estes resultados indicam claramente a presença de moléculas de água nas manchas solares com estados eletrônicos diferentes do fundamental. Tanto o estado $^1\Pi_u$ como o $^3\Sigma_u$ são identificados em regiões do espectro das manchas solares, o que indica a existência de moléculas de água linear. Além disso, também é provável a ocorrência de outros estados tripletos, como o 3A_2 e 3B_2 . É possível que a presença de moléculas paramagnéticas tenha influência no campo magnético nas manchas solares (o apêndice 3 discute o paramagnetismo da água). O Sol possui um campo magnético entre 1500~3000 G, sendo que nas manchas varia de 2000-3000 G, podendo atingir 4000-5000 G na umbra^{14,16}. Esse aumento do campo magnético nas manchas solares pode ser atribuído à presença de moléculas paramagnéticas, com seus momentos de dipolo magnéticos se somando ao campo magnético “natural” do Sol.

Uma outra consequência da presença de moléculas de água em estados excitados é o enfraquecimento das forças intermoleculares. Dunning¹²⁸ desenvolveu uma série de correlações consistentes de base Gaussianas que podem ser utilizadas para estudos sistemáticos. Para os estados excitados $^3\Sigma_u$, (2) 3A_1 , 1A_2 , 3A_2 , 1B_1 , $^1\Pi_u$ e 3B_1 , realizamos cálculos com DFT/B3LYP/¹²⁹, obtendo suas geometrias e momentos de dipolo elétrico e magnético (Tabela 26). O conjunto de base Aug-cc-pVTZ foi usado para todos os átomos no cálculo^{130–132}. Este conjunto de base provou ser apropriado para descrever os átomos na água no estado fundamental e excitado aqui estudados.

Tabela 26. Cálculos de estados eletrônicos otimizados da água.

Estado	ΔE (eV)	E_{De} (eV)	Ângulo	d _{OH}	DipoloElétrico	DipoloMagnético
1A_1	0	5.12	105.1	0.96	1.84	-
1A_2	0.16	5.29	109.1	1.02	1.81	-
1B_1	0.25	5.38	105.7	1.04	1.86	-
$^1\Pi_u$	1.46	6.58	180.0	0.99	0	-
3B_1	6.41	11.99	145.3	1.17	0.25	0.016
$^3\Sigma_u$	6.42	11.54	180.0	1.19	0	0.019
3A_2	6.62	11.72	96.1	1.20	0.36	0.094
(2) 3A_1	6.74	11.99	109.7	0.98	0.86	0.015

^aB3LYP/aug-cc-pVTZ; ^bTD-B3LYP/aug-cc-pVTZ; E_{De} = Energia de dissociação em elétron-volt.

De fato, nossos cálculos¹²⁹ mostram que enquanto o momento de dipolo do estado 1A_1 é 1.84D, os estados $^1\Pi_u$, $^3\Sigma_u$, 1A_2 e 3B_1 têm valores menores (nulo, nulo, 1.81D e 0.25D, respectivamente). Neste sentido, a interação dipolo-dipolo fica diminuída, favorecendo uma maior difusibilidade do plasma na zona de convecção solar, em concordância com trabalhos recentes de magnetohidrodinâmica¹⁰. É possível

ainda verificar o aumento do comprimento da ligação nos estados eletronicamente excitados, o que evidencia o enfraquecimento da ligação. As mudanças de dipolo são suficientemente significativas para levantar a possibilidade de influência nas forças intermoleculares da água nas manchas solares.

A população dos estados à temperatura T, pode ser dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_i}{n} = \frac{1}{\sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{kT}}}$$

onde T é a temperatura, n_i é o número de moléculas no estado excitado i e n é o número total de moléculas, E_i é a energia do estado excitado i, E_j representa a energia dos outros estados e k é a constante de Boltzmann ($k = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Esta equação pode ser aplicada na faixa de temperatura média das manchas, admitindo-se a possibilidade de existência de moléculas de água desde a penumbra até umbra (2000 K a 3800 K, respectivamente). Para essa faixa, temos

$$\frac{n_i}{n} = \frac{1}{\sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{2.76129704 \times 10^{-20}}}}; \frac{n_i}{n} = \frac{1}{\sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{5.246464376 \times 10^{-20}}}}$$

Podemos também estimar o tempo de vida destes estados em relação ao estado eletrônico 1A_1 :

$$t = \frac{n_i}{n} \ln \sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{kT}} = \ln \left(\sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{kT}} \right)^{1/R} = \ln \left(\frac{n}{n_i} \right)^{n/n_i}$$

na faixa (2000 K a 3800 K) temos, respectivamente

$$t = \ln \left(\sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{2.76129704 \times 10^{-20}}} \right)^{2.76129704 \times 10^{-20}}; t = \ln \left(\sum_{j=0}^z e^{\frac{(E_i-E_j)}{5.246464376 \times 10^{-20}}} \right)^{5.246464376 \times 10^{-20}}$$

A partir da equação de dissociação da molécula de água, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}$. Representamos a primeira dissociação da água como:

$$E_D = E_H + E_{OH} - E_{H_2O}$$

Assim podemos calcular a energia de dissociação para os estados eletrônicos considerados. Entretanto, cálculos preliminares indicam que mesmo a temperaturas elevadas e com baixas ou altas pressões (em relação à na Terra, 1 atm), não são significativas as quebras de ligação devido a estas condições. Isto indica a existência de moléculas que podem ser identificadas nas manchas.

A Tabela 27 apresenta os resultados da população dos estados eletrônicos da molécula de água e o tempo de vida, considerando o intervalo médio da temperatura nas manchas solares (2000 K a 3800 K).

Tabela 27. Cálculos da população e tempo de vida de moléculas de água nas manchas solares

Estado	ΔE (eV)	População (%) 2000 K	População (%) 3800 K	Tempo de Vida(s) 2000 K	Tempo de Vida(s) 3300 K
1A_1	0	61.36%	47.82%	-	-
1A_2	0.16	24.25%	29.34%	5.843	4.180
1B_1	0.25	14.38%	22.29%	13.481	6.735
$^1\Pi_u$	1.46	0.01%	0.55%	-	-
3B_1	6.41	0.00%	0.00%	-	-
$^3\Sigma_u$	6.42	0.00%	0.00%	-	-
3A_2	6.62	0.00%	0.00%	-	-
(2) 3A_1	6.74	0.00%	0.00%	-	-

Os resultados indicam ser factível que nas manchas solares existem moléculas em estados eletrônicos excitados. Porém, ainda é preciso maiores estudos para conciliar com o fato de haver ou não água em outras partes do Sol.

Em resumo, podemos afirmar que moléculas de água no estado tripleto (como os quatro estados mostrados na Tabela 26 e 27) poderiam explicar o aumento do campo magnético nas manchas solares. Além disso, a presença de estados excitados da água com diferentes geometrias daquela do estado fundamental e, portanto, com diferentes momentos de dipolo e forças intermoleculares, deverão influir na estabilidade e dinâmica das manchas solares. Assim, essas e outras possíveis consequências da presença de moléculas excitadas nas manchas solares indicam que uma investigação mais detalhada do espectro de absorção observado poderá revelar outros aspectos para uma melhor compreensão acerca da composição, propriedades e comportamento do Sol.

4 - CONCLUSÕES

Em nossos estudos analisamos um vasto campo de dados experimentais para a molécula de água que nos auxiliaram na elucidação do espectro IV das manchas solares. Várias linhas do espectro já haviam sido atribuídas a transições rotovibracionais, mas foi possível encontrar novas bandas que correspondem a transições da água no estado eletrônico fundamental e também outras que podem ser derivadas de transições rotovibracionais de moléculas de água no estado excitado. A partir do banco de dados experimentais⁸⁰ conseguimos identificar 67 linhas do espectro rotovibracional da água cujas bandas não tinham descrição na literatura. Além disso, encontramos 326 novos conjuntos de números quânticos relativos a bandas anteriormente classificadas.

Também encontramos estados eletrônicos excitados da água nas manchas solares. Os estados $^1\Pi_u$ e $^3\Sigma_u$ com geometria linear, aparecem claramente no espectro rotovibracional. Ao final, esses estados apresentaram um total de 100 bandas com 919 transições, considerando todas os cálculos de energias rotovibracionais realizados. A partir desta identificação, consideramos a possibilidade de ocorrência de outros estados eletrônicos excitados e sua influência no campo magnético e na dinâmica das manchas solares. Acreditamos que o aumento do campo magnético nas manchas solares pode ser atribuído à presença de moléculas paramagnéticas, com seus momentos de dipolo magnéticos se somando ao campo magnético “natural” do Sol. Nesse sentido, podemos compreender o magnetismo solar, associando a lei de Brackt (sobre a existência da relação entre o momento elétrico e momento magnético) aos dados encontrados nessa pesquisa.

Estudos astronômicos com alta resolução, como aqueles realizados em manchas solares^{45,55,56,124}, ou mesmo estudos de laboratório a temperaturas semelhantes^{125,133,134}, podem resolver transições individuais e exigem modelos com precisão espectroscópica para a sua interpretação⁶⁸. Nesse sentido, nossa Tese evidência novas interpretações para espectro da água contribuindo para tais estudos.

De um modo geral, podemos dizer que nossos estudos podem contribuir para uma melhor compreensão do comportamento das manchas solares e de seu ciclo, do seu impacto no clima, em sistemas de GPS, na comunicação de rádio HF, em satélites, entre outros, além de possibilitar a análise dos espectros nas manchas solares para a identificação de outras moléculas em ambientes interestelares.

TRABALHOS FUTUROS

Em continuação a esse trabalho, abre-se a perspectiva de investigar estados de rotação e vibração para outros estados eletrônicos excitados. Também evidencia a necessidade de realizar cálculos de Química Quântica que levem em conta efeitos relativísticos, de campo magnético, da temperatura e da pressão. Considerando a variação crescente de temperatura da superfície do Sol e o aumento de seu raio, acreditamos que essas alterações ao longo do tempo contribuíram para a formação de moléculas no Sol, sendo assim possível investigar o comportamento das manchas solares e seus efeitos. Outras moléculas no Sol (Seção 1.1.2) podem ser consideradas, em particular as que permitem o uso de modelos analíticos, como o caso do rotor linear, para o cálculo das linhas do espectro rotovibracional. Além disso, é preciso compreender mais profundamente a razão da diminuição da temperatura e o consequente aumento do campo magnético nas manchas solares, se são provocados pela presença da água e de outras moléculas. A partir da função de partição da molécula de água, seria possível calcular propriedades tais como energia de Gibbs, energia interna, entropia, pressão, entalpia, capacidade calorífica, a fim de melhor compreender a dinâmica das manchas solares. Enfim, o presente trabalho aponta para vários desafios, o que nos estimula a aprofundar nossos estudos nesta área.

REFERÊNCIAS

- (1) Pochoda, P.; Schwarzschild, M. *Astrophys. J.***1964**, 139, 587.
- (2) Wenzel, R. Sunspot umbra atmospheres, 2011.
- (3) Usoskin, I. G.; Mursula, K.; Kovaltsov, G. A. *Sol. Phys.***2003**, 218 (1/2), 295–305.
- (4) Lozitska, N. I.; Lozitsky, V. G.; Andryeyeva, O. A.; Akhtemov, Z. S.; Malashchuk, V. M.; Perebeynos, V. A.; Stepanyan, N. N.; Shtertser, N. I. *Adv. Sp. Res.***2015**, 55 (3), 897–907.
- (5) Anusha, L. S.; Solanki, S. K.; Hirzberger, J.; Feller, A. *Astron. Astrophys.***2016**, 1–23.
- (6) Horvath, J. E. *O ABCD da astronomia e astrofísica*, 2nd ed.; Livraria da Física: São Paulo, 2008.
- (7) Cameron, R. H.; Dikpati, M.; Brandenburg, A. *Space Sci. Rev.***2016**.
- (8) Nelson, O. R.; De Medeiros, J. R. *Rev. Bras. Ensino Física***2012**, 34 (4), 4601.
- (9) Chapman, S. *Astrophys. J.***1954**, 120, 151.
- (10) Hotta, H.; Rempel, M.; Yokoyama, T. *Science (80-.)***2016**, 351 (6280), 1427–1430.
- (11) Parker, E. N. *Astrophys. J.***1955**, 122, 293.
- (12) Tobias, S. M.; Cattaneo, F. *Nature***2013**, 497 (7450), 463–465.
- (13) Cattaneo, F.; Tobias, S. M. *Astrophys. J.***2014**, 789 (1), 70.
- (14) Solanki, S. K. *Astron. Astrophys. Rev.***2003**, 11 (2–3), 153–286.
- (15) Tlatov, A. G.; Tlatova, K. A.; Vasil'eva, V. V.; Pevtsov, A. A.; Mursula, K. *Adv. Sp. Res.***2015**, 55 (3), 835–842.
- (16) Lozitsky, V. G. *Adv. Sp. Res.***2016**, 57 (1), 398–407.
- (17) Penn, M. J.; Livingston, W. *Proc. Int. Astron. Union***2010**, 6 (S273), 126–133.
- (18) Norton, A. A.; Jones, E. H.; Liu, Y. *J. Phys. Conf. Ser.***2013**, 440, 12038.
- (19) Lozitska, N. I. *Kosm. Nauk. Teknol.***2010**, 6 (4), 30–36.
- (20) Bray, R. J.; Loughhead, R. E. *Sunspot*; Chapman & Hall: London, 1964.
- (21) GNEVISHEV, M. N. *Pulkovo Obs. Circ.***1938**, No. 24, 37.
- (22) M., W. *Ergebnisse und Probleme der Sonnenforschung*, 2. Aufl., Akad.; Verlag: Leipzig, 1955.
- (23) Petrovay, K.; van Driel-Gesztelyi, L. *Sol. Phys.***1997**, 176 (2), 249–266.
- (24) Schwabe, H. *Astron. Nachrichten***1844**, 21 (15), 234–235.
- (25) Buchen, L. *Nature***2010**, 463 (7280), 414–414.
- (26) Ng, K. K. *Sci. Rep.***2016**, 6, 21028.
- (27) Norton, A. A.; Jones, E. H.; Liu, Y. *J. Phys. Conf. Ser.***2013**, 440, 12038.
- (28) Janssen, P. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*; Paris, 1868.
- (29) Sinha, K. In *Astronomical Society of Australia*; 1991; Vol. 9, p 32.
- (30) Wöhl, H. *Sol. Phys.***1971**, 16, 362–372.
- (31) Aller, L. H. *The abundance of the Elements*; Interscience-Wiley: New York, 1961.
- (32) Herzberg, G. *J. Opt. Soc. Am.***1965**, 55 (3), 229–238.
- (33) Karthikeyan, B.; Bagare, S. P.; Rajamanickam, N.; Raja, V. *Astropart. Phys.***2009**, 31 (1), 6–12.
- (34) Sriramachandran, P.; Bagare, S. P.; Rajamanickam, N.; Balachandrakumar, K. *Sol. Phys.***2008**, 252 (2), 267–281.

- (35) Bagare, S. P.; Kumar, K. B.; Rajamanickam, N. *Sol. Phys.***2006**, 234 (1), 1–20.
- (36) Pande, M. C.; Gaur, V. P. *Nature***1975**, 253 (5487), 104–104.
- (37) Wallace, L.; Hinkle, K. *Astrophys. J.***2001**, 559 (1), 424–427.
- (38) Gaur, V. P.; Pande, M. C.; Tripathi, B. M. *Bull. Astron. Inst. Czechoslov.***1973**, 24 (3), 138.
- (39) Kleinmann, S. G.; Hall, D. N. B. *Astrophys. J. Suppl. Ser.***1986**, 62, 501–517.
- (40) Wang, T.; Bowie, J. H. *Org. Biomol. Chem.***2012**, 10 (3), 652–662.
- (41) Shu, F. H. *The Physical Universe: An Introduction to astronomy*; Universtity Science Books, 1982.
- (42) Maciel, W. J. *Rev. USP***2004**, 62, 67–73.
- (43) Asplund, M.; Grevesse, N.; Sauval, A. J.; Scott, P. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.***2009**, 47 (1), 481–522.
- (44) Lodders, K. In *Principles and Perspectives in Cosmochemistry*; Goswami, A., Reddy, B. E., Eds.; Astrophysics and Space Science Proceedings; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 379–417.
- (45) Wallace, L.; Bernath, P.; Livingston, W.; Hinkle, K.; Busler, J.; Guo, B.; Zhang, K. *Science (80-.)***1995**, 268 (5214), 1155–1158.
- (46) Jørgensen, J. K.; Favre, C.; Bisschop, S. E.; Bourke, T. L.; van Dishoeck, E. F.; Schmalzl, M. *Astrophys. J.***2012**, 757 (1), L4.
- (47) Meinert, C.; Myrgorodska, I.; de Marcellus, P.; Buhse, T.; Nahon, L.; Hoffmann, S. V.; DHendecourt, L. L. S.; Meierhenrich, U. J. *Science (80-.)***2016**, 352 (6282), 208–212.
- (48) Silva, J. B. P. da; Neto, B. B.; Ramos, M. N. *Quim. Nova***1997**, 20 (5), 546–550.
- (49) Wöhl, H. *Sol. Phys.***1969**, 9, 394–396.
- (50) Russell, H. N. *Astrophys. J.***1934**, 79, 317–342.
- (51) Kuiper, G. P. *Commun. Lunar Planet. Lab.***1963**, 1, 179–188.
- (52) Cheung, A. C.; Rank, D. M.; Townes, C. H.; Thornton, D. D.; Welch, W. J. *Nature***1969**, 221 (5181), 626–628.
- (53) Nozette, S.; Lichtenberg, C. L.; Spudis, P.; Bonner, R.; Ort, W.; Malaret, E.; Robinson, M.; Shoemaker, E. M. *Science (80-.)***1996**, 274 (5292), 1495–1498.
- (54) Oka, T. *Science (80-.)***1997**, 277 (5324), 328–329.
- (55) Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Viti, S.; Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Wallace, L. *Science (80-.)***1997**, 277 (5324), 346–348.
- (56) Tennyson, J.; Polyansky, O. L. *Contemp. Phys.***1998**, 39 (4), 283–294.
- (57) Tsuji, T. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.***1986**, 24 (1), 89–125.
- (58) Wilson, E. *Chem. Eng. News***1995**, 73 (22), 9.
- (59) Bernath, P. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.***2002**, 4 (9), 1501–1509.
- (60) Partridge, H.; Schwenke, D. D. W. *J. Chem. Phys.***1997**, 106 (11), 4618.
- (61) Zobov, N.; Polyansky, O.; Le Sueur, C.; Tennyson, J. *Chem. Phys. Lett.***1996**, 260 (September), 381–387.
- (62) Kisiel, Z. In *Spectroscopy from Space*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2001; pp 91–106.
- (63) King, G. W. *J. Chem. Phys.***1947**, 15 (1947), 820–830.
- (64) Gora, E. K. *J. Mol. Spectrosc.***1965**, 16 (2), 378–405.
- (65) Marstokk, K.-M.; Møllendal, H. *J. Mol. Struct.***1969**, 4 (5–6), 470–472.
- (66) King, G. W.; Hainer, R. M.; Cross, P. C. *J. Chem. Phys.***1943**, 11 (1), 27–42.
- (67) J. K. G. Watson. *Vibrational Spectra and Structure*, Vol 6.; J. Durig, Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1977.
- (68) Tennyson, J. *Phys. Scr.***2006**, 73 (1), C53–C56.
- (69) Wallace, L.; Livingston, W.; Bernath, P. F. *Natl. Sol. Obs. Tech. Rep.* 1994-

011994.

- (70) Emsley, J. *Molecules at an exhibition: portraits of materials in everyday life*; Oxford University Press: Oxford, 1999.
- (71) Gillan, M. J.; Alfè, D.; Michaelides, A. *J. Chem. Phys.***2016**, *144* (13), 130901.
- (72) Császár, A. G.; Mátyus, E.; Szidarovszky, T.; Lodi, L.; Zobov, N. F.; Shirin, S. V.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.***2010**, *111* (9), 1043–1064.
- (73) Coulson, C. A.; Eisenberg, D. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.***1966**, *291* (1427), 445–453.
- (74) Silvestrelli, P.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.***1999**, *82* (16), 3308–3311.
- (75) Badyal, Y. S.; Sabounji, M. L.; Price, D. L.; Shastri, S. D.; Haeffner, D. R.; Soper, A. K. *J. Chem. Phys.***2000**, *112* (21), 9206–9208.
- (76) Bernal, J. D.; Fowler, R. H. *J. Chem. Phys.***1933**, *1* (8), 515.
- (77) Polyansky, O. L.; Császár, A. G.; Shirin, S. V.; Zobov, N. F.; Barletta, P.; Tennyson, J.; Schwenke, D. W.; Knowles, P. J. *Science* (80-.).**2003**, *299* (5606), 539–542.
- (78) Alcácer, L. *Introdução à química quântica computacional*; IST Press: Lisboa, 2007.
- (79) Harris, D. C.; Bertolucci, M. D. *Symmetry and spectroscopy: An introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*; Dover Publications: New York, 1978.
- (80) Tennyson, J.; Zobov, N. F.; Williamson, R.; Polyansky, O. L.; Bernath, P. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data***2001**, *30* (3), 735.
- (81) In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; IUPAC: Research Triangle Park, NC.
- (82) Miller, C. S.; Ellison, M. *J. Chem. Educ.***2015**, *92* (6), 1040–1043.
- (83) Chen, E.; Chang, T.-C. *J. Mol. Struct. THEOCHEM***1998**, *431* (1–2), 127–136.
- (84) Benedict, W. S.; Gailar, N.; Plyler, E. K. *J. Chem. Phys.***1956**, *24* (6), 1139.
- (85) Barker, E. F.; Sleator, W. W. *J. Chem. Phys.***1935**, *3* (11), 660.
- (86) Harmony, M. D.; Laurie, V. W.; Kuczkowski, R. L.; Schwendeman, R. H.; Ramsay, D. a.; Lovas, F. J.; Lafferty, W. J.; Maki, A. G. *J. Phys. Ref. Data***1979**, *8* (3), 619.
- (87) Atkins, P. W.; de Paula, J. *Físico-Química. Vol. 2*, 7th ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2004.
- (88) Custodio, R.; Politi, J. roberto dos S. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular1*; Morgon, N. H., Coutinho, K., Eds.; Livraria da Física: São Paulo, 2007; pp 355–381.
- (89) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*, 2nd ed.; Wiley, 2004.
- (90) Broell, D.; Kaul, C.; Kraemer, A. *Angew. Chemie ...***1999**, *38* (20), 2998–3014.
- (91) Kolesnikov, A. I.; Reiter, G. F.; Choudhury, N.; Prisk, T. R.; Mamontov, E.; Podlesnyak, A.; Ehlers, G.; Seel, A. G.; Wesolowski, D. J.; Anovitz, L. M. *Phys. Rev. Lett.***2016**, *116* (16), 167802.
- (92) Atkins, P. W.; de Paula, J.; Friedman, R. *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2009.
- (93) Trajmar, S.; Williams, W.; Kuppermann, A. *J. Chem. Phys.***1971**, *54* (5), 2274.
- (94) Cai, Z.-L.; Tozer, D. J.; Reimers, J. R. *J. Chem. Phys.***2000**, *113* (17), 7084–7096.
- (95) Hunt, W. J.; Goddard, W. A. *Chem. Phys. Lett.***1969**, *3* (6), 414–418.
- (96) Goddard, W. A.; Hunt, W. J. *Chem. Phys. Lett.***1974**, *24* (4), 464–471.
- (97) Winter, N. W.; Goddard, W. A.; Bobrowicz, F. W. *J. Chem. Phys.***1975**, *62* (11),

- 4325.
- (98) Hosteny, R. P.; Hinds, A. R.; Wahl, A. C.; Krauss, M. *Chem. Phys. Lett.***1973**, 23 (1), 9–12.
 - (99) Knoop, F. W. E.; Brongersma, H. H.; Oosterhoff, L. J. *Chem. Phys. Lett.***1972**, 13 (1), 20–23.
 - (100) Trajmar, S.; Williams, W.; Kuppermann, A. *J. Chem. Phys.***1973**, 58 (6), 2521.
 - (101) Páleníková, J.; Kraus, M.; Neogrady, P.; Kellö, V.; Urban, M. *Mol. Phys.***2008**, 106 (20), 2333–2344.
 - (102) Crispim, C. G.; De Oliveira, A. E. In *63^a Reunião Anual da SBPC, VIII Congresso de Pesquisa, Ensino e Extensão - Conpeex, VIII Seminário de Pós-graduação da UFG - Mestrado*; Goiânia, 2011; pp 1–5.
 - (103) Ralphs, K.; Serna, G.; Hargreaves, L. R.; Khakoo, M. a; Winstead, C.; McKoy, V. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.***2013**, 46 (12), 125201.
 - (104) Urban, M.; Sadlej, A. J. *Theor. Chim. Acta***1990**, 78, 189–201.
 - (105) Chipman, D. M. *J. Chem. Phys.***2005**, 122 (4), 44111.
 - (106) Rubio, M.; Serrano-Andrés, L.; Merchán, M. *J. Chem. Phys.***2008**, 128 (10), 104305.
 - (107) Kimura, R. K. Estudo auto-consistente sobre a química molecular em nebulosas planetárias, Universidade de São Paulo, 2011.
 - (108) Halonen, L. In *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 1998; pp 41–179.
 - (109) Herzberg, G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Van Nostrand Company, Inc.: New York, 1945.
 - (110) Staveland, L. *Sol. Phys.***1972**, 26, 90–93.
 - (111) Machado, D. F. S. Cálculo das Constantes Espectroscópicas e Energias Rovibracionais da Molécula de Cl₂ em seus Estados Eletrônicos Fundamental e Excitados, Universidade de Brasília, 2013.
 - (112) Barreto, R. C. Simulação de propriedades estruturais e eletrônicas de agregados, líquidos regulares e supercríticos, Universidade de São Paulo, 2010.
 - (113) Murrell, J. N.; Carter, S.; Farantos, S. C.; Huxley, P.; Varandas, A. J. C. *Molecular Potential Energy Functions*; John Wiley and Sons: New York, 1984.
 - (114) Wilson jr, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*; Dover Publications: New York, 1980.
 - (115) Rothman, L. S.; Gordon, I. E.; Barbe, A.; Benner, D. C.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Boudon, V.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Champion, J.; Chance, K.; Coudert, L. H.; Dana, V.; Devi, V. M.; Fally, S.; Flaud, J.; Gamache, R. R.; Goldman, A.; Jacquemart, D.; Kleiner, I.; Lacome, N.; Lafferty, W. J.; Mandin, J.; Massie, S. T.; Mikhailenko, S. N.; Miller, C. E.; Moazzen-ahmadi, N.; Naumenko, O. V.; Nikitin, A. V.; Orphal, J.; Perevalov, V. I.; Perrin, A.; Predoi-cross, A.; Rinsland, C. P.; Rotger, M.; Tashkun, S. A.; Tennyson, J.; Toth, R. A.; Vandaele, A. C.; Auwera, J. Vander. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.***2009**, 110, 533–572.
 - (116) Rothman, L. S.; Gordon, I. E.; Babikov, Y.; Barbe, A.; Chris Benner, D.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Bizzocchi, L.; Boudon, V.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Chance, K.; Cohen, E. A.; Coudert, L. H.; Devi, V. M.; Drouin, B. J.; Fayt, A.; Flaud, J. M.; Gamache, R. R.; Harrison, J. J.; Hartmann, J. M.; Hill, C.; Hodges, J. T.; Jacquemart, D.; Jolly, A.; Lamouroux, J.; Le Roy, R. J.; Li, G.; Long, D. A.; Lyulin, O. M.; Mackie, C. J.; Massie, S. T.; Mikhailenko, S.; Møller, H. S. P.; Naumenko, O. V.; Nikitin, A. V.; Orphal, J.; Perevalov, V.; Perrin, A.; Polovtseva, E. R.; Richard, C.; Smith, M. A. H.; Starikova, E.; Sung, K.; Tashkun, S.; Tennyson, J.; Toon, G. C.; Tyuterev, V. G.; Wagner, G. J.

- Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.***2013**, 130, 4–50.
- (117) Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Brown, L. R.; Campargue, A.; Császár, A. G.; Daumont, L.; Gamache, R. R.; Hodges, J. T.; Naumenko, O. V.; Polyansky, O. L.; Rothman, L. S.; Vandaele, A. C.; Zobov, N. F. *Pure Appl. Chem.***2014**, 86 (1), 71–83.
- (118) Morgon, N. H. *Quim. Nova***2013**, 36 (4), 593–599.
- (119) Duarte, H. A.; Rocha, W. R. In *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N. H., Coutinho, K., Eds.; Livraria da Física: São Paulo, 2007; pp 73–111.
- (120) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.***1993**, 98 (7), 5648.
- (121) Becke, A. D. *Phys. Rev. A***1988**, 38 (6), 3098–3100.
- (122) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.***1980**, 58 (8), 1200–1211.
- (123) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B***1988**, 37 (2), 785–789.
- (124) Wallace, L.; Livingston, W.; Hinkle, K.; Bernath, P. *Astrophys. J. Suppl. Ser.***1996**, 106, 165.
- (125) Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Viti, S.; Tennyson, J.; Bernath, P. F.; Wallace, L. *J. Mol. Spectrosc.***1997**, 186 (2), 422–447.
- (126) Császár, A. G.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.***1998**, 108 (23), 9751.
- (127) Valeev, E. F.; Allen, W. D.; Schaefer, H. F.; Császár, A. G. *J. Chem. Phys.***2001**, 114 (7), 2875.
- (128) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.***1989**, 90 (2), 1007.
- (129) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalman, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, G. A.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA 2003.
- (130) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.***1985**, 82 (1), 270.
- (131) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.***1985**, 82 (1), 284.
- (132) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.***1985**, 82 (1), 299.
- (133) Coheur, P.-F.; Bernath, P. F.; Carleer, M.; Colin, R.; Polyansky, O. L.; Zobov, N. F.; Shirin, S. V.; Barber, R. J.; Tennyson, J. *J. Chem. Phys.***2005**, 122 (7), 74307.
- (134) Zobov, N. F.; Polyansky, O. L.; Tennyson, J.; Shirin, S. V.; Nassar, R. a Y.; Hirao, T.; Imajo, T.; Bernath, P. F. *Astrophys. J.***2000**, 530 (chemi), 994–998.
- (135) Baibich, I. M.; Butler, I. S. *Quim. Nova***2012**, 35 (7), 1474–1476.

APÊNDICE 1

Espectros analisados das manchas solares nas regiões selecionadas.

Figura 11.

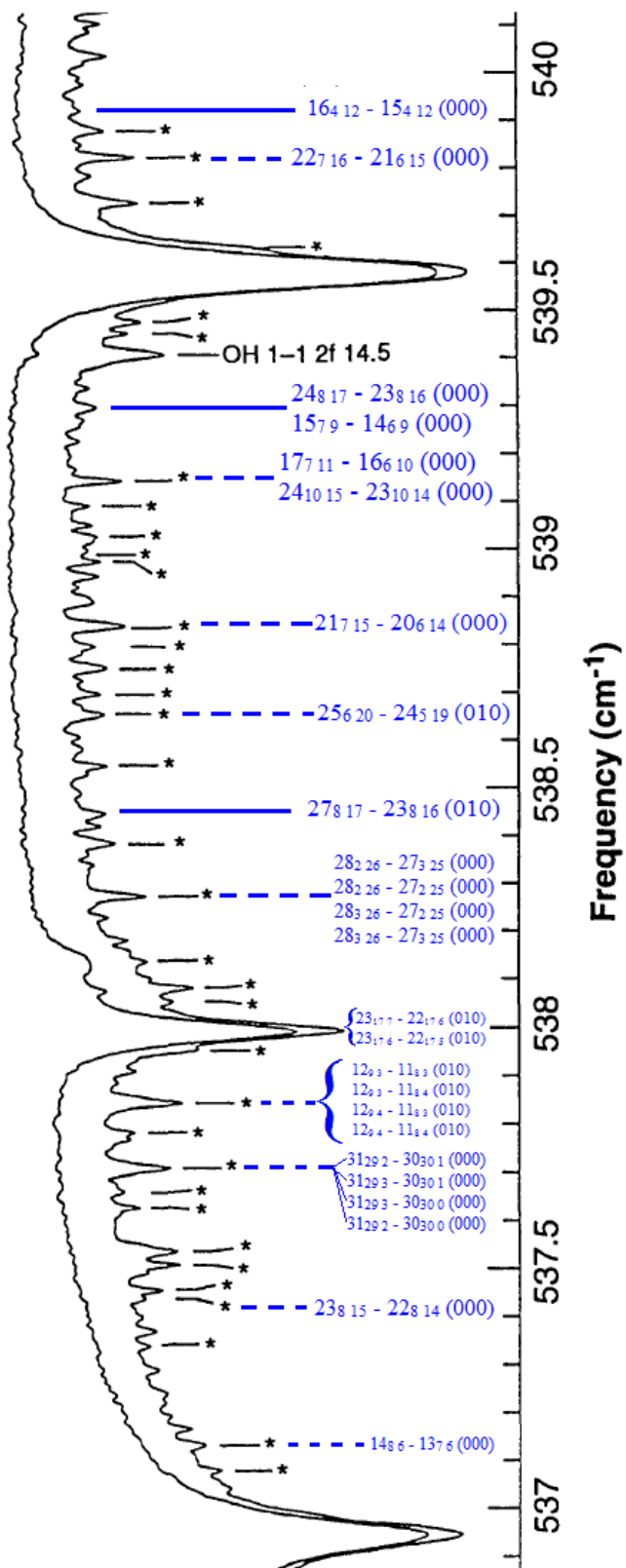


Figura 12.

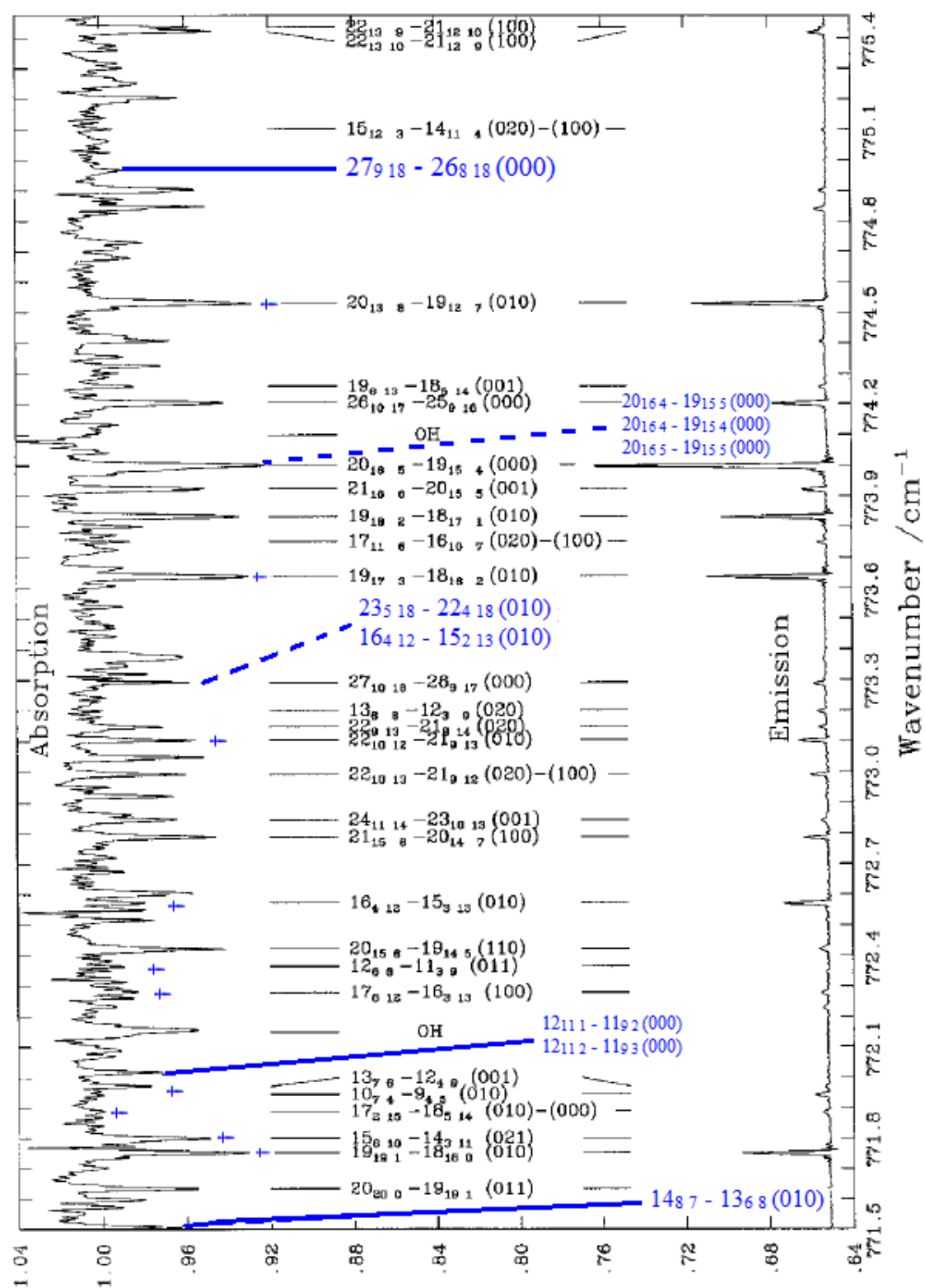


Figura 13.

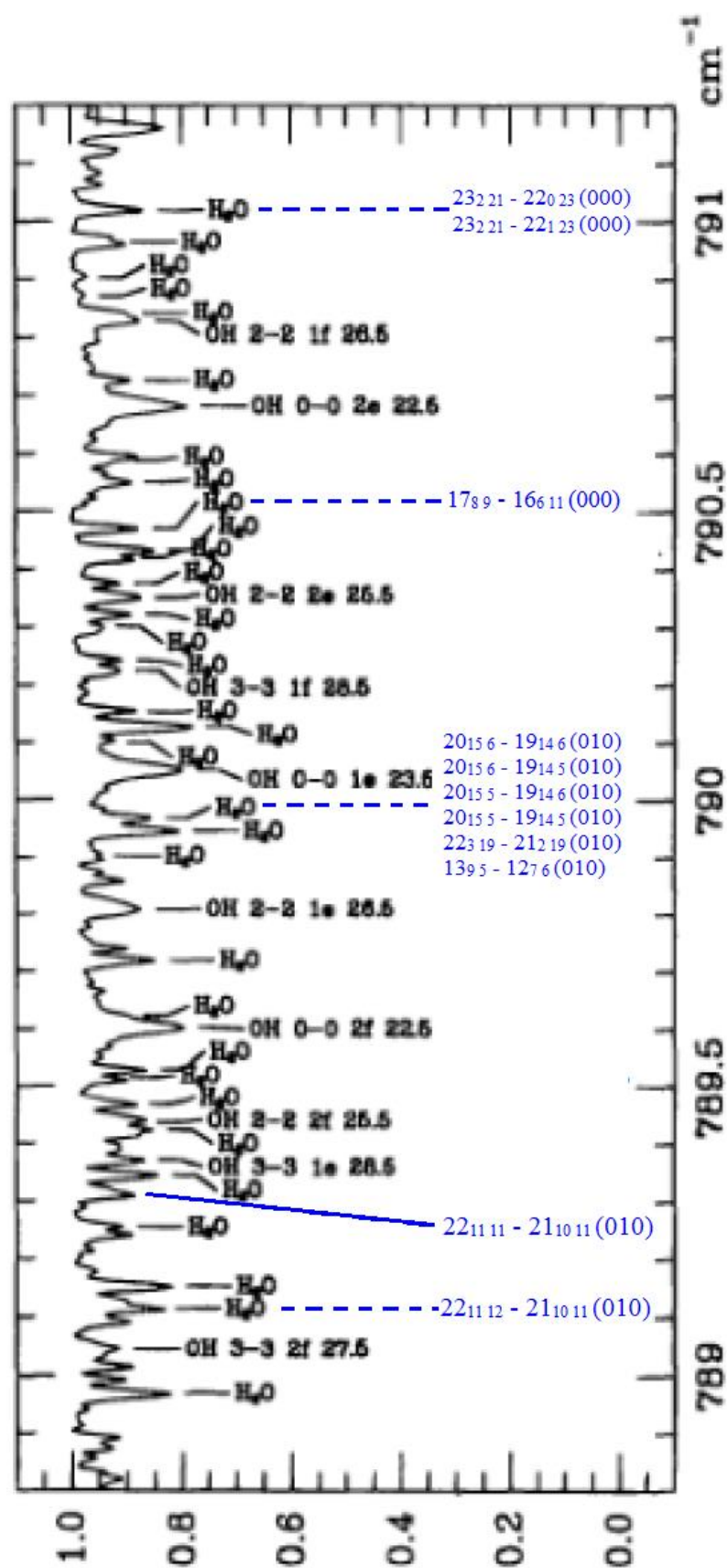


Figura 14.

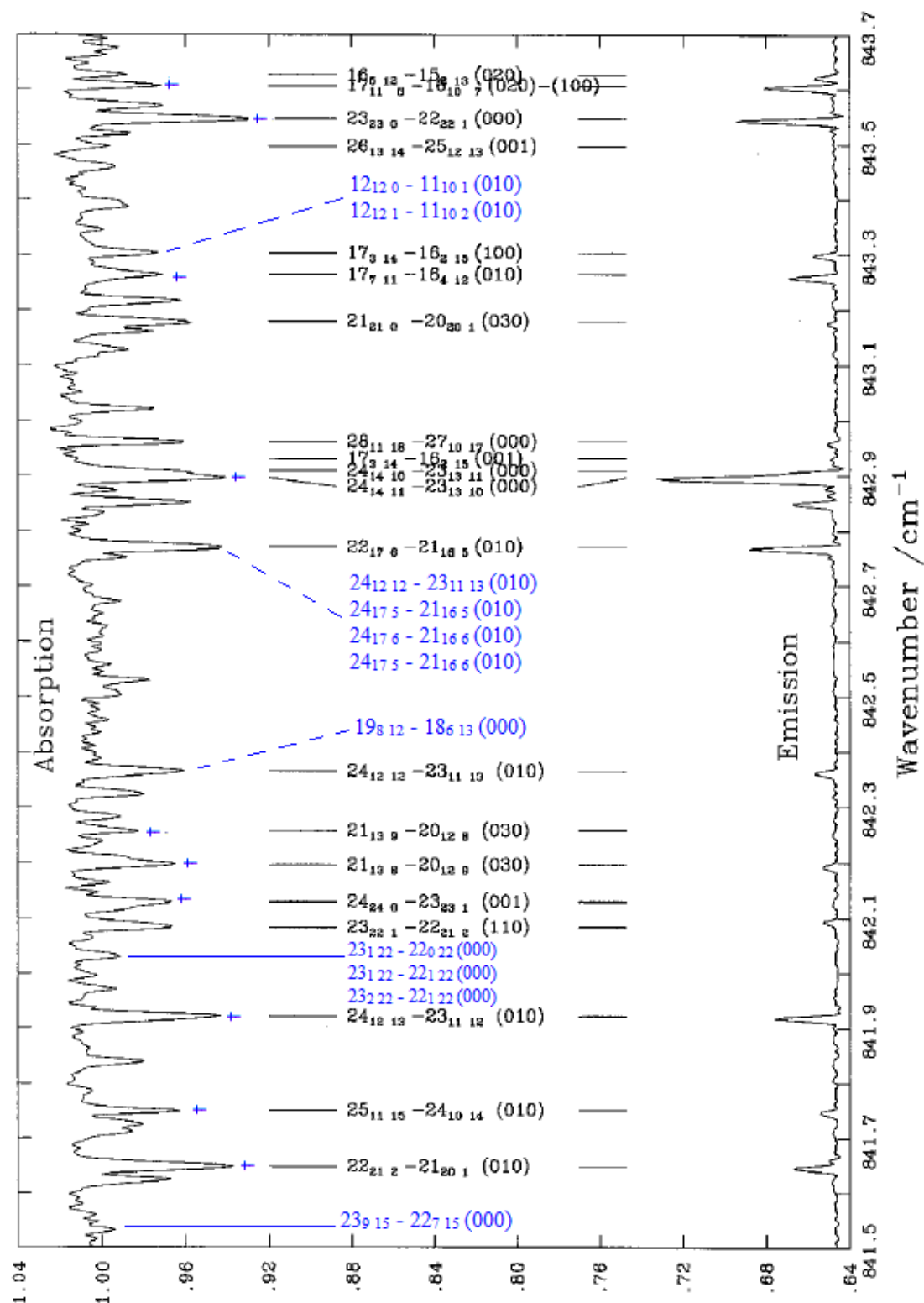


Figura 15.

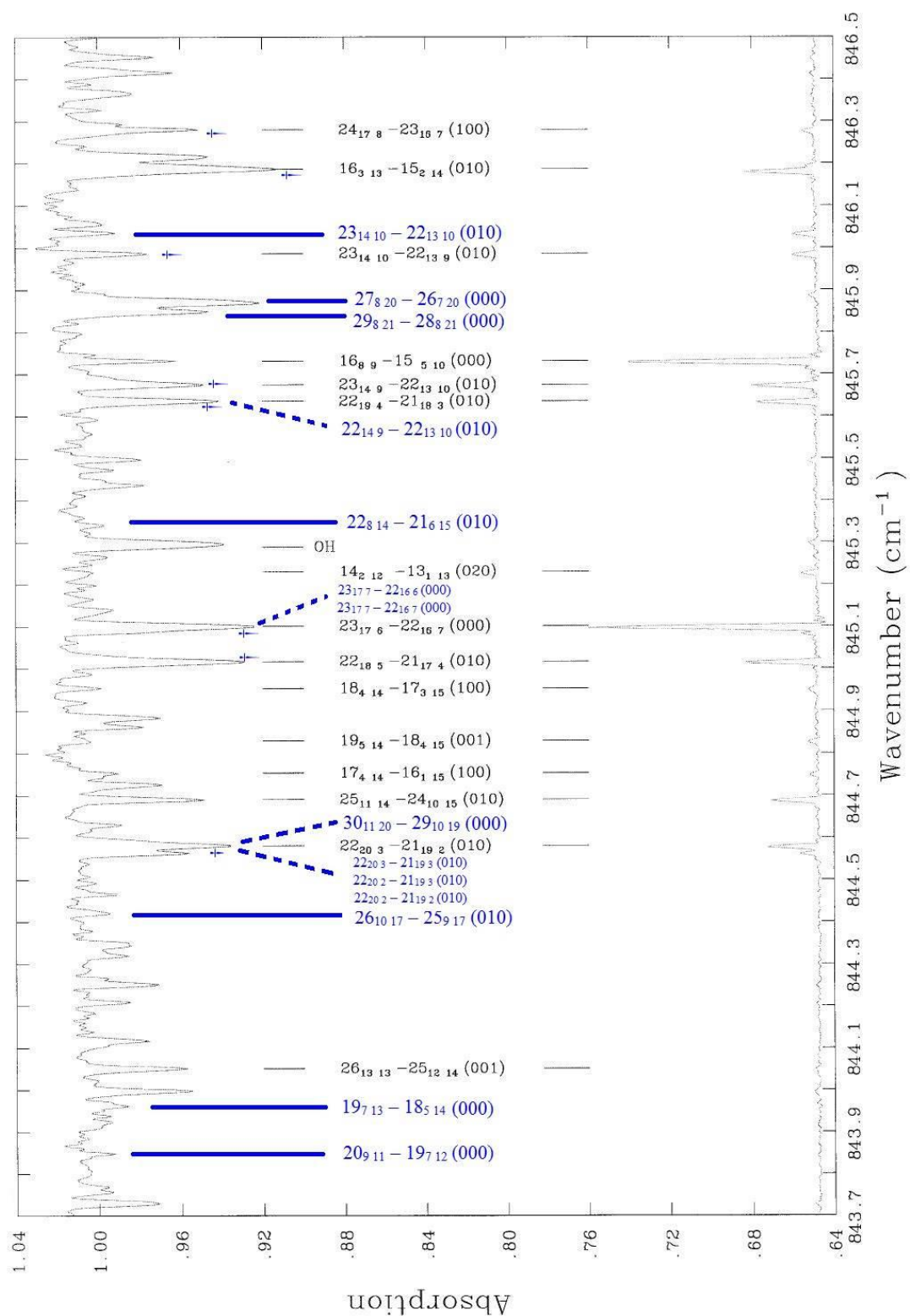


Figura 16.

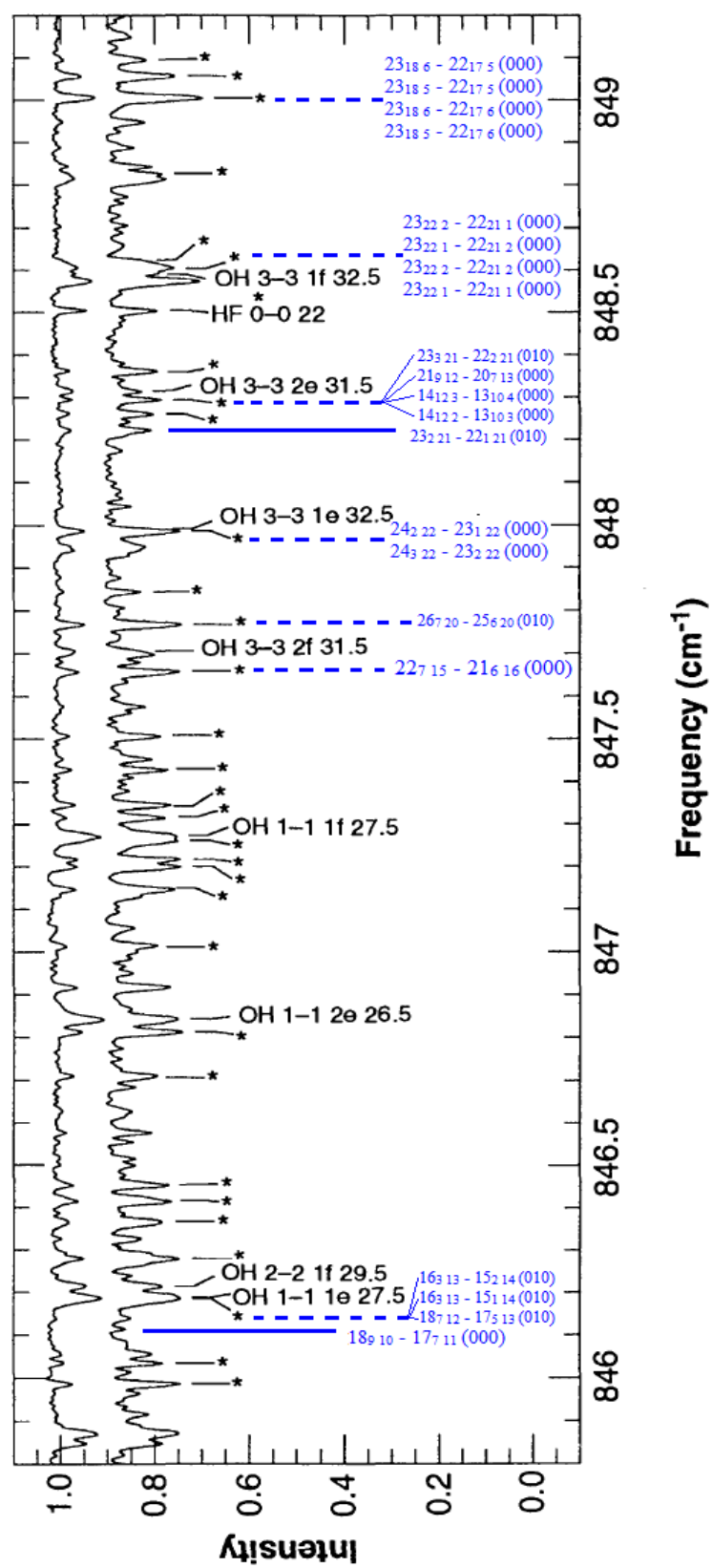


Figura 17.

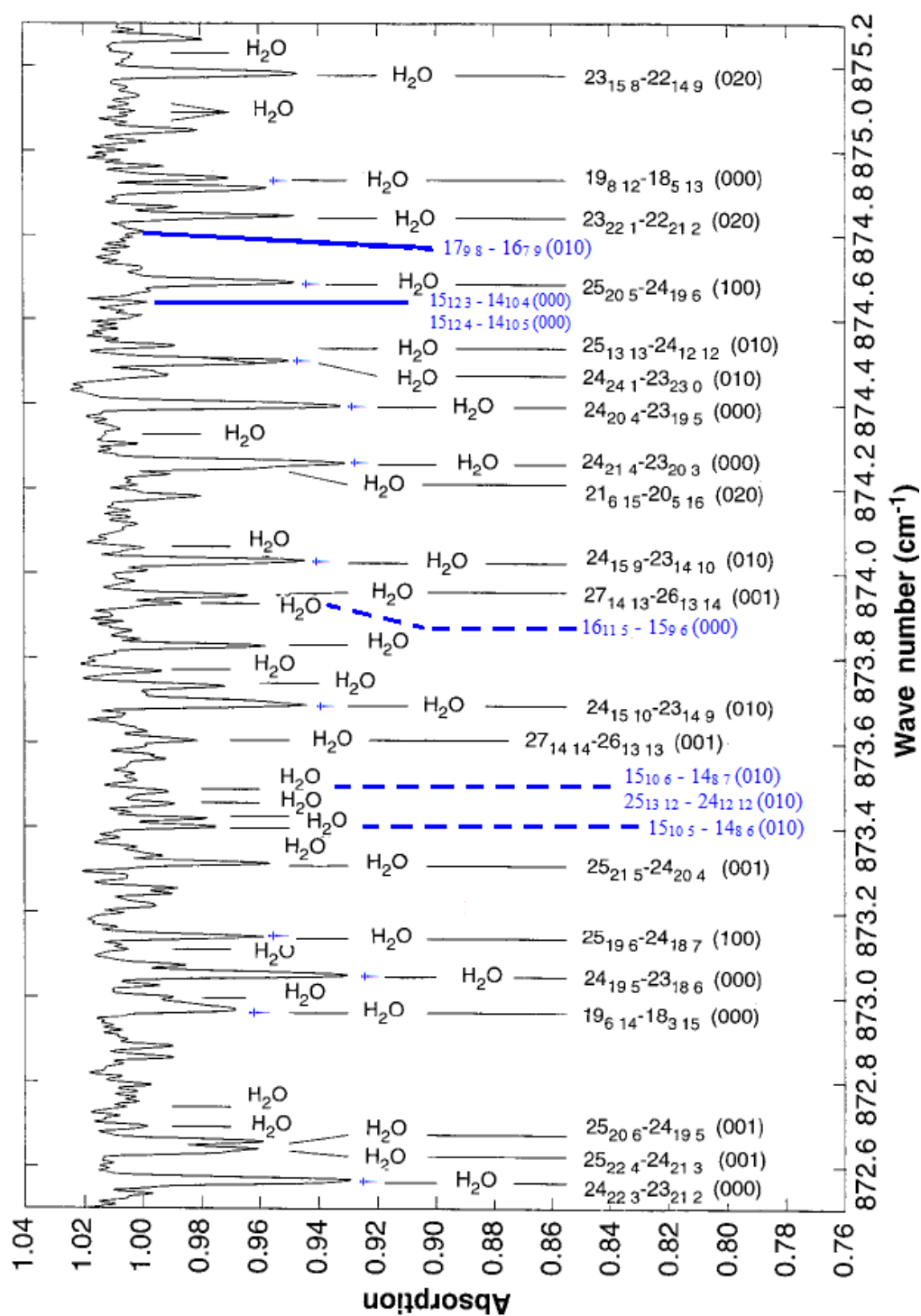
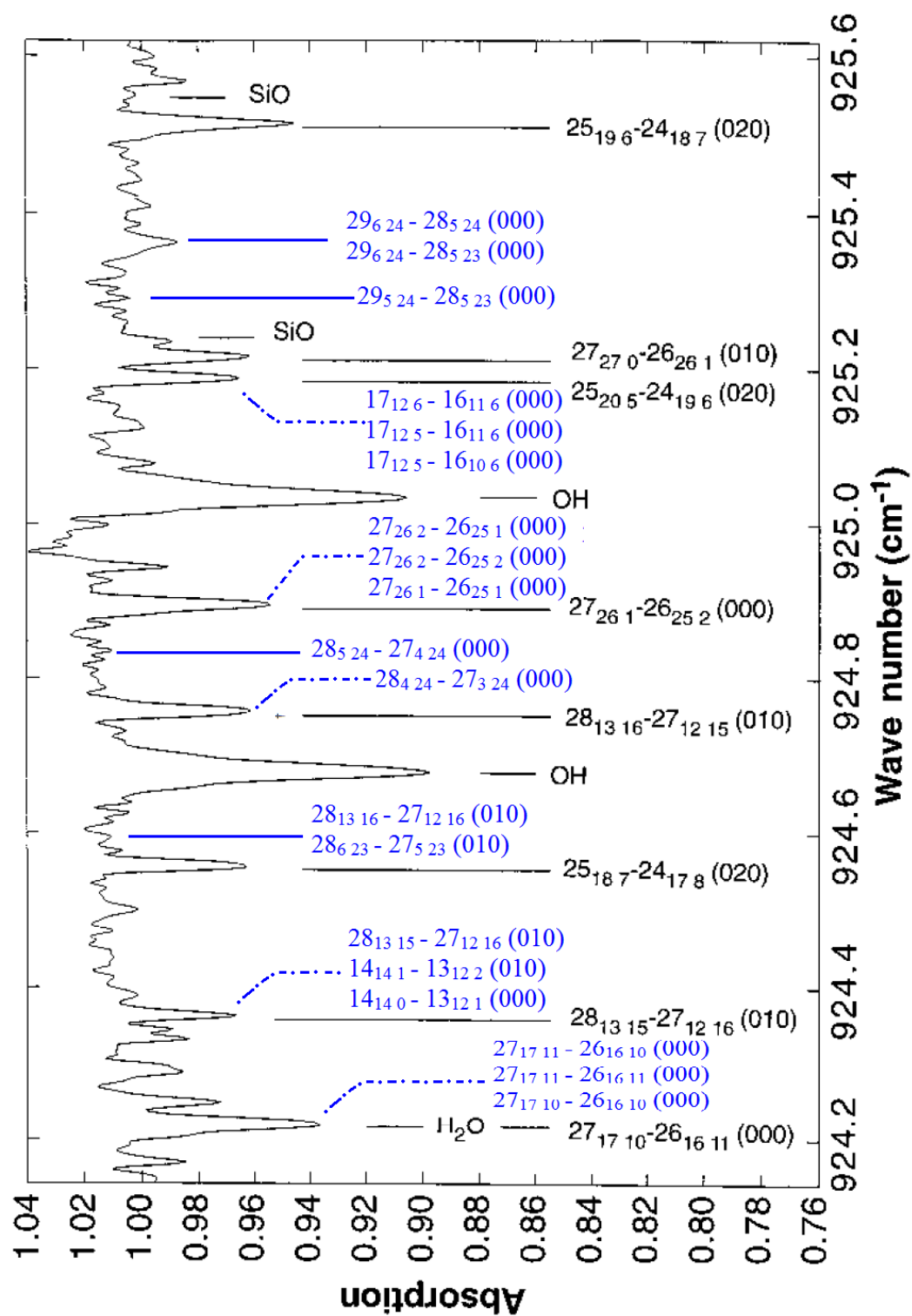


Figura 18.



APÊNDICE 2

Descrição de todas as transições rotovibracionais nos estados excitados $^1\Pi_u$ (Ângulo = 180° e $d_{OH} = 0.995 \text{ \AA}$) e $^3\Sigma_u$ (Ângulo = 180° e $d_{OH} = 1.19 \text{ \AA}$) para a molécula de água com geometria linear ($D_{\infty h}$) obtidas analiticamente, a partir de cálculos computacionais realizados nessa pesquisa e por Cai *et al.*⁹⁴.

Tabela A.2.1. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

n_{vib}				J		n_{vib}				J		1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	0	26	1	1	1	0	27	538.12		0.02	
0	0	1	0	31	1	0	0	0	32	540.59		0.09	
0	0	1	0	31	1	0	0	1	32	540.59		0.09	
0	0	1	1	31	1	0	1	0	32	540.59		0.09	
0	0	1	1	31	1	0	1	1	32	540.59		0.09	
0	0	0	0	30	0	1	0	0	31	772.69		0.09	
					1	0	0	0					
0	0	0	0	30	0	1	0	1	31	772.69		0.09	
					1	0	0	1					
0	0	0	1	30	0	1	1	0	31	772.69		0.09	
					1	0	1	0					
0	0	1	0	30	1	1	0	0	31	772.69		0.09	
1	1	0	0										
0	0	0	1	30	0	1	1	1	31	772.69		0.09	
					1	0	1	1					
0	0	1	0	30	1	1	0	1	31	772.69		0.09	
0	0	1	1	30	1	1	1	0	31	772.69		0.09	
1	1	0	0	30	1	1	0	1	31	772.69		0.09	
1	1	0	1	30	1	1	1	0	31	772.69		0.09	
0	0	1	1	30	1	1	1	1		772.69		0.09	
1	1	0	1										
0	0	0	1	40	1	1	1	0	41	774.63		0.03	
0	0	0	0	31	0	1	0	0	32	789.59		0.09	
					1	0	0	0					
0	0	0	1	31	0	1	0	1	32	789.59		0.09	
					0	1	0	1					
0	0	1	0	31	0	1	1	0	32	789.59		0.09	
					1	0	1	0					
0	1	0	0	31	1	1	0	0	32	789.59		0.09	
1	0	0	0										
0	0	1	1	31	0	1	1	1	32	789.59		0.09	
					1	0	1	1					
0	1	0	1	31	1	1	0	1	32	789.59		0.09	
1	0	0	1										
0	1	1	0	31	1	1	1	0	32	789.59		0.09	

1	0	1	0									
0	1	1	1	31	1	1	1	1	32	789.59		0.09
1	0	1	1									
0	0	0	1	41	1	1	1	0	42	791.52		0.02
0	0	0	1	44	1	1	1	0	45	842.20		0
0	1	0	0	49	1	0	0	0	50	844.67		0.07
0	1	0	1	49	1	0	0	1	50	844.67		0.07
0	1	1	0	49	1	0	1	0	50	844.67		0.07
0	1	1	1	49	1	0	1	1	50	844.67		0.07
0	0	0	1	59	0	1	1	0	60	846.6		0
					1	0	1	0				
0	1	0	1	59	1	1	1	0	60	846.6		0
1	0	0	1									
0	1	1	0	26	1	0	0	1	27	872.12		0.02
1	1	1	0	26	1	1	0	1	27	872.12		0.02
0	0	0	0	36	0	1	0	0	37	874.05		0.05
0	0	0	1	36	0	1	0	1	37	874.05		0.05
0	0	1	0	36	0	1	1	0	37	874.05		0.05
0	1	0	0	36	1	1	0	0	37	874.05		0.05
1	0	0	0									
0	0	1	1	36	0	1	1	1	37	874.05		0.05
0	1	0	1	36	1	1	0	1	37	874.05		0.05
1	0	0	1									
0	1	1	0	36	1	1	1	0	37	874.05		0.05
1	0	1	0									
0	1	1	1	36	1	1	1	1	37	874.05		0.05
1	0	1	1									
				36					37	874.05		0.05
				36					37	874.05		0.05
				36					37	874.05		0.05
0	0	0	1	46	1	1	1	0	47	875.99		0.09
0	0	0	0	39	0	1	0	0	40	924.73		0.03
					1	0	0	0				
0	0	0	1	39	0	1	0	1	40	924.73		0.03
					1	0	0	1				
0	0	1	0	39	0	1	1	0	40	924.73		0.03
					1	0	1	0				
0	1	0	0	39	1	1	0	0	40	924.73		0.03
1	0	0	0									
0	0	1	1	39	0	1	1	1	40	924.73		0.03
					1	0	1	1				
0	1	0	1	39	1	1	0	1	40	924.73		0.03
0	1	1	0	39	1	1	1	0	40	924.73		0.03
1	0	1	0									
1	0	0	1	39	1	1	0	1	40	924.73		0.03
0	1	1	1	39	1	1	1	1	40	924.73		0.03

1 0 1 1

Tabela A.2.2. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

n_{vib}				J	n_{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	1	80	0	1	1	0	81	789.65	0.05
				80	1	1	0	0	81		
0	1	0	1	80	1	1	1	0	81	789.65	0.05
1	0	0	1								
0	0	0	1	59	1	1	1	0	60	790.63	0.03
0	0	1	0	14	0	1	0	1	15	842.16	0.06
					1	0	0	1			
0	1	1	0	14	1	1	0	1	15	842.16	0.06
1	0	1	0								
0	0	0	1	85	0	1	1	0	86	848.0	0
					1	0	1	0			
0	1	0	1	85	1	1	1	0	86	848.0	0
1	0	0	1								
0	0	0	1	66	1	1	1	0	67	873.3	0
0	1	0	0	73	0	0	1	1	74	873.98	0.08
0	1	0	1	73	1	0	0	1	74	873.98	0.08
0	1	1	0	73	1	0	1	0	74	873.98	0.08
0	1	1	1	73	1	0	1	1	74	873.98	0.08
0	0	0	0	52	0	1	0	0	53	874.96	0.06
					1	0	0	0			
0	0	0	1	52	0	1	0	1	53	874.96	0.06
					1	0	0	1			
0	0	1	0	52	0	1	1	0	53	874.96	0.06
					1	0	1	0			
0	1	0	0	52	1	1	0	0	53	874.96	0.06
1	0	0	0								
0	0	1	1	52	0	1	1	1	53	874.96	0.06
					1	0	1	1			
0	1	0	1	52	1	1	0	1	53	874.96	0.06
0	1	1	0	52	1	1	1	0	53	874.96	0.06
1	0	1	0								
1	0	0	1	52	1	1	0	1	53	874.96	0.06
0	1	1	1	52	1	1	1	1	53	874.96	0.06
1	0	1	1								
0	0	1	0	21	0	1	0	1	22	924.83	0.03
					1	0	0	1			
0	1	1	0	21	1	1	0	1	22	924.83	0.03
1	0	1	0								

Tabela A.2.3. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

n_{vib}				J	n_{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	1	26	1	1	1	0	27	538.12	0.02
0	1	0	0	31	1	0	0	0	32	540.59	0.09
0	1	0	1	31	1	0	0	1	32	540.59	0.09
0	1	1	0	31	1	0	1	0	32	540.59	0.09
0	1	1	1	31	1	0	1	1	32	540.59	0.09
0	0	0	0	30	0	1	0	0	31	772.69	0.09
					1	0	0	0			
0	0	0	1	30	0	1	0	1	31	772.69	0.09
					1	0	0	1			
0	0	1	0	30	0	1	1	0	31	772.69	0.09
					1	0	1	0			
0	1	0	0	30	1	1	0	0	31	772.69	0.09
1	0	0	0								
0	0	1	1	30	0	1	1	1	31	772.69	0.09
					1	0	1	1			
0	1	0	1	30	1	1	0	1	31	772.69	0.09
0	1	1	0	30	1	1	1	0	31	772.69	0.09
1	0	0	1	30	1	1	0	1	31	772.69	0.09
1	0	1	0	30	1	1	1	0	31	772.69	0.09
0	1	1	1	30	1	1	1	1		772.69	0.09
1	0	1	1								
0	0	0	1	40	1	1	1	0	41	774.63	0.03
0	0	0	0	31	0	1	0	0	32	789.59	0.09
					1	0	0	0			
0	0	0	1	31	0	1	0	1	32	789.59	0.09
					1	0	0	1			
0	0	1	0	31	0	1	1	0	32	789.59	0.09
					1	1	0	0			
0	1	0	0	31	1	1	0	1	32	789.59	0.09
1	0	0	0	31	1	1	0	0	32	789.59	0.09
0	0	1	1	31	0	1	1	1	32	789.59	0.09
					1	0	1	1			
0	1	0	1	31	1	1	0	1	32	789.59	0.09
1	0	0	1								
0	1	1	0	31	1	1	1	0	32	789.59	0.09
1	0	1	0								
0	1	1	1	31	1	1	1	1	32	789.59	0.09
1	0	1	1								
0	0	0	1	41	1	1	1	0	42	791.52	0.02
0	0	0	1	44	1	1	1	0	45	842.21	0.01
0	1	0	0	49	1	0	0	0	50	844.67	0.07
0	1	0	1	49	1	0	0	1	50	844.67	0.07
0	1	1	0	49	1	0	1	0	50	844.67	0.07

0	1	1	1	49	1	0	1	1	50	844.67	0.07
0	0	0	1	59	0	1	1	0	60	846.59	0.09
					1	0	1	0			
0	1	0	1	59	1	1	1	0	60	846.59	0.09
1	0	0	1								
0	1	1	0	26	1	0	0	1	27	872.12	0.02
1	1	1	0	26	1	1	0	1	27	872.12	0.02
0	0	0	0	36	0	1	0	0	37	874.05	0.05
					1	0	0	0			
0	0	0	1	36	0	1	0	1	37	874.05	0.05
					1	0	0	1			
0	0	1	0	36	0	1	1	0	37	874.05	0.05
					1	0	1	0			
0	1	0	0	36	1	1	0	0	37	874.05	0.05
1	0	0	0								
0	0	1	1	36	0	1	1	1	37	874.05	0.05
					1	0	1	1			
0	1	0	1	36	1	1	0	1	37	874.05	0.05
1	0	0	1								
0	1	1	0	36	1	1	1	0	37	874.05	0.05
1	0	1	0								
0	1	1	1	36	1	1	1	1	37	874.05	0.05
1	0	1	1								
0	0	0	1	46	1	1	1	0	47	875.99	0.09
0	0	0	0	39	0	1	0	0	40	924.74	0.03
					1	0	0	0			
0	0	0	1	39	0	1	0	1	40	924.74	0.03
					1	0	0	1			
0	0	1	0	39	0	1	1	0	40	924.74	0.03
					1	0	1	0			
0	1	0	0	39	1	1	0	0	40	924.74	0.03
1	0	0	0								
0	0	1	1	39	0	1	1	1	40	924.74	0.03
0	1	0	1	39	1	0	0	1	40	924.74	0.03
0	1	0	1	39	1	1	0	1	40	924.74	0.03
0	1	1	0	39	1	1	1	0	40	924.74	0.03
1	0	1	0								
1	0	0	1	39	1	1	0	1	40	924.74	0.03
0	1	1	1	39	1	1	1	1	40	924.74	0.03
1	0	1	1								

Tabela A.2.4. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

n_{vib}				J	n_{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	1	80	0	1	1	0	81	789.65	0.05
					1	0	1	0			
0	1	0	1	80	1	1	1	0	81	789.65	0.05
1	0	0	1								
0	0	0	1	59	1	1	1	0	60	790.6	0
0	0	1	0	14	0	1	0	1	15	842.13	0.03
					1	0	0	1			
0	1	1	0	14	1	1	0	1	15	842.13	0.03
1	0	1	0								
0	0	0	1	85	0	1	1	0	86	848.67	0.07
					1	0	1	0			
0	1	0	1	85	1	1	1	0	86	848.67	0.07
1	0	0	1								
0	0	0	1	66	1	1	1	0	67	873.27	0.07
0	1	0	0	73	1	0	0	0	74	873.95	0.05
0	1	0	1	73	1	0	0	1	74	873.95	0.05
0	1	1	0	73	1	0	1	0	74	873.95	0.05
0	1	1	1	73	1	0	1	1	74	873.95	0.05
0	0	0	0	52	0	1	0	0	53	874.96	0.06
					1	0	0	0			
0	0	0	1	52	0	1	0	1	53	874.96	0.06
					1	0	0	1			
0	0	1	0	52	0	1	1	0	53	874.96	0.06
					1	0	1	0			
0	1	0	0	52	1	1	0	0	53	874.96	0.06
1	0	0	0								
0	0	1	1	52	0	1	1	1	53	874.96	0.06
					1	0	1	1			
0	1	0	1	52	1	1	0	1	53	874.96	0.06
1	0	0	1								
0	1	1	1	52	1	1	1	1	53	874.96	0.06
1	0	1	1								
0	0	1	0	21	0	1	0	1	22	924.80	0
					1	0	0	1			
0	1	1	0	21	1	1	0	1	22	924.80	0
1	0	1	0								

Tabela A.2.5. Transições rotovibracionais do estado excitado ${}^1\Pi_u$.

n_{vib}				J		n_{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	1	0	0	55	1	0	0	0	56	773.95	0.05	
0	1	0	1	55	1	0	0	1	56	773.95	0.05	
0	1	1	0	55	1	0	1	0	56	773.95	0.05	
0	1	1	1	55	1	0	1	1	56	773.95	0.05	
0	1	0	0	93	1	0	0	0	94	774.15	0.05	
0	1	0	1	93	1	0	0	1	94	774.15	0.05	
0	1	1	0	93	1	0	1	0	94	774.15	0.05	
0	1	1	1	93	1	0	1	1	94	774.15	0.05	
0	0	0	1	46	1	1	1	0	47	774.26	0.06	
0	1	0	0	91	1	0	0	0	92	791.21	0.01	
0	1	0	1	91	1	0	0	1	92	791.21	0.01	
0	1	1	0	91	1	0	1	0	92	791.21	0.01	
0	1	1	1	91	1	0	1	1	92	791.21	0.01	
0	1	0	0	82	1	0	0	0	83	841.90	0	
0	1	0	1	82	1	0	0	1	83	841.90	0	
0	1	1	0	82	1	0	1	0	83	841.90	0	
0	1	1	1	82	1	0	1	1	83	841.90	0	
0	0	0	0	20	1	1	0	0	21	843.69	0.09	
0	0	0	1	20	1	1	0	1	21	843.69	0.09	
0	0	1	0	20	1	1	1	0	21	843.69	0.09	
0	0	1	1	20	1	1	1	1	21	843.69	0.09	
0	1	0	0	68	1	0	0	0	69	843.76	0.06	
0	1	0	1	68	1	0	0	1	69	843.76	0.06	
0	1	1	0	68	1	0	1	0	69	843.76	0.06	
0	1	1	1	68	1	0	1	1	69	843.76	0.06	
0	1	0	0	81	1	0	0	0	82	845.01	0.01	
0	1	0	1	81	1	0	0	1	82	845.01	0.01	
0	1	1	0	81	1	0	1	0	82	845.01	0.01	
0	1	1	1	81	1	1	1	1	82	845.01	0.01	
0	1	0	0	69	1	0	0	0	70	846.45	0.05	
0	1	0	1	69	1	0	0	1	70	846.45	0.05	
0	1	1	0	69	1	0	1	0	70	846.45	0.05	
0	1	1	1	69	1	0	1	1	70	846.45	0.05	
0	0	0	1	94	1	1	1	0	95	846.79	0.09	
0	1	0	0	82	1	0	0	0	83	847.64	0.04	
0	1	0	1	82	1	0	0	1	83	847.64	0.04	
0	1	1	0	82	1	0	1	0	83	847.64	0.04	
0	1	1	1	82	1	0	1	1	83	847.64	0.04	
0	0	0	1	54	1	1	1	0	55	848.12	0.02	
0	1	0	0	70	1	0	0	0	71	848.74	0.04	
0	1	0	1	70	1	0	0	1	71	848.74	0.04	
0	1	1	0	70	1	0	1	0	71	848.74	0.04	
0	1	1	1	70	1	0	1	1	71	848.74	0.04	

0	0	1	0	10	0	1	0	1	11	849.52	0.02
					1	0	0	1			
0	1	1	0	10	1	1	0	1	11	849.52	0.02
1	0	1	0	10	1	1	0	1	11	849.52	0.02
0	0	0	1	91	1	1	1	0	92	873.21	0.01
0	0	0	0	40	0	1	0	0	41	874.10	0
					1	0	0	0			
0	0	0	1	40	0	1	0	1	41	874.10	0
					1	0	0	1			
0	0	1	0	40	0	1	1	0	41	874.10	0
					1	0	1	0			
0	1	0	0	40	1	1	0	0	41	874.10	0
1	0	0	0								
0	0	1	1	40	0	1	1	1	41	874.10	0
0	0	1	1	40	1	0	1	1	41	874.10	0
0	1	0	1	40	1	1	0	1	41	874.10	0
1	0	0	1								
0	1	1	0	40	1	1	1	0	41	874.10	0
1	0	1	0	40	1	1	1	0	41	874.10	0
0	1	1	1	40	1	1	1	1	41	874.10	0
1	0	1	1								
0	0	0	0	22	1	1	0	0	23	874.63	0.03
0	0	0	1	22	1	1	0	1	23	874.63	0.03
0	0	1	0	22	1	1	1	0	23	874.63	0.03
0	0	1	1	22	1	1	1	1	23	874.63	0.03
0	1	1	0	31	1	0	0	1	32	924.48	0.08
1	1	1	0	31	1	1	0	1	32	924.48	0.08

Tabela A.2.6. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

$\mathbf{n_{vib}}$				$\mathbf{J}$	$\mathbf{n_{vib}}$				$\mathbf{J}$	$\mathbf{1/\lambda}$	Calc.-Obs.
0	0	0	1	68	0	1	1	0	69	537.93	0.03
					1	0	1	0			
0	1	0	1	68	1	1	1	0	69	537.93	0.03
1	0	0	1								
0	0	0	0	24	0	1	0	0	25	539.03	0.03
					1	0	0	0			
0	0	0	1	24	0	1	0	1	25	539.03	0.03
					1	0	0	1			
0	0	1	0	24	0	1	1	0	25	539.03	0.03
					1	0	1	0			
0	1	0	0	24	1	1	0	0	25	539.03	0.03
1	0	0	0								
0	0	1	1	24	0	1	1	1	25	539.03	0.03

					1	0	1	1				
0	1	0	1	24	1	1	0	1	25	539.03	0.03	
1	0	0	1									
0	1	1	0	24	1	1	1	0	25	539.03	0.03	
1	0	1	0									
0	1	1	1	24	1	1	1	1	25	539.03	0.03	
1	0	1	1									
0	1	0	0	48	1	0	0	0	49	539.32	0.02	
0	1	0	1	48	1	0	0	1	49	539.32	0.02	
0	1	1	0	48	1	0	1	0	49	539.32	0.02	
0	1	1	1	48	1	0	1	1	49	539.32	0.02	
0	1	1	0	30	1	0	0	1	31	772.15	0.05	
1	1	1	0	30	1	1	0	1	31	772.15	0.05	
0	0	0	1	65	1	1	1	0	66	772.60	0	
0	1	0	0	79	1	0	0	0	80	773.41	0.01	
0	1	0	1	79	1	0	0	1	80	773.41	0.01	
0	1	1	0	79	1	0	1	0	80	773.41	0.01	
0	1	1	1	79	1	0	1	1	80	773.41	0.01	
0	1	0	0	97	1	0	0	0	98	842.30	0	
0	1	0	1	97	1	0	0	1	98	842.30	0	
0	1	1	0	97	1	0	1	0	98	842.30	0	
0	1	1	1	97	1	0	1	1	98	842.30	0	
0	0	0	0	54	1	0	0	0	55	842.87	0.07	
					0	1	0	0				
0	0	0	1	54	0	1	0	1	55	842.87	0.07	
					1	0	0	1				
0	0	1	0	54	0	1	1	0	55	842.87	0.07	
					1	0	1	0				
0	1	0	0	54	1	1	0	0	55	842.87	0.07	
1	0	0	0									
0	0	1	1	54	0	1	1	1	55	842.87	0.07	
					1	0	1	1				
0	1	0	1	54	1	1	0	1	55	842.87	0.07	
0	1	1	0	54	1	1	1	0	55	842.87	0.07	
1	0	1	0									
1	0	0	1	54	1	1	0	1	55	842.87	0.07	
0	1	1	1	54	1	1	1	1	55	842.87	0.07	
1	0	1	1	54					55	842.87	0.07	
0	0	0	0	29	1	1	0	0	30	843.27	0.07	
0	0	0	1	29	1	1	0	1	30	843.27	0.07	
0	0	1	0	29	1	1	1	0	30	843.27	0.07	
0	0	1	1	29	1	1	1	1	30	843.27	0.07	
0	0	0	1	77	1	1	1	0	78	844.33	0.03	
0	1	0	0	98	1	0	0	0	99	844.37	0.07	
0	1	0	1	98	1	0	0	1	99	844.37	0.07	
0	1	1	0	98	1	0	1	0	99	844.37	0.07	
0	1	1	1	98	1	0	1	1	99	844.37	0.07	

0	1	0	0	99	1	0	0	0	100	846.23	0.03
0	1	0	1	99	1	0	0	1	100	846.23	0.03
0	1	1	0	99	1	0	1	0	100	846.23	0.03
0	1	1	1	99	1	0	1	1	100	846.23	0.03
1	1	1	0	37	1	1	0	1	38	846.43	0.03
0	1	1	0	37	1	0	0	1	38	846.43	0.03
0	1	0	0	100	1	0	0	0	101	847.90	0
0	1	0	1	100	1	0	0	1	101	847.90	0
0	1	1	0	100	1	0	1	0	101	847.90	0
0	1	1	1	100	1	0	1	1	101	847.90	0
0	0	0	1	78	1	1	1	0	79	849.95	0.05
0	0	0	1	97	1	1	1	0	98	924.30	0
0	0	0	0	64	0	1	0	0	65	924.73	0.03
				64	1	0	0	0	65	924.73	0.03
0	0	0	1	64	0	1	0	1	65	924.73	0.03
					1	0	0	1			
0	0	1	0	64	0	1	1	0	65	924.73	0.03
					1	0	1	0			
0	1	0	0	64	1	1	0	0	65	924.73	0.03
1	0	0	0								
0	0	1	1	64	0	1	1	1	65	924.73	0.03
					1	0	1	1			
0	1	0	1	64	1	1	0	1	65	924.73	0.03
0	1	1	0	64	1	1	1	0	65	924.73	0.03
1	0	0	1	64	1	1	0	1	65	924.73	0.03
1	0	1	0	64	1	1	1	0	65	924.73	0.03
0	1	1	1	64	1	1	1	1	65	924.73	0.03
1	0	1	1								

Tabela A.2.7. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

n _{vib}				J		n _{vib}				J		1/λ	Calc.-Obs.
0	1	0	0	55	1	0	0	0	56	773.95		0.05	
0	1	0	1	55	1	0	0	1	56	773.95		0.05	
0	1	1	0	55	1	0	1	0	56	773.95		0.05	
0	1	1	1	55	1	0	1	1	56	773.95		0.05	
0	1	0	0	93	1	0	0	0	94	774.14		0.04	
0	1	0	1	93	1	0	0	1	94	774.14		0.04	
0	1	1	0	93	1	0	1	0	94	774.14		0.04	
0	1	1	1	93	1	0	1	1	94	774.14		0.04	
0	0	0	1	46	1	1	1	0	47	774.27		0.07	
0	1	0	0	91	1	0	0	0	92	791.21		0.01	
0	1	0	1	91	1	0	0	1	92	791.21		0.01	
0	1	1	0	91	1	0	1	0	92	791.21		0.01	

0	1	1	1	91	1	0	1	1	92	791.21	0.01
0	1	0	0	82	1	0	0	0	83	841.90	0
0	1	0	1	82	1	0	0	1	83	841.90	0
0	1	1	0	82	1	0	1	0	83	841.90	0
0	1	1	1	82	1	0	1	1	83	841.90	0
0	0	0	0	20	1	1	0	0	21	843.68	0.08
0	0	0	1	20	1	1	0	1	21	843.68	0.08
0	0	1	0	20	1	1	1	0	21	843.68	0.08
0	0	1	1	20	1	1	1	1	21	843.68	0.08
0	1	0	0	68	1	0	0	0	69	843.75	0.05
0	1	0	1	68	1	0	0	1	69	843.75	0.05
0	1	1	0	68	1	0	1	0	69	843.75	0.05
0	1	1	1	68	1	0	1	1	69	843.75	0.05
0	1	0	0	81	1	0	0	0	82	845.01	0.01
0	1	0	1	81	1	0	0	1	82	845.01	0.01
0	1	1	0	81	1	0	1	0	82	845.01	0.01
0	1	1	1	81	1	1	1	1	82	845.01	0.01
0	1	0	0	69	1	0	0	0	70	846.45	0.05
0	1	0	1	69	1	0	0	1	70	846.45	0.05
0	1	1	0	69	1	0	1	0	70	846.45	0.05
0	1	1	1	69	1	0	1	1	70	846.45	0.05
0	0	0	1	94	1	1	1	0	95	846.80	0
0	1	0	0	82	1	0	0	0	83	847.64	0.04
0	1	0	1	82	1	0	0	1	83	847.64	0.04
0	1	1	0	82	1	0	1	0	83	847.64	0.04
0	1	1	1	82	1	0	1	1	83	847.64	0.04
0	0	0	1	54	1	1	1	0	55	848.12	0.02
0	1	0	0	70	1	0	0	0	71	848.73	0.03
0	1	0	1	70	1	0	0	1	71	848.73	0.03
0	1	1	0	70	1	0	1	0	71	848.73	0.03
0	1	1	1	70	1	0	1	1	71	848.73	0.03
0	0	1	0	10	0	1	0	1	11	849.52	0.02
					1	0	0	1			
0	1	1	0	10	1	1	0	1	11	849.52	0.02
1	0	1	0								
0	0	0	1	91	1	1	1	0	92	873.21	0.01
0	0	0	0	40	0	1	0	0	41	874.10	0
					1	0	0	0			
0	0	0	1	40	0	1	0	1	41	874.10	0
					1	0	0	1			
0	0	1	0	40	0	1	1	0	41	874.10	0
					1	0	1	0			
0	1	0	0	40	1	1	0	0	41	874.10	0
1	0	0	0								
0	0	1	1	40	0	1	1	1	41	874.10	0
0	0	1	1	40	1	0	1	1	41	874.10	0

0	1	0	1	40	1	1	0	1	41	874.10	0
1	0	0	1								
0	1	1	0	40	1	1	1	0	41	874.10	0
1	0	1	0	40	1	1	1	0	41	874.10	0
0	1	1	1	40	1	1	1	1	41	874.10	0
1	0	1	1								
0	0	0	0	22	1	1	0	0	23	874.63	0.03
0	0	0	1	22	1	1	0	1	23	874.63	0.03
0	0	1	0	22	1	1	1	0	23	874.63	0.03
0	0	1	1	22	1	1	1	1	23	874.63	0.03
0	1	1	0	31	1	0	0	1	32	924.48	0.08
1	1	1	0	31	1	1	0	1	32	924.48	0.08

Tabela A.2.8. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

n _{vib}				J	n _{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	1	68	0	1	1	0	69	537.90	0
					1	0	1	0			
0	1	0	1	68	1	1	1	0	69	537.90	0
1	0	0	1								
0	0	0	0	24	0	1	0	0	25	539.0	0
					1	0	0	0			
0	0	0	1	24	0	1	0	1	25	539.0	0
				24	1	0	0	1	25	539.0	0
0	0	1	0	24	0	1	1	0	25	539.0	0
					1	0	1	0			
0	1	0	0	24	1	1	0	0	25	539.0	0
1	0	0	0								
0	0	1	1	24	0	1	1	1	25	539.0	0
					1	0	1	1			
0	1	1	0	24	1	1	1	0	25	539.0	0
1	0	1	0								
0	1	0	1	24	1	1	0	1	25	539.0	0
1	0	0	1								
0	1	1	1	24	1	1	1	1	25	539.0	0
1	0	1	1								
0	1	0	0	48	1	0	0	0	49	539.32	0.02
0	1	0	1	48	1	0	0	1	49	539.32	0.02
0	1	1	0	48	1	0	1	0	49	539.32	0.02
0	1	1	1	48	1	0	1	1	49	539.32	0.02
0	1	1	0	30	1	0	0	1	31	772.12	0.02
1	1	1	0	30	1	1	0	1	31	772.12	0.02
0	0	0	1	66	1	1	1	0	67	772.57	0.07
0	1	0	0	79	1	0	0	0	80	773.44	0.04
0	1	0	1	79	1	0	0	1	80	773.44	0.04

0	1	1	0	79	1	0	1	0	80	773.44	0.04
0	1	1	1	79	1	0	1	1	80	773.44	0.04
0	1	0	0	97	1	0	0	0	98	842.30	0
0	1	0	1	97	1	0	0	1	98	842.30	0
0	1	1	0	97	1	0	1	0	98	842.30	0
0	1	1	1	97	1	0	1	1	98	842.30	0
0	0	0	0	54	0	1	0	0	55	842.87	0.07
					1	0	0	0			
0	0	0	1	54	0	1	0	1	55	842.87	0.07
					1	0	0	1			
0	0	1	0	54	0	1	1	0	55	842.87	0.07
					1	0	1	0			
0	1	0	0	54	1	1	0	0	55	842.87	0.07
1	0	0	0								
0	0	1	1	54	0	1	1	1	55	842.87	0.07
					1	0	1	1			
0	1	0	1	54	1	1	0	1	55	842.87	0.07
1	0	0	1								
0	1	1	0	54	1	1	1	0	55	842.87	0.07
1	0	1	0								
0	1	1	1	54	1	1	1	1	55	842.87	0.07
1	0	1	1								
0	0	0	0	29	1	1	0	0	30	843.27	0.07
0	0	0	1	29	1	1	0	1	30	843.27	0.07
0	0	1	0	29	1	1	1	0	30	843.27	0.07
0	0	1	1	29	1	1	1	1	30	843.27	0.07
0	0	0	1	77	1	1	1	0	78	844.36	0.06
0	1	0	0	98	1	0	0	0	99	844.37	0.07
0	1	0	1	98	1	0	0	1	99	844.37	0.07
0	1	1	0	98	1	0	1	0	99	844.37	0.07
0	1	1	1	98	1	0	1	1	99	844.37	0.07
0	1	0	0	99	1	0	0	0	100	846.26	0.06
0	1	0	1	99	1	0	0	1	100	846.26	0.06
0	1	1	0	99	1	0	1	0	100	846.26	0.06
0	1	1	1	99	1	0	1	1	100	846.26	0.06
0	1	1	0	37	1	0	0	1	38	846.40	0
1	1	1	0	37	1	1	0	1	38	846.40	0
0	1	0	0	100	1	0	0	0	101	847.90	0
0	1	0	1	100	1	0	0	1	101	847.90	0
0	1	1	0	100	1	0	1	0	101	847.90	0
0	1	1	1	100	1	0	1	1	101	847.90	0
0	0	0	1	22	1	1	1	0	23	924.30	0
0	0	0	0	64	0	1	0	0	65	924.70	0
					1	0	0	0			
0	0	0	1	64	0	1	0	1	65	924.70	0
					1	0	0	1			
0	0	1	0	64	0	1	1	0	65	924.70	0

					1	0	1	0				
0	1	0	0	64	1	1	0	0	65	924.70	0	
1	0	0	0									
0	0	1	1	64	0	1	1	1	65	924.70	0	
					1	0	1	1				
0	1	0	1	64	1	1	0	1	65	924.70	0	
1	0	0	1									
0	1	1	0	64	1	1	1	0	65	924.70	0	
1	0	1	0									
0	1	1	1	64	1	1	1	1	65	924.70	0	
1	0	1	1									

Tabela A.2.9. Transições rotovibracionais do estado excitado $^1\Pi_u$.

n _{vib}				J	n _{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	0	17	0	1	0	0	18	539.71	0.01
					1	0	0	0			
0	0	0	1	17	0	1	0	1	18	539.71	0.01
					1	0	0	1			
0	0	1	0	17	0	1	1	0	18	539.71	0.01
					1	0	1	0			
0	1	0	0	17	1	1	0	0	18	539.71	0.01
1	0	0	0								
0	0	1	1	17	0	1	1	1	18	539.71	0.01
0	0	1	1	17	1	0	1	1	18	539.71	0.01
0	1	0	1	17	1	1	0	1	18	539.71	0.01
1	0	0	1								
0	1	1	0	17	1	1	1	0	18	539.71	0.01
1	0	1	0	17	1	1	1	0	18	539.71	0.01
0	1	1	1	17	1	1	1	1	18	539.71	0.01
1	0	1	1								
0	1	0	0	64	1	0	0	0	65	774.91	0.01
0	1	0	1	64	1	0	0	1	65	774.91	0.01
0	1	1	0	64	1	0	1	0	65	774.91	0.01
0	1	1	1	64	1	0	1	1	65	774.91	0.01
0	0	0	1	39	0	0	1	0	40	843.58	0.08
0	1	0	1	39	0	1	1	0	40	843.58	0.08
					1	0	1	0			
1	0	0	1	39	1	0	1	0	40	843.58	0.08
0	0	0	0	98	0	1	0	0	99	844.39	0.09
					1	0	0	0			
0	0	0	1	98	0	1	0	1	99	844.39	0.09
					1	0	0	1			
0	0	1	0	98	0	1	1	0	99	844.39	0.09
					1	0	1	0			

0	1	0	0	98	1	1	0	0	99	844.39	0.09
1	0	0	0								
0	0	1	1	98	0	1	1	1	99	844.39	0.09
0	0	1	1	98	1	0	1	1	99	844.39	0.09
0	1	0	1	98	1	1	0	1	99	844.39	0.09
1	0	0	1								
0	1	1	0	98	1	1	1	0	99	844.39	0.09
1	0	1	0	98	1	1	1	0	99	844.39	0.09
0	1	1	1	98	1	1	1	1	99	844.39	0.09
1	0	1	1								
0	0	1	0	10	0	1	0	1	11	844.84	0.04
					1	0	0	1			
0	1	1	0	10	1	1	0	1	11	844.84	0.04
1	0	1	0	10					11	844.84	0.04
0	0	1	0	15	0	1	0	1	16	924.47	0.07
					1	0	0	1			
0	1	1	0	15	1	1	0	1	16	924.47	0.07
1	0	1	0								

Tabela A.2.10. Transições rotovibracionais do estado excitado $^3\Sigma_u$.

n _{vib}				J		n _{vib}				J	1/λ	Calc.-Obs.
0	0	0	0	16	1	1	0	0	17	539.33	0.03	
0	0	0	1	16	1	1	0	1	17	539.33	0.03	
0	0	1	0	16	1	1	1	0	17	539.33	0.03	
0	0	1	1	16	1	1	1	1	17	539.33	0.03	
0	1	1	0	10	1	0	0	1	11	540.10	0	
1	1	1	0	10	1	1	0	1	11	540.10	0	
0	1	0	0	88	1	0	0	0	89	771.63	0.03	
0	1	0	1	88	1	0	0	1	89	771.63	0.03	
0	1	1	0	88	1	0	1	0	89	771.63	0.03	
0	1	1	1	88	1	0	1	1	89	771.63	0.03	
0	1	1	0	30	1	0	0	1	31	772.12	0.02	
1	1	1	0	30	1	1	0	1	31	772.12	0.02	
0	0	1	0	10	0	1	0	1	11	789.10	0	
					1	0	0	1				
0	1	1	0	10	1	1	0	1	11	789.10	0	
1	0	1	0									
0	1	1	0	43	1	0	0	1	44	842.66	0.06	
1	1	1	0	43	1	1	0	1	44	842.66	0.06	
0	0	1	0	47	0	1	0	1	48	844.78	0.08	
					1	0	0	1				
0	1	1	0	47	1	1	0	1	48	844.78	0.08	
1	0	1	0									
0	0	0	1	86	1	1	1	0	87	846.54	0.04	
0	0	0	0	58	0	1	0	0	59	848.23	0.03	

					1	0	0	0			
0	0	0	1	58	0	1	0	1	59	848.23	0.03
					1	0	0	1			
0	0	1	0	58	0	1	1	0	59	848.23	0.03
					1	0	1	0			
0	1	0	0	58	1	1	0	0	59	848.23	0.03
1	0	0	0								
0	0	1	1	58	0	1	1	1	59	848.23	0.03
					1	0	1	1			
0	1	1	0	58	1	1	1	0	59	848.23	0.03
1	0	1	0								
1	0	0	1	58	1	1	0	1	59	848.23	0.03
0	1	0	1								
0	1	1	1	58	1	1	1	1	59	848.23	0.03
1	0	1	1								
0	0	0	0	31	1	1	0	0	32	849.33	0.03
0	0	0	1	31	1	1	0	1	32	849.33	0.03
0	0	1	0	31	1	1	1	0	32	849.33	0.03
0	0	1	1	31	1	1	1	1	32	849.33	0.03
0	0	1	0	24	1	1	0	1	25	874.28	0.08
0	0	0	0	43	1	1	0	0	44	924.66	0.06
0	0	0	1	43	1	1	0	1	44	924.66	0.06
0	0	1	0	43	1	1	1	0	44	924.66	0.06
0	0	1	1	43	1	1	1	1	44	924.66	0.06

APÊNDICE 3

Propriedades Diamagnética e Paramagnética da água.

Considerando a Teoria do Orbital Molecular (OM), que leva em consideração os orbitais de valência, identificamos a representação irreduzível dos orbitais atômicos do oxigênio classificados de acordo com a sua simetria como a_1 para os orbitais 1s e 2s e para os três orbitais 2p, simetria b_1 ($2p_x$), b_2 ($2p_y$) e a_1 ($2p_z$).

Considerando os orbitais nos átomos de hidrogênio na água, temos

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma'_v(yz)$
Átomos fixos	2	0	0	2
Contribuições para o traço	1	1	1	1
Γ_H	2	0	0	2

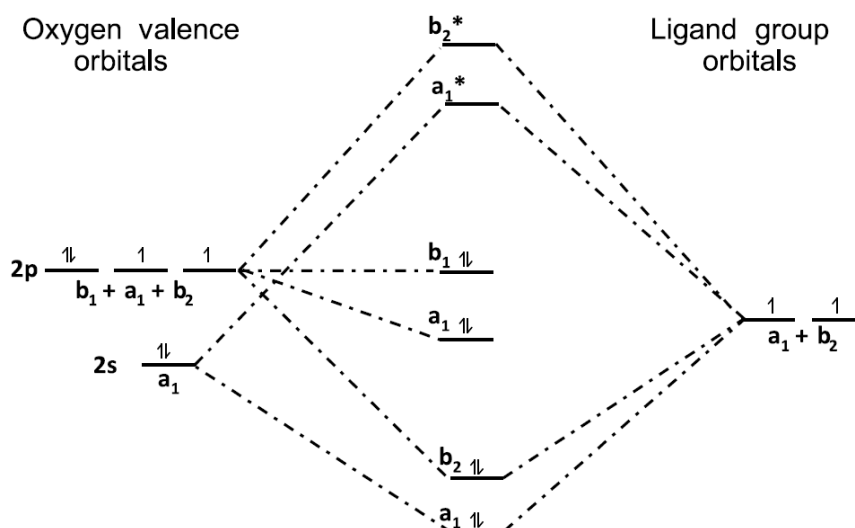
$$a_{a1} = \frac{1}{4} [(1 \times 2 \times 1) + (1 \times 0 \times 1) + (1 \times 0 \times 1) + (1 \times 2 \times 1)] = 1$$

$$a_{a2} = \frac{1}{4} [(1 \times 2 \times 1) + (1 \times 0 \times 1) + (1 \times 0 \times -1) + (1 \times 2 \times -1)] = 0$$

$$a_{b1} = \frac{1}{4} [(1 \times 2 \times 1) + (1 \times 0 \times -1) + (1 \times 0 \times 1) + (1 \times 2 \times -1)] = 0$$

$$a_{b2} = \frac{1}{4} [(1 \times 2 \times 1) + (1 \times 0 \times -1) + (1 \times 0 \times -1) + (1 \times 2 \times 1)] = 1$$

Os dois orbitais 1s de hidrogênio são pré-misturados para formar um orbital molecular a_1 (σ) e b_2 (σ^*). A figura ilustra o diagrama de energia do orbital molecular para a água H_2O^{135} .



A partir deste diagrama identificamos que a molécula de água se comporta como uma substância diamagnética, pois não tem elétrons desemparelhados e é fracamente repelida por um campo magnético. Considerando a água no estado fundamental, observa-se o estado 1A_1 na qual é um singlete, Configuração $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^2$. Quando esta molécula é excitada, formando um tripleto, ela torna-se

paramagnética (tem elétrons desemparelhados e é atraído pelo campo magnético). A configuração dos estados excitados são:

- $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^1 (4a_1)^1$, para 3B_2 ou 1B_2 ;
- $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2 (3a_1)^2 (1b_2)^1 (2b_1)^1$, para 3A_2 ou 1A_2 .

Utilizamos ${}^{2S+1}L$ para o termo espectroscópico.

APÊNDICE 4

Artigo publicado no *Journal of Molecular Modeling*, 2016, 22, 295.

(DOI: [10.1007/s00894-016-3168-9](https://doi.org/10.1007/s00894-016-3168-9))

J Mol Model (2016) 22:295
DOI 10.1007/s00894-016-3168-9



ORIGINAL PAPER

Rotovibrational states of the water molecule on the sun

Bruno S. Leite^{1,3} · Cristiano C. Bastos² · Antonio C. Pavão³

Received: 19 July 2016 / Accepted: 9 November 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract The infrared spectrum of water observed in sunspots is complex and dense, with bands separated by approximately 0.01 cm^{-1} . For top asymmetrical molecules, there is no theoretical approach that allows for the calculation of rotovibrational energy with such precision. Experimentally derived rotovibrational energy levels of water at high temperatures combined with variational calculations have been used for the band assignments. These energy levels are employed to refine the analysis of a small portion of the infrared absorption spectrum. Such procedure has allowed for the identification of additional 55 bands to the 70 already identified as rotovibrational transitions of the water molecule. Our new assignments, which include pure and cross transitions, offer additional evidence of the existence of water on the sun, but above all they illustrate the complexity of the solar spectrum that involves states with higher levels of rotational excitation. Given the conditions on the sun, more molecules of water would occur in excited electronic states, which include apolar and paramagnetic states, generating intense bands in the spectrum. Since there is an analytical solution for the rotovibrational transitions of linear molecules, we were able to identify 16 bands relative to the excited electronic states 1B_2

and 3A_1 in the sunspot spectrum. Density functional B3LYP/AUG-cc-pVTZ calculations of the electric and magnetic dipole are employed to discuss some consequences of the presence of excited states of water in the dynamics of sunspots and solar magnetic field.

Keywords 1B_2 and 3A_1 states · Infrared sunspots spectrum · Rotovibrational states · Water excited electronic states · Water on the sun

Introduction

Water is a fundamental molecule in the universe. It has fascinated scientists over time in all its forms and has been one of the most studied substances. It is considered that water is one of the most important astronomical molecules sources. Half a century ago, Wöhl [1] had already reported the existence of water in sunspots, building on previous studies that pointed to a considerable amount of water vapor in cold stars [2] and the first detection in Mira [3]. The absorption spectrum is quite complex, with bands very close together and involving states with higher levels of excitation than that found in atmospheric water vapor. Furthermore, the rotation–vibration spectrum of water is both dense and complicated [4]. The absorption lines with rotational quantum numbers near $J = 3$ should be most intense in the earth's atmosphere, while at 3000 K those with J of about 10 should be the most intense [1]. The existence of lower temperatures relative to the photosphere, 2000–4000 K [5, 6], contributes to the formation of molecules in sunspot umbrae. The umbral temperature itself depends upon the strength of the magnetic field present there [7, 8]. Wöhl's studies, which also consider the existence of other molecules in sunspots, have guided researchers to consider the existence of molecules in the sun. For example, the molecules BH, BF,

This paper belongs to Topical Collection Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT 2015)

✉ Antonio C. Pavão
pavao@ufpe.br

¹ Unidade Acadêmica de Serra Talhada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 56909-535 Serra Talhada, PE, Brazil

² Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-900 Recife, PE, Brazil

³ Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-540 Recife, PE, Brazil

BS, LaO, ScO, VO, AlF, CN, TiO, CaH, CH, MgH, AlH, FeH, CO₂, HCN, N₂O, NO₂, NH₃, AlCl₂ have their lines already identified [5, 9–13], which demonstrates the need for further studies on molecules in sunspots.

Interpreting the water spectrum in sunspots represents a great theoretical challenge [14]. Because the lines are so close, identifying states is not an easy task. Furthermore, interpreting the rovibrational spectrums of even simple molecules can be difficult [14], especially for high values in the rotational quantum number (J) [15], as is the present case. Unfortunately no analytical approach exists that allows the calculation of rovibrational energy of molecules with top asymmetrical C_{2v} geometry such as that of water in the ground state [16, 17], and even more elaborate theoretical models do not always guarantee good results [18–20]. The band assignments have been made by comparison with spectra obtained in laboratory at high temperatures, where the water is substantially cooler ($T \sim 1750$ K), and the spectrum is much less dense [21]. Tennyson et al. [4]—using spectra obtained in the laboratory at high temperatures of the H₂¹⁶O isotopomer of water and variational calculations [4, 21–23]—built a database containing 12,248 rovibrational energy levels properly identified with the rotational (J_{KaKc}) and vibrational ($n_1n_2n_3$) quantum numbers. The spectrum of sunspots contains about 50 lines per wave number, which requires calculations with an accuracy higher than 0.01 cm^{−1} [21]. Such level of precision is far more superior than that obtained by theoretical approaches currently available, which in some cases reach accuracy levels of about 10 cm^{−1}. However, even without providing a good precision, the errors in the overall calculations are systematic, which makes them useful in the assignment of the bands. Although spectroscopy high resolution is based on the separability of electronic, vibrational, and rotational motion, their variational calculations include an adiabatic correction to the Born-Oppenheimer approximation leading to very accurate results. Polyansky et al. [21, 22, 24] were able to identify 70 bands related to rovibrational transitions of water in the solar spectrum. For example, the transition from the 20_{13 8} (010) state of energy 9,092.98639 cm^{−1} to the 19_{12 7} (010) state of energy 8,318.45452 cm^{−1} gives the wave number 774.53187 cm^{−1} that is identified with 774.5 cm^{−1} band [24]. Employing the database of rovibrational energy levels of Tennyson et al. [4], we report here 47 assignments in the sunspots spectrum related to water molecule that had not yet been described. For example, we show that the energy difference of 925.37266 cm^{−1} between the states 29_{6 24} (000) and 28_{5 24} (000) can be associated with the band centered at 925.3 cm^{−1}.

It should be noted that, despite its usefulness, the database of Tennyson et al. [4] considers the water molecule in C_{2v} geometry. However, due to the extreme conditions of temperature, pressure, and magnetic field in the sun, water molecules in excited states with a

different geometry are expected to occur in large amounts. We know that unlike top asymmetric molecules, molecules with a linear geometry present an exact solution for describing the rovibrational spectrum. For example, the excited electronic states ¹B₂ and ³A₁ of the water molecule have a linear geometry D_{∞h}. Our calculations of their rovibrational spectra enable an unambiguous identification of bands of these molecules in the spectrum of sunspots. It is motivating to analyze the possible influence of excited electronic states on solar dynamics. For instance, molecules with null electric dipole moment reduce the intermolecular forces when compared to top asymmetric molecules. On the other hand, paramagnetic molecules in the ³A₁ state will possibly interact with the solar magnetic field.

Methods

Table 1 presents some of the states used in this work for new assignments. J is the rotational angular momentum, Ka is the projection of J along the A axis, and Kc is its projection along the C axis. Rotational levels of water are labeled using standard asymmetric top notation like J_{KaKc} . In our study we are considering pure and cross transitions from (000) to (010). Levels with higher J are undoubtedly present in sunspots, but strong

Table 1 Assigned line frequencies (in cm^{−1}) of the hot water spectrum observed in sunspots. Adapted from ref. [4]

J	Ka	Kc	000	010 or 001
16	7	9	4016.13481	5726.70933
17	9	8	4830.89466	6601.51792
18	3	15	4201.25211	5859.61612
18	6	13	4638.64543	6330.45102
19	6	14	5074.22241	6767.59821
19	8	12	5481.10222	7219.88713
19	14	5	7034.68781	8933.56762
19	12	7	6467.40592	8318.45452
20	13	8	7217.56239	9092.98639
20	15	6	7802.70883	9723.51309
21	6	16	5996.51847	7693.71982
22	7	15	6844.17739	8532.51122
22	4	18	6219.88905	7902.99121
23	5	18	6980.32159	8676.26106
23	11	13	8181.26668	9998.88967
24	12	12	8998.47583	10841.25478
28	5	24	9375.33989	11063.7932
29	6	24	10300.71255	12015.49023

transitions lie largely outside the spectral window considered here. Levels with rotational angular momentum J up to 29 were considered.

The data presented in Table 1 refer to the water molecule in C_{2v} geometry. For molecules with linear geometry $D_{\infty h}$ —some of which we will consider in this paper—there is an exact solution describing the roto-vibrational spectrum as shown in Eq. 1.

$$E_{rovib} = v_2 \left(\frac{1}{2} + n_1 + \frac{1}{2} + n_2 \right) + v_1 \left(\frac{1}{2} + n_3 \right) + v_3 \left(\frac{1}{2} + n_4 \right) + BJ(J+1) \quad (1)$$

where v_1 (3137 cm^{-1}), v_2 (249 cm^{-1}), and v_3 (3553 cm^{-1}) are respectively the symmetrical, bending, and asymmetrical frequencies [25], n_1 and n_2 (bending), n_3 (symmetrical), and n_4 (asymmetrical), J is rotational quantum number, $B = h/8\pi^2 cI = 8.452 \text{ cm}^{-1}$, and using the notation $J(n_1 n_2 n_3 n_4)$. Using the selection rule $\Delta J = 1, 0, -1$, $n = 0, 1$ for vibrational transitions and $10 \leq J \leq 100$ for rotational transitions, we are able to calculate all the 22,264 possible combinations for the water molecules in the states 1B_2 and 3A_1 .

Bond lengths, electric and magnetic dipole moments, as well as other properties of the 3A_1 , $(2)^3A_1$, 1A_2 , 3A_2 , 1B_1 , 1B_2 , and 3B_1 molecular states are calculated by using the density functional theory (DFT) with the B3LYP hybrid functional, [26, 27] defined as:

$$\begin{aligned} \text{B3LYP} = & 0, 20\text{Ex}(\text{HF}) + 0, 80\text{Ex}(\text{Slater}) \\ & + 0, 72\text{DEx}(\text{B88})^{\text{GGA}} + 0, 19\text{Ec}(\text{VWN})^{\text{LDA}} \\ & + 0, 81\text{DEc}(\text{LYP})^{\text{GGA}} \end{aligned}$$

where Ex is the exchange energy Ec is the correlation energy, and HF , B88 , VWN , LYP are the Hartree-Fock, Beck [26], Vosko-Wilk-Nusair [28], and the Lee-Yang-Parr [27] terms, respectively. The LYP term gives the local and the non-local correlations, whereas excess of the local correlation is given by the VWN term. The B88 exchange functional and the LYP correlation functional are the generalized gradient approximations (GGA), whereas VWN corresponds to the local-density approximation (LDA). Hybrid functional is an attempt to overcome some difficulties of pure functional. The B3LYP functional combines the Becke exchange functional with the correlation functional of Lee-Yang-Parr. The exchange-correlation terms contain parameters that are adjusted to reproduce experimental data or *ab initio* results, such as the asymptotic behavior at long distances. Aug-cc-pVTZ is the basis set used for all atoms in the calculation [29–31]. This basis set has proved suitable to describe molecules like water in the ground and excited state. The calculations were performed using the Gaussian03 program [32].

Results and discussion

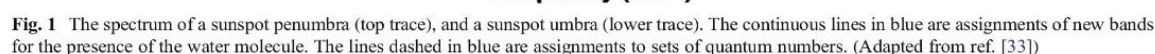
Using the database of Tennyson et al. [4] and considering the portion of the spectrum in the range 537.0–540.0 cm^{-1} ; 771.5–775.4 cm^{-1} ; 789.0–791.0 cm^{-1} ; 841.5–843.7 cm^{-1} ; 846.0–849.0 cm^{-1} ; 872.5–875.1 cm^{-1} ; 924.2–925.5 cm^{-1} —and allowing for a deviation of 0.1 cm^{-1} —we were able to count 749 bands. Two hundred and nine of these had already been identified, given that 185 were attributable to water [21–24, 33, 34]. In our analyses we identified 55 bands related to the roto-vibrational states of water that had not been previously identified. Furthermore, it was found that 34 of the previously identified bands could be assigned to different quantum numbers. For the region 537.0–540.0 cm^{-1} , Fig. 1 indicates peaks due to H_2O identified by Wallace et al. [33] marked with *, and lines in blue indicating our assignments of bands for the presence of the water molecule.

To the 35 lines attributed to the water molecule [33], we add five bands with 11 possible transitions sets of quantum numbers (three observed in Fig. 1). For these sets, the transitions $28_2 26 - 27_3 25$, $28_3 26 - 27_2 25$, $28_2 26 - 27_2 25$ and $28_3 26 - 27_3 25$ (538.2 cm^{-1}), $12_6 6 - 11_4 7$ (538.5 cm^{-1}), $24_8 17 - 23_8 16$ and $15_7 9 - 14_6 9$ (539.3 cm^{-1}) and $16_4 12 - 15_4 12$ (539.9 cm^{-1}) belong to the (000) vibrational ground state and the transitions $23_{17 7} - 22_{17 6}$ and $23_{17 6} - 22_{17 5}$ (538.0 cm^{-1}) and $27_8 17 - 23_8 16$ (538.5 cm^{-1}) occur in the first excited state (010) or (001).

The spectrum of sunspots was divided in four intensity levels: strong transitions from 6 to 8 %, medium absorption transitions with 4 to 6 %, weak absorptions with 2 to 4 %, and poorly resolved structure with an absorption < 2 % [21]. The bands identified here have varying intensities, some of which—like the band at 538.0 cm^{-1} —have strong absorption intensity. In addition to these identifications, we also attribute sets of quantum numbers to 46 transitions. In this same region of the spectrum we assign five lines to cross transitions, and two of them [538.43 cm^{-1} to $23_5 19 - 22_2 20$ (000)–(010) and 538.46 cm^{-1} to $23_5 19 - 22_3 20$ (000)–(010)] had not yet been assigned to the water molecule. The bands (537.87 cm^{-1} , 538.82 cm^{-1} , and 538.84 cm^{-1}) were attributed to the molecule of water by Wallace et al. [33], but these authors did not present the identification of their sets of quantum numbers. For these bands, we obtained three cross transitions.

Figure 2 shows four bands in another range of the spectrum (924.2–925.5 cm^{-1}) that we have now assigned to the water molecule.

Three of these four bands, 924.6 cm^{-1} ($28_6 23 - 27_5 23$ and $28_{13 16} - 27_{12 16}$), 924.8 cm^{-1} ($28_5 24 - 27_4 24$), and 925.3 cm^{-1} ($29_5 24 - 28_5 23$) are of low absorption intensity, but the band 925.4 cm^{-1} ($29_6 24 - 28_5 23$ and $29_6 24 - 28_5 24$) is more intense. It was also possible to identify nine sets of cross-rotational transitions from (000) to (010) in this portion of the spectrum. Six of these bands [924.1 cm^{-1} ($15_{12 4} - 14_{10}$



In other portions of the spectrum we also found new pure and cross transitions that can be attributed to water molecule. These new assignments offer additional evidence of the existence of water on the sun, but above all illustrate the complexity of the absorption spectrum in sunspots. Given conditions on the sun—with its elevated temperature, pressure, magnetic field, and other effects—molecules of water would occur in excited electronic states. Then, the roto-vibrational spectrum

involves transitions relative to the water molecule not only with molecular geometry C_{2v} [35, 36] as considered in the database of Tennyson et al. [4], but also contains lines relative to excited electronic states at a different geometry. Within the states possible, we will consider the excited states 1B_2 and 3A_1 , with linear geometry $D_{\infty h}$, since in these cases its rovibrational spectrum can be analytically calculated [37]. Thus, using Eq. 1 with $n=0, 1$ for the vibrational quantum numbers, and $10 \leq J \leq 100$ for rotational quantum numbers and observing the rotational selection rule $\Delta J = \pm 1$, we found 16 bands with 109 assignment sets of quantum numbers. For example, using $n_1 = 1, n_2 = 1, n_3 = 1, n_4 = 0$, and $J = 41$, the calculated energy is $21.783.344 \text{ cm}^{-1}$ and with $n_1 = 0, n_2 = 0$.

[illegible]

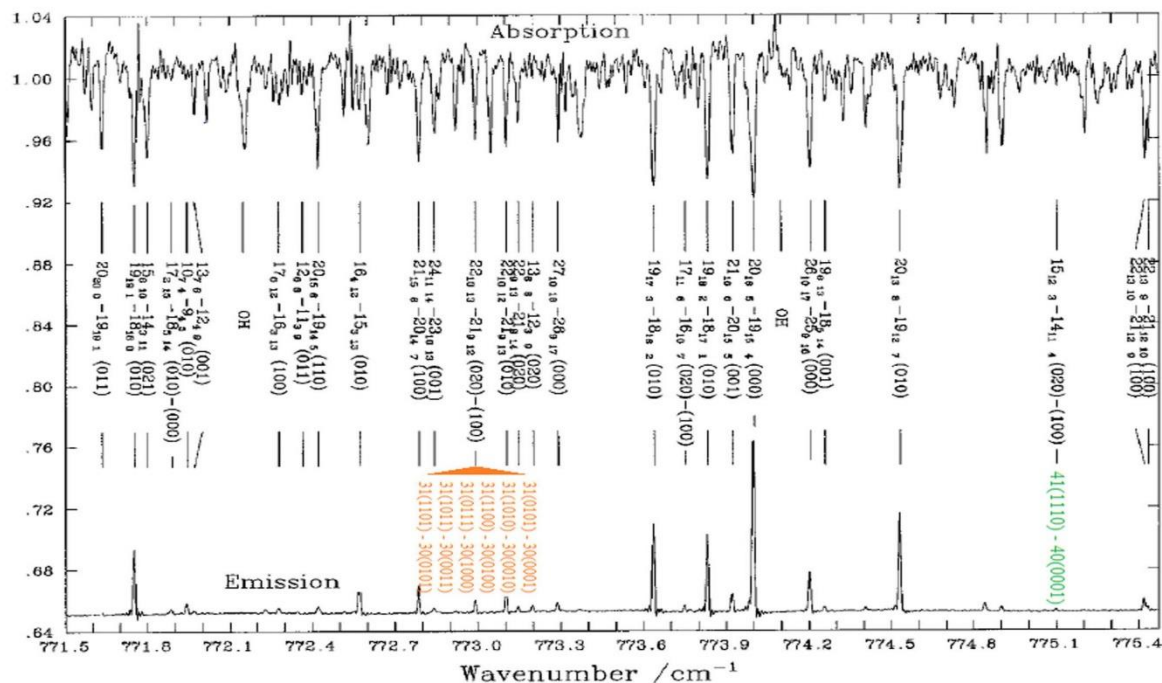


Fig. 3 Sunspot absorption spectrum (upper) and laboratory emission spectrum (lower) [Adapted from ref. [24]]. The continuous green lines indicate the new bands attributed to water in the excited state 1B_2 . The continuous orange line indicates the water assigned to excited singlet state

1B_2 in bands that have been assigned the water molecule in the ground state (1A_1). The continuous black lines are assignments already known to the water molecule in the C_{2v} geometry [24]

$n_3 = 0$, $n_4 = 1$, and $J = 40$ it is $21,008.280 \text{ cm}^{-1}$, the difference being 775.06 cm^{-1} , a value that can be associated with the strong band at 775.1 cm^{-1} (Fig. 3).

In the same region of the spectrum we analyzed, it was possible to identify eight bands of the 1B_2 state. Two of these bands, 775.0 cm^{-1} and 842.7 cm^{-1} , were not classified yet. The bands 538.4 cm^{-1} , 789.9 cm^{-1} , and 847.3 cm^{-1} , which Wallace et al. [33, 34] attribute to water, but for which the

quantum numbers remained unidentified, have now been assigned to the state 1B_2 . For the bands 773.0 cm^{-1} , 874.5 cm^{-1} , and 925.2 cm^{-1} already assigned by Polyansky et al. [21, 22, 24] we verify that there can also be rovibrational transitions in the excited singlet state 1B_2 . For the 3A_1 state we identified eight bands at 789.6 cm^{-1} , 790.6 cm^{-1} , 842.1 cm^{-1} , 848.0 cm^{-1} , 873.3 cm^{-1} , 873.9 cm^{-1} , 874.9 cm^{-1} , and 924.8 cm^{-1} . The 924.8 cm^{-1}

Table 2 Calculated properties of the ground and excited electronic states of water

State	ΔE (eV)	Angle	d_{OH} (Å)	Electric moment (D)	Magnetic moment (μ_B)
1A_1	0	105.1	0.96	1.84	—
1A_2	0.16	109.1	1.02	1.81	—
1B_1	0.25	105.7	1.04	1.86	—
1B_2	1.46	180.0	0.99	—	—
3B_1	6.41	145.3	1.17	0.25	0.016
3A_1	6.42	180.0	1.19	—	0.019
3A_2	6.62	96.1	1.20	0.36	0.094
(2) 3A_1	6.74	109.7	0.98	0.86	0.015

band has not been classified and the others were already assigned to the water, but in C_{2v} geometry. We also found several cross transitions due to close coupling between vibrational states, such as between 31 (0101), and 30 (0001) for the 1B_2 state, a band that Polyansky et al. [21, 22, 24] identify as a cross transition between the (020) and (100) states.

The identification of the excited states 1B_2 and 3A_1 shows that a more detailed spectral analysis can reveal the presence of other excited electronic states of the water molecule. Some of these states would not have significance in the earth laboratory conditions ($T < 1500$ K), but in the sunspots, they might indeed. For example, the triplet electronic states 3A_1 , contrary to the singlet such as the 1A_1 ground state, will be interacting with the magnetic field of the sun [38]. The sun possesses a magnetic field between 1500 and 3000 G, given that spots vary from 2000 to 3000 G, and are capable of reaching 4000–5000 G at the umbra [6, 39]. This increase in the magnetic field of the sunspots may be an indication in favor of the presence of paramagnetic molecules, with their magnetic dipole moments coupling with the “natural” magnetic field of the sun. However, in order to assess the contribution of individual dipoles to the total dipole of the spot, an evaluation of the quantity and the distribution of these water molecules is needed. This evaluation must take into account the lowered average orientation of the dipoles due to the substantially higher temperature in the sun.

Another consequence of the presence of water molecules in the excited states is the weakening of the intermolecular forces. In fact, our B3LYP/AUG-cc-pVTZ [32] calculations show that the dipole moment of the 1A_1 state is 1.84D while the states 1B_2 , 3A_1 , 1A_2 e 3B_1 have smaller values (null, null, 1.81D, and 0.25D, respectively). Table 2 presents the ground state and the first seven excited states of the water molecule.

From these data, the electric dipole-dipole interaction decreases for the electronic excited molecules, favoring a larger diffusivity of the plasma in the solar convection zone, as found in recent magnetohydrodynamics simulations of the dynamo effect [40]. These and other possible consequences of the presence of excited molecules in sunspots indicate that more detailed research into the observed absorption spectrum could reveal other aspects important to the development of a better understanding of the composition, properties, and behaviors of the sun.

Conclusions

The water spectrum is ubiquitous and, therefore, understanding of their behavior in sunspot spectrum is a challenge. Using an experimental database, it was possible to identify 55 bands in the sunspot spectrum that still have not been described in the literature. Furthermore, we identify the transitions of 34 bands that had been previously attributed as water but whose

states had not been identified. In another 42 bands already identified in the literature, we attribute new quantum numbers sets. Our analysis identifies pure and cross transitions, involving states with higher levels of rotational excitation. As an analytical formula is possible for rovovibrational energy of the 1B_2 e 3A_1 state (with geometry $D_{\infty h}$), we build a database that allows the identification of new rovovibracionais transitions relating to water in the spectrum of sunspots. Following the identification of those states, we considered the consequences of the occurrence of excited states in sunspots. We considered the possibility that an increase in the magnetic field in this region could be related to the presence of water molecules in the triplet state. Excited states may also contribute to the reduction of intermolecular forces with important implications related to the dynamics of sunspots.

Acknowledgements We acknowledge the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico for their financial support of this work.

References

1. Wöhl H (1969) On H_2O in sunspots. *Sol Phys* 9:394–396
2. Russell HN (1934) Molecules in the sun and stars. *Astrophys J* 79: 317–342
3. Kuiper GP (1963) Infrared of stars and planets, II. Water vapor in omicron CETI. *Commun Lunar Planet Lab* 1:179–188
4. Tennyson J, Zobov NE, Williamson R et al (2001) Experimental energy levels of the water molecule. *J Phys Chem Ref Data* 30:735. doi:10.1063/1.1364517
5. Karthikeyan B, Bagare SP, Rajamanickam N, Raja V (2009) On the search for BF, BH and BS molecular lines in sunspot spectra. *Astrophys J* 31:6–12. doi:10.1016/j.astrophys.2008.10.009
6. Solanki SK (2003) Sunspots: an overview. *Astron Astrophys Rev* 11:153–286. doi:10.1007/s00159-003-0018-4
7. Berdyugina SV, Solanki SK, Frutiger C (2003) The molecular Zeeman effect and diagnostics of solar and stellar magnetic fields. *Astron Astrophys* 412:513–527. doi:10.1051/0004-6361:20031473
8. Penn MJ, Walton S, Chapman G et al (2003) Temperature dependence of molecular line strengths and Fe I 1565 nm Zeeman splitting in a sunspot. *Sol Phys* 213:55–67. doi:10.1023/A:1023271511373
9. Gaur VP, Pande MC, Tripathi BM (1973) Molecular abundances in sunspots. *Bull Astron Inst Czechoslov* 24:138
10. Pande MC, Gaur VP (1975) CO_2 and HCN in sunspots. *Nature* 253: 104–104. doi:10.1038/253104a0
11. Wallace L, Hinkle K (2001) Detection of the $1.6 \mu m$ E 4 Π –A 4 Π FeH system in sunspot and cool star spectra. *Astrophys J* 559:424–427. doi:10.1086/322382
12. Bagare SP, Kumar KB, Rajamanickam N (2006) Identification of AlF molecular lines in sunspot umbral spectra. *Sol Phys* 234:1–20. doi:10.1007/s11207-006-0079-4
13. Sriramachandran P, Bagare SP, Rajamanickam N, Balachandrakumar K (2008) Presence of LaO, ScO and VO molecular lines in sunspot umbral spectra. *Sol Phys* 252:267–281. doi:10.1007/s11207-008-9261-1

14. Bernath PF (2002) The spectroscopy of water vapour: experiment, theory and applications. *Phys Chem Chem Phys* 4:1501–1509. doi:10.1039/b200372d
15. Kisiel Z (2001) Assignment and analysis of complex rotational spectra. In: *Spectrosc. from Sp.* Springer Netherlands, Dordrecht, pp 91–106
16. King GW (1947) The asymmetric rotor. VI. Calculation of higher energy levels by means of the correspondence principle. *J Chem Phys* 15:820–830. doi:10.1063/1.1746344
17. Gora EK (1965) An asymptotic method in asymmetric rotor theory. *J Mol Spectrosc* 16:378–405. doi:10.1016/0022-2852(65)90130-X
18. Marstokk K-M, Møllendal H (1969) Computer programs for the asymmetric rotor. *J Mol Struct* 4:470–472. doi:10.1016/0022-2860(69)85013-1
19. King GW, Hainer RM, Cross PC (1943) The asymmetric rotor. I. Calculation and symmetry classification of energy levels. *J Chem Phys* 11:27–42. doi:10.1063/1.1723778
20. Watson JKG (1977) *Vibrational spectra and structure*, vol 6. Elsevier, Amsterdam
21. Polyansky OL, Zobov NF, Viti S et al (1997) Water on the sun: line assignments based on variational calculations. *Science* 277:346–348. doi:10.1126/science.277.5324.346
22. Polyansky OL, Zobov NF, Viti S et al (1997) High-temperature rotational transitions of water in sunspot and laboratory spectra. *J Mol Spectrosc* 186:422–447. doi:10.1006/jmsp.1997.7449
23. Polyansky OL, Busler JR, Guo B et al (1996) The emission spectrum of hot water in the region between 370 and 930 cm⁻¹. *J Mol Spectrosc* 176:305–315. doi:10.1006/jmsp.1996.0091
24. Tennyson J, Polyansky OL (1998) Water on the sun: the sun yields more secrets to spectroscopy. *Contemp Phys* 39:283–294. doi:10.1080/001075198181955
25. Cai Z-L, Tozer DJ, Reimers JR (2000) Time-dependent density-functional determination of arbitrary singlet and triplet excited-state potential energy surfaces: application to the water molecule. *J Chem Phys* 113:7084–7096. doi:10.1063/1.1312826
26. Becke AD (1988) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys Rev A* 38:3098–3100. doi:10.1103/PhysRevA.38.3098
27. Lee C, Yang W, Parr RG (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys Rev B* 37:785–789. doi:10.1103/PhysRevB.37.785
28. Vosko SH, Wilk L, Nusair M (1980) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can J Phys* 58:1200–1211. doi:10.1139/p80-159
29. Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J Chem Phys* 82:270. doi:10.1063/1.448799
30. Wadt WR, Hay PJ (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J Chem Phys* 82:284. doi:10.1063/1.448800
31. Hay PJ, Wadt WR (1985) Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J Chem Phys* 82:299. doi:10.1063/1.448975
32. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB et al. (2003) Gaussian 03. Gaussian Inc, Wallingford
33. Wallace L, Bernath P, Livingston W et al (1995) Water on the sun. *Science* 268:1155–1158. doi:10.1126/science.7761830
34. Wallace L, Livingston W, Hinkle K, Bernath P (1996) Infrared spectral atlases of the sun from NOAO. *Astrophys J Suppl Ser* 106:165. doi:10.1086/192333
35. Polyansky O, Zobov N, Viti S, Tennyson J (1998) Water vapor line assignments in the near infrared. *J Mol Spectrosc* 189:291–300. doi:10.1006/jmsp.1998.7557
36. Tennyson J, Bernath PF, Brown LR et al (2014) A database of water transitions from experiment and theory (IUPAC technical report). *Pure Appl Chem* 86:71–83. doi:10.1515/pac-2014-5012
37. Wilson EB Jr, Decius JC, Cross PC (1980) *Molecular vibrations: the theory of infrared and raman vibrational spectra*. Dover Publications, New York
38. Cai R, Yang H, He J, Zhu W (2009) The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds. *J Mol Struct* 938:15–19. doi:10.1016/j.molstruc.2009.08.037
39. Lozitsky VG (2016) Indications of 8-kilogauss magnetic field existence in the sunspot umbra. *Adv Sp Res* 57:398–407. doi:10.1016/j.asr.2015.08.032
40. Hotta H, Rempel M, Yokoyama T (2016) Large-scale magnetic fields at high Reynolds numbers in magnetohydrodynamic simulations. *Science* 351:1427–1430. doi:10.1126/science.aad1893