

Cianopoliinos no Meio Interestelar: Obtenção *in silico* de Constantes Rotacionais

Cyanopolynes in the Interstellar Medium: Obtaining Rotational Constants *in silico*

Gilberto Anders,^a Eloi A. Silva Filho^{a,*}

^aUniversidade Federal do Espírito Santo (UFES), Departamento de Química, CEP 29075-010, Vitória-ES, Brasil

*E-mail: eloisilv@gmail.com

Submissão: 12 de Agosto de 2025 – Aceite: 9 de Março de 2026 – Publicado online: 23 de Março de 2026

This work investigates linear cyanopolynes (HC_nN) using computational quantum chemistry methods (DFT/B3LYP/6-311G(3df,3pd)) to estimate corrected rotational constants (B) relevant to rotational spectroscopy in the interstellar medium. Theoretical constants, dipole moments, and vibrational corrections were calculated. Two empirical models were developed: one based on the dipole moment and another on the molecular mass. Both showed good correlation with experimental data; however, the molecular mass model demonstrated a lower average percentage error (0.81% vs. 0.94%) and greater robustness for extrapolations. The results aid in predicting rotational transitions of yet undetected cyanopolynes, contributing reliable parameters for astrophysical studies in regions such as TMC-1 and IRC+10216. The approach is also applicable to other molecular chains relevant to astrochemistry.

Keywords: Cyanopolynes; interstellar medium; rotational constants; molecular model; dipole moment; rotational spectroscopy.

1. Introdução

A astroquímica é um campo interdisciplinar em franco crescimento, situado na interseção entre a Astronomia, a Química e a Física. Seu foco central é compreender a formação, evolução e destruição das espécies químicas no Universo, investigando os processos químicos que ocorrem em ambientes extremos e de difícil replicação em laboratório. O marco inicial da astroquímica moderna é considerado o ano de 1963, quando a detecção do radical hidroxila (OH) por radioastronomia evidenciou a presença de espécies químicas no meio interestelar (MIE).¹ Desde então, a aplicação de técnicas espectroscópicas, especialmente na faixa do rádio, possibilitou a identificação de cerca de 300 espécies químicas em ambientes como envelopes circunstelares, regiões de formação estelar e, em especial, nuvens moleculares frias e densas.^{1,2}

O MIE é composto por gás e poeira distribuídos entre as estrelas, contendo espécies atômicas, moleculares e iônicas.³ As nuvens moleculares (subestruturas densas dentro do MIE) apresentam temperaturas da ordem de 10 K e densidades entre 10^4 e 10^5 partículas/cm³.³ Essas condições favorecem a formação e estabilização de espécies químicas que, em condições terrestres, seriam altamente reativas ou instáveis. Entre as regiões de maior relevância, destaca-se a *Nuvem*

Molecular Taurus 1 (TMC-1), localizada a aproximadamente 450 anos-luz da Terra, conhecida por sua riqueza química e por ser um ambiente em que diversas moléculas orgânicas complexas foram detectadas pela primeira vez.

Entre as espécies presentes no MIE, os cianopoliinos (HC_nN) merecem destaque. São moléculas lineares contendo cadeias carbônicas com alternância de ligações simples e triplas, onde, em suas extremidades, há um grupo ciano ($-\text{CN}$) e um átomo de hidrogênio. Estas moléculas são de especial interesse por sua estabilidade em ambientes interestelares, por suas propriedades espectroscópicas marcantes (altos momentos de dipolo) e pelo seu potencial em eletrônica molecular, uma vez que exibem características associadas à condução de corrente elétrica.⁴

O menor cianopoliino identificado, cianoacetileno (HC_3N), foi observado inicialmente em 1971 na região de Sgr B2,⁵ enquanto o maior, cianopentaacetileno (HC_{11}N), foi detectado em TMC-1.⁶ Espécies como HC_3N e HC_5N também foram observadas na atmosfera da lua Titã, reforçando a importância dos cianopoliinos como potenciais precursores químicos em ambientes astrobiologicamente relevantes.⁷⁻⁹ Além disso, cianopoliinos foram identificados em envelopes circunstelares, como na estrela rica em carbono IRC+10216 e na nebulosa protoplanetária CRL 2688.¹⁰ Os primeiros membros da série (HC_3N , HC_5N , HC_7N , HC_9N

e HC₁₁N) foram detectados principalmente em ambientes como TMC-1,^{11,12} e *Heile's Cloud* 2.¹³

Na atmosfera de Titã, espécies contendo C, N, H e CH₄ são fragmentadas por radiação ultravioleta e partículas energéticas, originando HC₃N e HC₅N entre outros produtos.⁷⁻⁹ A estrutura química dos cianopoliinos consiste em unidades acetilênicas (–C≡C–) repetidas, ligadas a um átomo de hidrogênio e a um grupo ciano (–C≡N), conferindo-lhes estabilidade e propriedades eletrônicas peculiares.

A identificação dessas moléculas no MIE depende fortemente da análise de seus espectros rotacionais. A constante rotacional de equilíbrio (B_e), obtida por métodos de Química Quântica Computacional, pode ser corrigida por efeitos vibracionais para gerar uma constante rotacional aproximada (B), mais próxima dos valores experimentais (B_0), sendo amplamente utilizada na previsão de transições rotacionais.¹⁴ No modelo de rotor rígido, os níveis de energia rotacional de uma molécula linear podem ser descritos por:

$$E_J = hcB_0J(J + 1) \quad (1)$$

onde E_J é a energia do nível rotacional J , h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e B_0 é a constante rotacional corrigida vibracionalmente. Essa constante, por sua vez, depende do momento de inércia da molécula e pode ser expressa como:

$$B_0 = \frac{h}{(8\pi^2 cI)} \quad (2)$$

Assim, cálculos teóricos de B_e a partir de geometrias moleculares otimizadas podem ser posteriormente corrigidos para estimar B , uma constante rotacional ajustada teoricamente, útil na previsão de espectros observáveis por radioastronomia.¹⁴

Cálculos de Química Quântica Computacional têm sido realizados no estudo de cianopoliinos, a fim de buscar compreender as propriedades dessas moléculas no MIE, bem como auxiliar na sua detecção.¹⁵ A detecção de HC₅N e HC₁₁N no MIE, por exemplo, foi prevista a partir de modelos de extrapolação de suas constantes rotacionais.¹⁶ O HC₅N foi estudado com a Teoria de Pares Acoplados, no nível CCSD(T)/cc-pVTZ,¹⁷ e as geometrias de equilíbrio, bem como seus momentos de dipolo, foram utilizados para determinar as densidades de coluna radial dos cianopoliinos na TMC-1.⁶ Em outro estudo, os momentos de dipolo de pequenos cianopoliinos foram obtidos através da Teoria da Perturbação de *Moller-Plesset* de Segunda Ordem (MP2) e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), por meio do funcional BP86 e o conjunto de base 6-31G*. E, ao comparar os resultados encontrados, os pesquisadores perceberam que o método MP2

forneceu valores de momento de dipolo melhores que com o nível DFT/BP86/6-31G*.¹⁸ Outros trabalhos se dedicam ao estudo da estrutura eletrônica de alguns cianopoliinos, por meio de cálculos DFT e CCSD(T).¹⁹⁻²¹

No presente estudo, foi empregado o método DFT^{22,23} com funcional híbrido B3LYP^{24,25} e a base 6-311G(3df,3pd),²⁶⁻²⁸ reconhecidos por seu bom desempenho na predição de propriedades rotacionais.²⁹⁻³¹ Foram investigadas 14 moléculas lineares da série dos cianopoliinos (HC_nN), divididas em dois conjuntos (um de correlação e outro de teste) a fim de validar modelos preditivos simples baseados em propriedades como momento dipolar e massa molecular.

Propomos dois modelos de regressão para estimar constantes rotacionais de cianopoliinos ainda não detectados experimentalmente. Esses modelos podem auxiliar na identificação de novas espécies por espectroscopia rotacional no MIE, especialmente em regiões como TMC-1, além de sugerir tendências estruturais e possíveis propriedades eletrônicas da série.

Para este estudo, selecionaram-se quatorze cianopoliinos lineares da família HC_nN (n ímpar, de 3 a 29), visando analisar tendências estruturais e espectroscópicas em diferentes tamanhos moleculares. Essas moléculas foram escolhidas pela importância astroquímica, já que várias são detectadas no MIE, e pela possibilidade de extrapolar parâmetros para espécies ainda não identificadas, como HC₁₉N a HC₂₉N.

A Figura 1 mostra os cianopoliinos estudados neste trabalho, divididos em dois conjuntos:

- **Conjunto de Correlação (ou de treinamento):** composto pelas moléculas HC₃N, HC₅N, HC₇N, HC₉N, HC₁₁N, HC₁₃N, HC₁₅N e HC₁₇N. Essas moléculas serviram para criar modelos que relacionam constantes rotacionais ao momento dipolar e à massa molecular.
- **Conjunto de Teste (ou de validação):** Inclui HC₁₉N, HC₂₁N, HC₂₃N, HC₂₅N, HC₂₇N e HC₂₉N. Este conjunto serve para validar os modelos e avaliar sua previsão para moléculas maiores que excedem o intervalo de calibração.

Os subconjuntos foram selecionados para equilibrar comprimentos de cadeia, massas moleculares e momentos dipolares, tornando os modelos representativos e generalizáveis. Este trabalho visa obter as constantes rotacionais das moléculas HC₃N a HC₂₉N utilizando modelos de momento dipolo e massa molecular.

2. Métodos Computacionais

Os cálculos de estrutura eletrônica e propriedades moleculares foram realizados no ORCA 5.0,³² usando DFT^{22,24,25,33} com o funcional B3LYP^{24,25} e base 6-311G(3df,3pd).²⁶⁻²⁸ Essa combinação foi escolhida

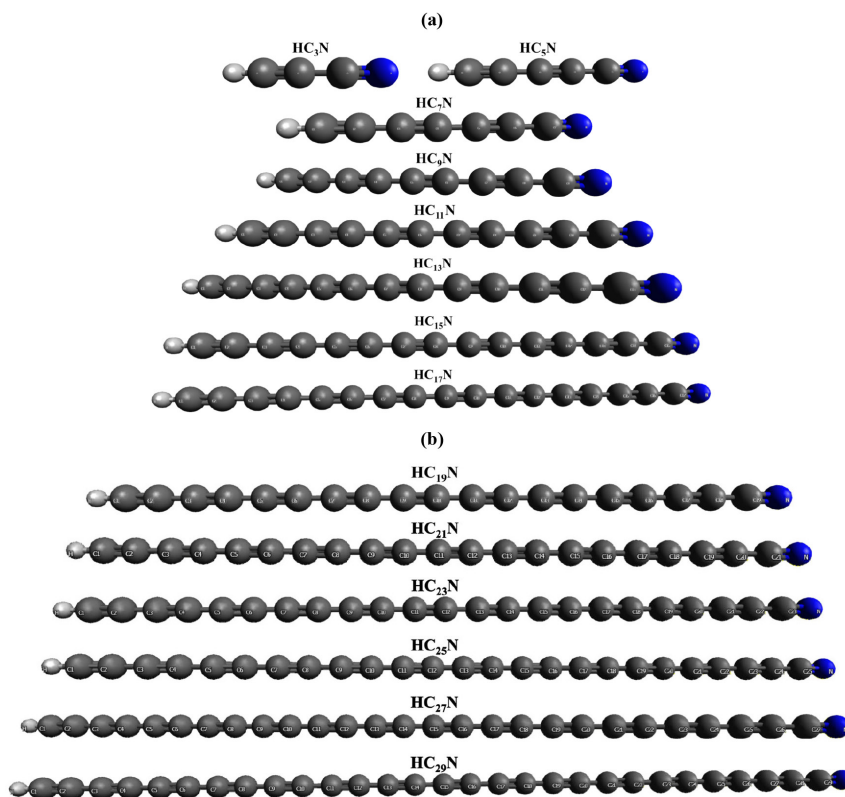


Figura 1. Cianopoliinos estudados nesse trabalho. (a) conjunto de correlação; (b) conjunto de teste

pela sua precisão na predição de constantes rotacionais, comprovada em estudos anteriores.^{29–31}

As simulações foram realizadas em um desktop com processador AMD 2,80 GHz, 4 GB RAM, HD de 1 TB (74 GB livres), armazenamento em nuvem de 200 GB, Windows 10 (64 bits) e placa de vídeo Geforce RTX 3080 Ti, que acelerou cálculos exigentes.

O cálculo foi realizado em duas etapas principais:

- I. **Construção das estruturas moleculares:** As estruturas dos cianopoliinos lineares HC_nN (com n de 3 a 29) foram elaboradas de maneira linear, considerando a alternância entre ligações simples e triplas na cadeia carbônica. Para esse procedimento, foi utilizada a versão 2.5.1 do software Gabedit.³⁴
- II. **Otimização geométrica:** realizada para determinar a estrutura de menor energia de cada cianopoliino. Para garantir o relaxamento adequado dos parâmetros geométricos, foram empregados critérios de convergência rigorosos, com tolerâncias de:
 - $\Delta E < 5 \times 10^{-6}$ Eh;
 - Gradiente máximo $< 3 \times 10^{-4}$ Eh/bohr;
 - Gradiente RMS $< 1 \times 10^{-4}$ Eh/bohr;
 - Deslocamento máximo $< 4 \times 10^{-3}$ bohr; e
 - Deslocamento RMS $< 2 \times 10^{-3}$ bohr.
- III. **Cálculo de frequências vibracionais:** conduzido para verificar se as estruturas otimizadas correspondiam a mínimos reais na superfície de energia potencial

(mínimos locais ou global). A ausência de frequências imaginárias confirmou que todas as estruturas otimizadas são estáveis.

As constantes rotacionais de equilíbrio (B_e), de natureza teórica, foram obtidas diretamente das geometrias moleculares otimizadas, a partir dos momentos principais de inércia calculados. Como as constantes rotacionais experimentais (B_0) incluem correções vibro-rotacionais, foi necessário aplicar correções harmônicas aproximadas para ajustar os valores teóricos de B_e e estimar constantes rotacionais mais próximas da realidade experimental.^{35,36}

Para isso, calculou-se a diferença vibracional (ΔB) para as moléculas da série HC_nN com dados experimentais disponíveis (HC_3N a HC_{17}N). Com base nessas diferenças e nas frequências vibracionais obtidas via DFT, foi ajustado um modelo de regressão que permite estimar (ΔB) para moléculas maiores (HC_{19}N a HC_{29}N), cujos valores de B_0 ainda não foram determinados experimentalmente. A constante rotacional corrigida teoricamente para cada espécie foi, então, estimada pela relação:

$$B = B_e - \Delta B \quad (3)$$

Essa abordagem empírica permitiu incorporar uma correção sistemática aos valores teóricos, fornecendo estimativas de constantes rotacionais mais realistas e comparáveis com dados observacionais.^{35,37}

Além disso, foram calculados os momentos de dipolo elétrico para todas as moléculas estudadas. Esses valores são essenciais tanto para a espectroscopia rotacional (dado que apenas moléculas com momento dipolar permanente emitem nas faixas observáveis por radioastronomia),^{38,1} quanto para o desenvolvimento dos modelos de correlação abordados nas seções seguintes.

Com os dados obtidos, foram desenvolvidos dois modelos empíricos com o objetivo de prever a constante rotacional B_0 de cianopoliinos lineares com base em propriedades moleculares simples e facilmente acessíveis computacionalmente. Os modelos foram desenvolvidos e ajustados no Microsoft Excel,³⁹ usando regressão linear e análise estatística. Os modelos propostos são:

- **Modelo Dipolar:** associa o momento dipolar μ da molécula à sua constante rotacional B_0 , estabelecendo uma relação funcional entre ambos. A hipótese subjacente é que a variação do momento dipolar ao longo da série dos cianopoliinos acompanha, de certa forma, as mudanças na estrutura eletrônica e na distribuição de massa, influenciando o momento de inércia da molécula. A análise de regressão foi realizada com os dados do conjunto de treinamento, e a validade da equação foi posteriormente testada com as moléculas do conjunto de validação.
- **Modelo de Massa Molecular:** relaciona o momento de inércia inversamente à constante rotacional. Considerando que o momento de inércia está diretamente relacionado à massa e ao comprimento da molécula, assume-se que a constante B_0 apresenta variação inversamente proporcional à massa molecular total da espécie. Para descrever essa relação, foi empregado um ajuste por regressão linear, que resultou na equação correspondente.

Os modelos foram avaliados pelos critérios estatísticos coeficiente de determinação (R^2), MAE e MAPE, considerando a qualidade do ajuste e a capacidade preditiva. A comparação entre os dois modelos fornece subsídios para discutir qual propriedade molecular é mais adequada na extrapolação de dados espectroscópicos para cianopoliinos ainda não detectados experimentalmente.

Para as moléculas do conjunto de teste (HC_{19}N a HC_{29}N), como não há dados experimentais disponíveis para a constante rotacional B_0 , os valores de ΔB foram estimados com base no modelo de regressão linear que apresentou o maior coeficiente de determinação (R^2) no ajuste com os dados do conjunto de treinamento. Essas correções vibracionais estimadas foram então subtraídas dos valores teóricos de B_e para obter estimativas de B_0 (constantes rotacionais corrigidas).

3. Resultados e Discussão

As constantes rotacionais B_e foram obtidas para quatorze cianopoliinos lineares por meio de cálculos de estrutura eletrônica baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o funcional B3LYP e a base 6-311G(3df,3pd). Os resultados teóricos foram comparados com valores experimentais disponíveis na literatura para os oito primeiros membros da série (HC_3N a HC_{17}N), mostrando concordância exata com os valores reportados (o que valida a metodologia empregada para os membros superiores da série, ainda não detectados experimentalmente).

A Tabela 1 apresenta os dados de momento dipolar, massa molecular e constante rotacional (teórica e experimental) para os conjuntos de treinamento e teste.

Para estimar os valores de ΔB (correção vibracional harmônica) das moléculas do conjunto de teste (HC_{19}N a HC_{29}N), foi ajustado um modelo de regressão linear a partir dos dados do conjunto de treinamento, no qual ΔB pôde ser obtido experimentalmente. Nesse modelo, a variável dependente é ΔB , e a variável independente é uma propriedade molecular como a massa molecular ou o momento de dipolo. Portanto, a regressão é feita sobre as correções ΔB , que representam a diferença entre o valor teórico (B_e) e o experimental (B_0), e não diretamente nas constantes rotacionais B_e ou B_0 .

O modelo baseado na massa molecular apresentou o maior coeficiente de determinação (R^2) e, portanto, foi adotado para estimar no conjunto de teste. Essas correções estimadas foram então subtraídas dos valores teóricos B_e para fornecer estimativas corrigidas das constantes rotacionais B_0 (ou simplesmente $B = B_e - \Delta B$ estimado), conforme apresentado na Tabela 1.

O primeiro modelo avaliado assume uma relação funcional entre a correção vibracional harmônica ΔB e o momento de dipolo, μ . Para isso, foi realizada uma regressão do tipo potencial, baseada nos dados do conjunto de treinamento, no qual ΔB pôde ser obtido experimentalmente.

$$\Delta B = \alpha \cdot \mu^\beta \quad (4)$$

em que μ representa momento de dipolo, utilizado como variável independente. α e β são parâmetros ajustados, que são, respectivamente, 4,7126 e -6,185. A correlação entre ΔB e μ no conjunto de treinamento, ajustada pelo modelo potencial, mostrado na Figura 2.

O modelo apresenta um ajuste adequado ($R^2 = 0,9972$), indicando dependência funcional entre as variáveis. A equação ajustada segue o tipo ΔB (eq.4), cujos parâmetros α e γ são, respectivamente, 4,7126 e -6,185, determinados por regressão não linear. Isso sugere forte correlação matemática entre a correção vibracional harmônica ΔB e o momento de

Tabela 1. Propriedades moleculares, constantes rotacionais e correções vibracionais (experimentais e estimadas) para os cianopoliinos HC_nN

Espécie Química	Massa Molecular (u)	Momento de Dipolo (Debye)	B_e (cm ⁻¹)	B_0 (cm ⁻¹)	ΔB (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	Conjunto
HC ₃ N	51,05	3,753	0,153217	0,151740 ^a	0,001477	0,151740	Treinamento
HC ₅ N	75,07	4,523	0,044797	0,044408 ^b	0,000389	0,044408	Treinamento
HC ₇ N	99,09	5,210	0,018973	0,018813 ^c	0,000160	0,018813	Treinamento
HC ₉ N	123,11	5,832	0,009773	0,009691 ^d	0,000082	0,009691	Treinamento
HC ₁₁ N	147,14	6,393	0,005688	0,005639 ^e	0,000049	0,005639	Treinamento
HC ₁₃ N	171,16	6,905	0,003599	0,003568 ^f	0,000031	0,003568	Treinamento
HC ₁₅ N	195,18	7,370	0,002421	0,002400 ^g	0,000021	0,002400	Treinamento
HC ₁₇ N	219,20	7,793	0,001706	0,001691 ^g	0,000015	0,001691	Treinamento
HC ₁₉ N	243,22	8,176	0,001247	—	1,03 x 10 ⁻⁵ *	0,001237 *	Teste
HC ₂₁ N	267,25	8,529	0,000940	—	7,67 x 10 ⁻⁶ *	0,000932 *	Teste
HC ₂₃ N	291,27	8,845	0,000725	—	5,86 x 10 ⁻⁶ *	0,000719 *	Teste
HC ₂₅ N	315,29	9,132	0,000572	—	4,57 x 10 ⁻⁶ *	0,000567 *	Teste
HC ₂₇ N	339,31	9,392	0,000458	—	3,63 x 10 ⁻⁶ *	0,000454 *	Teste
HC ₂₉ N	363,33	9,627	0,000373	—	2,94 x 10 ⁻⁶ *	0,000370 *	Teste

^a,⁴⁰ ^b,⁴¹ ^c,⁴² ^d,⁴³ ^e,⁴⁴ ^f,⁴⁵ ^g,⁴⁶ Os números sobrescritos indicam referências. (—) não disponível. *Os valores de ΔB e B_0 , assinalados com “asterisco”, foram estimados utilizando o modelo baseado na massa molecular (apresentado na seção 3.3), visto que apresentou o maior coeficiente de determinação (R^2) no ajuste com os dados do conjunto de treinamento.

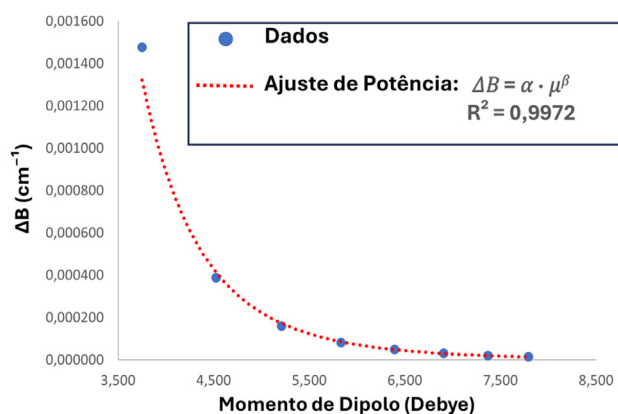


Figura 2. Correlação entre a correção vibracional harmônica e o momento de dipolo (μ) para os cianopoliinos do conjunto de treinamento. Os dados correspondem aos cianopoliinos do conjunto de treinamento (HC₃N a HC₁₇N)

dipolo para o conjunto de treinamento.

Ao testar o modelo com HC₁₉N a HC₂₉N, nota-se que o erro percentual aumenta conforme cresce o comprimento da cadeia carbônica, como mostra a Tabela 2.

A seguir, foi calculado o erro percentual relativo (*EPR*),

utilizando a seguinte equação:

$$EPR = \left(\frac{\Delta B}{B_e} \right) \times 100 \quad (5)$$

Os resultados mostram que a acurácia do modelo diminui à medida que a molécula fica maior. O erro percentual na predição aumenta de 0,86% em HC₁₉N para mais de 1,04% em HC₂₉N, indicando limitações do modelo ao usar apenas o momento de dipolo para prever correções vibracionais em cadeias longas.

O erro relativo médio (*ERM*) do modelo baseado no momento de dipolo foi calculado para o conjunto de teste a partir da diferença entre a constante rotacional corrigida estimada pelo modelo (B) e a constante rotacional de equilíbrio teórica (B_e), conforme a equação:

$$ERM = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{B_i - B_{e,i}}{B_{e,i}} \right| \times 100\% \quad (6)$$

onde B_i é o valor da constante rotacional corrigida estimada

Tabela 2. *EPR* na estimativa de B a partir do modelo de dipolo para os cianopoliinos HC₁₉N a HC₂₉N

Espécie Química	B_e (cm ⁻¹)	ΔB (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	<i>EPR</i> (%)
HC ₁₉ N	0,001247	1,07 x 10 ⁻⁵	0,001236	0,8568
HC ₂₁ N	0,000940	8,24 x 10 ⁻⁶	0,000932	0,8763
HC ₂₃ N	0,000725	6,57 x 10 ⁻⁶	0,000718	0,9075
HC ₂₅ N	0,000572	5,40 x 10 ⁻⁶	0,000567	0,9431
HC ₂₇ N	0,000458	4,54 x 10 ⁻⁶	0,000453	0,9908
HC ₂₉ N	0,000373	3,89 x 10 ⁻⁶	0,000369	1,0443

pelo modelo para a molécula i , $B_{e,i}$ é o valor teórico obtido por química quântica computacional para a mesma molécula, e N é o número total de moléculas no conjunto de teste. Essa métrica avalia quanto o modelo vibracional reduz a diferença entre valores teóricos não corrigidos e aqueles ajustados pela regressão.

O ERM de 0,94% mostra que o modelo de dipolo tem desempenho razoável para moléculas pequenas, mas perde precisão em cadeias carbônicas longas. Isso ocorre porque o momento dipolar satura com o aumento da cadeia, enquanto o momento de inércia (e, consequentemente, a constante rotacional B) segue variando, limitando a capacidade do modelo de prever mudanças estruturais e dinâmicas em cianopoliinos maiores.

O segundo modelo avaliado assume uma relação funcional entre a correção vibracional harmônica ΔB e massa molecular, M . Para isso, foi realizada uma regressão do tipo potencial, baseada nos dados do conjunto de treinamento, no qual ΔB pôde ser obtido experimentalmente, como calculado pela equação (7).

$$\Delta B = \gamma \cdot M^\delta \quad (7)$$

onde μ representa a massa molecular, utilizada como variável independente. γ e δ são parâmetros ajustados, que são, respectivamente, 295,89 e -3,126. A Figura 3 apresenta a correlação entre ΔB e M no conjunto de treinamento, ajustada pelo modelo potencial.

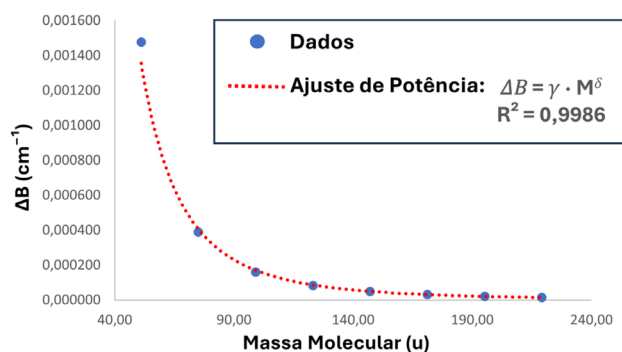


Figura 3. Correlação entre a correção vibracional harmônica ΔB e massa molecular (M) para os cianopoliinos do conjunto de treinamento. Os dados correspondem aos cianopoliinos do conjunto de treinamento (HC_3N a HC_{17}N)

O modelo ajusta-se bem ($R^2 = 0,9986$), indicando forte relação funcional entre as variáveis. A equação resultante, do tipo ΔB (eq. 7), tem parâmetros γ e δ , obtidos por regressão não linear, são respectivamente, 295,89 e -3,126.

A análise da regressão potencial resultou em um coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,9986$), indicando uma correlação matemática superior à encontrada no modelo com base no momento de dipolo. Ao utilizar este modelo para as moléculas do conjunto de teste, observou-se um aumento na precisão das estimativas de ΔB , principalmente para espécies de maior massa molecular.

A Tabela 3 mostra os valores de massa molecular, correções vibracionais estimadas (ΔB) e resultados obtidos B_0 . O modelo foi aplicado ao conjunto de teste (HC_{19}N a HC_{29}N) para estimar novas constantes rotacionais corrigidas. O desempenho foi avaliado usando o erro percentual relativo (EPR) conforme a equação apresentada.

O erro percentual da estimativa de B_0 é significativamente menor que no modelo de dipolo, ficando abaixo de 0,7% mesmo para HC_{29}N . Os dados mostram que o modelo baseado na massa molecular apresenta melhor desempenho e menores desvios em toda a série testada. O erro percentual também diminui com o aumento da cadeia carbônica, indicando que a massa molecular é uma variável preditora mais estável e robusta para a correção vibracional em cianopoliinos longos.

O erro relativo médio (ERM) do modelo baseado no momento de massa molecular foi calculado para o conjunto de teste a partir da diferença entre a constante rotacional corrigida estimada pelo modelo (B) e a constante rotacional de equilíbrio teórica (B_e) onde o ERM obtido foi de , valor ligeiramente inferior ao observado no modelo baseado no momento dipolar (0,94%). Esse resultado evidencia a maior precisão do modelo de massa molecular na predição da constante rotacional corrigida B , especialmente em cadeias carbônicas mais longas. Além disso, observou-se uma tendência de leve diminuição do erro com o aumento da massa molecular, o que reforça a estabilidade e robustez dessa variável como preditora da correção vibracional ΔB em cianopoliinos lineares.

Foram avaliados dois modelos empíricos para a estimativa da correção vibracional harmônica ΔB (e,

Tabela 3. Estimativas das constantes rotacionais e erro percentual para HC_{19}N a HC_{29}N usando o modelo de massa molecular

Espécie Química	B_e (cm^{-1})	ΔB (cm^{-1})	B (cm^{-1})	EPR (%)
HC_{19}N	0,001247	$1,03 \times 10^{-5}$	0,001237	0,8251
HC_{21}N	0,000940	$7,67 \times 10^{-6}$	0,000932	0,8156
HC_{23}N	0,000725	$5,86 \times 10^{-6}$	0,000719	0,8080
HC_{25}N	0,000572	$4,57 \times 10^{-6}$	0,000567	0,7994
HC_{27}N	0,000458	$3,63 \times 10^{-6}$	0,000454	0,7937
HC_{29}N	0,000373	$2,94 \times 10^{-6}$	0,000370	0,7867

por consequência, da constante rotacional corrigida B): um baseado no momento dipolar (μ) e outro na massa molecular (M). Ambos foram ajustados por regressão potencial utilizando o conjunto de treinamento e avaliados com base em seu desempenho preditivo sobre o conjunto de teste (moléculas HC₁₉N a HC₂₉N).

O modelo dipolar tem baixo erro relativo médio (ERM) para moléculas pequenas de 0,94%, mas seu desempenho diminui com o aumento da cadeia. O momento dipolar estabiliza enquanto o momento de inércia (e , consequentemente, o valor de B) continua variando, reduzindo a precisão do modelo e aumentando erros acima de 1% em cadeias moderadas.

O modelo baseado na massa molecular apresentou ERM baixo (0,805%) e erros percentuais individuais menores que 0,83%, mesmo para moléculas longas. Observou-se queda no erro com o aumento da cadeia, indicando que a massa molecular é uma variável preditora robusta em séries homólogas. Diferente do modelo de dipolo, o modelo de massa não mostrou erros altos sequer na extrapolação para HC₂₉N.

A massa molecular é um preditor mais eficiente da constante rotacional ajustada para cianopoliinos lineares, sendo preferível para prever constantes rotacionais de moléculas ainda não detectadas, porém potenciais candidatas à detecção futura por instrumentos espectroscópicos mais sensíveis.

Este resultado apresenta implicações práticas significativas para a espectroscopia rotacional na área de astroquímica, ao possibilitar aprimoramento na busca por moléculas interestelares em regiões como TMC-1 e IRC+10216. A aplicação de previsões mais precisas acerca das transições rotacionais contribui para facilitar a identificação de novas espécies moleculares no meio interestelar.

4. Conclusão

Este estudo comparou dois modelos empíricos para estimar a constante rotacional corrigida (B) de cianopoliinos lineares HC _{n} N no meio interestelar, usando propriedades moleculares obtidas por Química Quântica Computacional. O modelo baseado na massa molecular mostrou-se mais preciso e consistente que o modelo baseado no momento de dipolo (0,805% contra 0,94%), especialmente para moléculas com cadeias maiores.

A validação dos dados mostrou que as constantes rotacionais corrigidas estimadas são compatíveis com os valores experimentais, comprovando a confiabilidade do método para prever constantes de moléculas ainda não detectadas no espaço. As correções vibracionais alinharam os resultados teóricos aos dados espectroscópicos,

viabilizando sua aplicação na astrofísica molecular.

Os resultados são importantes para a radioastronomia, pois permitem prever transições rotacionais de cianopoliinos ainda não catalogados, facilitando a identificação de novas moléculas em ambientes como TMC-1 e IRC+10216. As constantes rotacionais estimadas trazem parâmetros essenciais para buscas espectroscópicas com radiotelescópios sensíveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFES pelo apoio na realização deste trabalho e ao apoio financeiro da CAPES (código de financiamento 001).

Referências Bibliográficas

- McGuire, B. A.; 2021 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **2022**, 259, 1. [[Crossref](#)]
- Müller, H. S. P.; Schlöder, F.; Stutzki, J.; Winnewisser, G.; The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a Useful Tool for Astronomers and Spectroscopists. *Journal of Molecular Structure* **2005**, 742, 215. [[Crossref](#)]
- Maciel, W. J.; *Astrofísica do Meio Interestelar*; Ed. USP: São Paulo, 2002.
- Bryce, M. R.; A Review of Functional Linear Carbon Chains (Oligynes, Polyynes, Cumulenes) and Their Applications as Molecular Wires in Molecular Electronics and Optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry C* **2021**, 9, 10524. [[Crossref](#)]
- Turner, B. E.; Detection of Interstellar Cyanoacetylene. *The Astrophysical Journal* **1971**, 163, L35. [[Crossref](#)]
- Bell, M. B.; Feldman, P. A.; Travers, M. J.; McCarthy, M. C.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P.; Detection of HC₁₁N in the Cold Dust Cloud TMC-1. *The Astrophysical Journal* **1997**, 483, L61. [[Crossref](#)]
- Coupeaud, A.; Pietri, N.; Allouche, A.; Aycard, J. P.; Couturier-Tamburelli, I.; Experimental and Theoretical Investigation of HC₃N Adsorption on Amorphous Ice Surface: Simulation of the Interstellar Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, 112, 8024. [[Crossref](#)]
- Couturier-Tamburelli, I.; Pietri, N.; Gudipati, M. S.; Simulation of Titan's Atmospheric Photochemistry. *Astronomy & Astrophysics* **2015**, 578, A111. [[Crossref](#)]
- Kunde, V.; Aikin, A.; Hanel, R.; Jennings, D. E.; Maguire, W. C.; Samuelson, R. E.; C₄H₂, HC₃N and C₂N₂ in Titan's Atmosphere. *Nature* **1981**, 292, 686. [[Crossref](#)]
- Bach, T.; Graham, D.; Rieu, N. Q.; HC₉N from the Envelopes of IRC+10216 and CRL2688. *Astronomy & Astrophysics* **1993**, 277, 133. [[Link](#)]
- Cernicharo, J.; Marcelino, N.; Pardo, J. R.; Agúndez, M.; Tercero,

- B.; de Vicente, P.; Cabezas, C.; Bermúdez, C.; Interstellar Nitrile Anions: Detection of C_3N^- and C_5N^- in TMC-1. *Astronomy & Astrophysics* **2020**, *641*, L9. [Crossref]
12. Cernicharo, J.; Marcelino, N.; Agúndez, M.; Bermúdez, C.; Cabezas, C.; Tercero, B.; Pardo, J. R.; Discovery of HC_4NC in TMC-1: A Study of the Isomers of HC_3N , HC_5N , and HC_7N . *Astronomy & Astrophysics* **2020**, *642*, L8. [Crossref]
 13. Edwards, S. J.; Freeman, C. G.; McEwan, M. J.; Some Ion Chemistry of HC_5N . *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, *279*, 82. [Crossref]
 14. Trabelsi, T.; Esposito, V. J.; Francisco, J. S.; Vibrational, Rotational, and Electronic Spectroscopy for Possible Interstellar Detection of $AlNH_2$ and $HAlNH$. *The Astrophysical Journal* **2023**, *949*, 55. [Crossref]
 15. Taniguchi, K.; Gorai, P.; Tan, J. C.; Carbon-Chain Chemistry in the Interstellar Medium. *Astrophysics and Space Science* **2024**, *369*, article number 34. [Crossref]
 16. Arnau, A.; Tuñón, I.; Silla, E.; Andrés, J. M.; HC_nN : The Largest Molecules in the Interstellar Medium. *Journal of Chemical Education* **1990**, *67*, 905. [Crossref]
 17. Botschwina, P.; Horn, M.; Accurate Equilibrium Structure and Electric Dipole Moment of HC_5N : Predictions on the Basis of Large-Scale Coupled Cluster Calculations. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1997**, *185*, 191. [Crossref]
 18. Moliner, V.; Andrés, J.; Arnau, A.; Silla, E.; Tuñón, I.; Rotational Constants and Dipole Moments of Interstellar Polyynes: a Comparative MP2 and Density Functional (BP86) Study. *Chemical Physics* **1996**, *206*, 57. [Crossref]
 19. Botschwina, P.; Spectroscopic Properties of Interstellar Molecules: Theory and Experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 3337. [Crossref]
 20. Qi, J. Y.; Chen, M. D.; Wu, W.; Zhang, Q. E.; Au, C. T.; Parity Alternation of Interstellar Molecules Cyanopolyynes HC_nN ($n = 1-17$). *Chemical Physics* **2009**, *364*, 31. [Crossref]
 21. Woon, D. E.; Herbst, E.; Quantum Chemical Predictions of the Properties of Known and Postulated Neutral Interstellar Molecules. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **2009**, *185*, 273. [Crossref]
 22. Kohn, W.; Sham, L. J.; Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140*, A1133. [Crossref]
 23. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J.; Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623. [Crossref]
 24. Becke, A. D.; Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648. [Crossref]
 25. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785. [Crossref]
 26. McLean, A. D.; Chandler, G. S.; Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second-Row Atoms, $Z = 11-18$. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 5639. [Crossref]
 27. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A.; Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, *72*, 650. [Crossref]
 28. Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R.; Efficient Diffuse Function-Augmented Basis Sets for Anion Calculations. *Journal of Computational Chemistry* **1983**, *4*, 294. [Crossref]
 29. Varadwaj, P. R.; Density Functional Theoretical (DFT) Study for the Prediction of Spectroscopic Parameters of ClCCCN. *arXiv* **2005**. [Crossref]
 30. Boese, A. D.; Klopper, W.; Martin, J. M. L.; Assessment of Various Density Functionals and Basis Sets for the Calculation of Molecular Anharmonic Force Fields. *arXiv* **2005**. [Crossref]
 31. Barone, V.; Accuracy Meets Feasibility for the Structures and Rotational Constants of the Molecular Bricks of Life: A Joint Venture of DFT and Wave-Function Methods. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2023**, *14*, 5883. [Crossref]
 32. Neese, F.; Software Update: the ORCA Program System – Version 5.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2022**, *12*, e1606. [Crossref]
 33. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J.; Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623. [Crossref]
 34. Allouche, A.-R.; Gabedit – A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 174. [Crossref]
 35. Puzzarini, C.; Stanton, J. F.; Gauss, J.; Quantum-Chemical Calculation of Spectroscopic Parameters for Rotational Spectroscopy. *International Reviews in Physical Chemistry* **2010**, *29*, 273. [Crossref]
 36. Puzzarini, C.; Stanton, J. F.; Connections Between the Accuracy of Rotational Constants and Equilibrium Molecular Structures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2023**, *25*, 1421. [Crossref]
 37. Barone, V.; Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 014108. [Crossref]
 38. Gordy, W.; *Microwave Molecular Spectra*, 3rd ed.; Interscience Publishers: New York, 1970.
 39. Microsoft Excel Software. Disponível em: <<https://www.microsoft.com/pt-br/microsoft-365/excel>>. Acesso em: 17 março 2026.
 40. Mallison, P. D.; Zafra, R. L.; The Microwave Spectrum of Cyanoacetylene in Ground and Excited Vibrational States. *Molecular Physics* **1978**, *36*, 827. [Crossref]
 41. Alexander, A. J.; Kroto, H. W.; Walton, D. R. M.; The Microwave Spectrum, Substitution Structure and Dipole Moment of Cyanobutadiyne, HC_5N . *Journal of Molecular Spectroscopy* **1976**, *62*, 175. [Crossref]

42. Kroto, W. H.; Kirby, C.; Walton, D. R. M.; Avery, L. W.; Broten, N. W.; MacLeod, J. M.; Oka, T.; The Detection of Cyanoheptatriyne, $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_3\text{CN}$, in Heiles Cloud 2. *The Astrophysical Journal* **1978**, 219, L133. [[Crossref](#)]
43. Broten, N. W.; Oka, T.; Avery, L. W.; MacLeod, J. M.; Kroto, W. H.; The Detection of HC_9N in Interstellar Space. *The Astrophysical Journal* **1978**, 223, L105. [[Crossref](#)]
44. Travers, M. J.; McCarthy, M. C.; Kalmus, P.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P.; Laboratory Detection of the Linear Cyanopolyne HC_{11}N . *The Astrophysical Journal* **1996**, 469, L65. [[Crossref](#)]
45. Travers, M. J.; McCarthy, M. C.; Kalmus, P.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P.; Laboratory Detection of the Cyanopolyne HC_{13}N . *The Astrophysical Journal* **1996**, 472, L61. [[Crossref](#)]
46. McCarthy, M. C.; Grabow, J. U.; Travers, M. J.; Chen, W.; Gottlieb, C. A.; Thaddeus, P.; Laboratory Detection of the Carbon Chains HC_{15}N and HC_{17}N . *The Astrophysical Journal* **1998**, 494, L231. [[Crossref](#)]