UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Tese de Doutorado

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA O ESTUDO DO EFEITO RAMAN NORMAL E RESSONANTE UTILIZANDO MODELOS *AB INITIO* DEPENDENTES DO TEMPO

Luciano Nassif Vidal

Orientador: Prof. Dr. Pedro Antônio Muniz Vazquez

Campinas – SP 2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

V667d	Vidal, Luciano Nassif. Desenvolvimento de metodologias para o estudo do efeito Raman normal e ressonante utilizando modelos <i>AB</i> <i>initio</i> dependentes do tempo / Luciano Nassif Vidal Campinas, SP: [s.n], 2009.
	Orientador: Pedro Antonio Muniz Vazquez.
	Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
	 Espectroscopia Raman. 2. Teoria da resposta <i>Coupled Cluster</i>. 3. Funções de bases polarizadas. Efeitos de anarmonicidade no espectro Raman. Vazquez, Pedro Antonio Muniz. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of methodologies for the study of normal and resonance Raman effect using *AB initio* time-dependent models

Palavras-chaves em inglês: Raman spectroscopy, Coupled cluster response theory, Electrically polarized basis sets, Raman anharmonicity effects

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Pedro Antonio Muniz Vazquez (orientador), Antonio Carlos Borin (DQF-IQ-USP-SP), Roberto Luiz Andrade Haiduke (DQFM-IQSC-USP), Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP), Yoshiyuki Hase (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 29/09/2009

Dedico esta tese aos meus pais maravilhosos Nestor e Elmoza. É muito gratificante poder oferecer algo a quem muito me deu, por isso estendo esta dedicatória também à Maria Isabel e Telma.

Agradecimentos

No meu entendimento, esta "pequena" parte da tese, ocupando menos de uma página, tem importância equiparável a todo o restante dela. Assim como nenhum avanço científico é possível se não for suportado pelo trabalho de inúmeros outros autores, também não é possível conceber uma tese de doutorado sem o apoio de muitas pessoas e instituições. Eu gostaria de expressar minha gratidão particularmente

- Ao meu orientador, que teve um papel principal na minha formação científica e que também é um grande amigo.
- Aos meus familiares por todo suporte e carinho que me dão.
- À Maria Isabel e Telma, pessoas muito especiais que tive a felicidade de conhecer que mudaram profundamente minha vida.
- Também sou grato aos meus amigos e colegas da pós-graduação, por seu apoio e companheirismo e também pelos muitos momentos de alegria que me proporcionaram.
- Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP (docentes e funcionários), que me acolheu desde minha graduação e teve grande importância na minha formação acadêmica e pessoal.
- Finalmente, gostaria de agradecer ao CENAPAD-SP, pelos recursos computacionais que tenho utilizado desde meu mestrado.

Curriculum Vitae

Dados pessoais

Nome:	Luciano Nassif Vidal
Data de Nascimento:	25/02/1978
Naturalidade:	Araçatuba - SP

Formação acadêmica

Graduação

Curso:	Bacharelado em Química
Local:	Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP
Período:	Março de 1998 à Junho de 2002

Pós-Graduação

Curso:	Mestrado em Química
Área de Concentração:	Físico-Química
Título da Dissertação:	Cálculo de perfis de excitação Raman de sistemas moleculares
	em fase gasosa utilizando a Teoria da Resposta Linear
Local:	Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP
Período:	Agosto de 2002 à Julho de 2004
Bolsa:	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

Formação complementar: Iniciação Científica

• 1999 - 2000

Título: Estudo teórico de afinidade por próton de sistemas moleculares em fase gasosa e com efeito de solvente Orientador: Nelson H. Morgon (IQ-UNICAMP) Bolsa: Serviço de Apoio ao Estudante da UNICAMP (SAE). Processo 78/99.

• 2000 - 2001

Título: Aplicação de química quântica relativística no cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais de átomos e moléculas
Orientador: Nelson H. Morgon (IQ-UNICAMP)
Bolsa: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

• 2001 - 2002

Título: Cálculos de intensidades Raman dinâmicas utilizando a teoria da resposta linear e métodos correlacionados Coupled Cluster Orientador: Pedro A. M. Vazquez (IQ-UNICAMP)

Experiência em ensino de química

- 2^o Semestre de 2008 Programa de Estágio Docente da UNICAMP, nível C (docência parcial), curso QF-952 (Físico-Química Experimental).
- 2^o Semestre de 2007 Programa de Estágio Docente da UNICAMP, nível B (docência plena), curso QF-952 (Físico-Química Experimental).
- 1º Semestre de 2004 Programa de Estágio Docente da UNICAMP, nível C (docência parcial), curso QA-313 (Química III).
- 1º Semestre de 2002 Programa de Apoio Didático da UNICAMP, curso QG-102 (Química Geral Experimental I).
- 2º Semestre de 2001 Programa de Apoio Didático da UNICAMP, curso QG-102 (Química Geral Experimental I).

Artigos completos publicados em periódicos

- Gomes, T. C. F.; da Silva, J. V.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. ChelpG and QTAIM atomic charge and dipole models for the infrared fundamental intensities of the fluorochloromethanes, Theor. Chem. Acc., 2008, 121, 173.
- Gomes, T. C. F.; da Silva, J. V.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. Computational implementation of the model Charge-Charge Flux-Dipole Flux for calculation and analysis of infrared intensities, Química Nova, 2008, 31, 1750.
- Faria, S. H. D. M.; da Silva, J. V.; Haiduke, R. L. A.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. Quantum theory of atoms in molecules Charge-Charge Flux-Dipole Flux models for the infrared intensities of X₂CY (X = H, F, Cl; Y = O, S) molecules, J. Phys. Chem. A., 2007, 111, 7870.

- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Frequency dependent Raman scattering activities of BeH₂, MgH₂, CaH₂, SrH₂, and H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te, evaluated by the ab initio relativistic four component method Dirac-Hartree-Fock, Chem. Phys., 2006, 321, 209.
- 5. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Determination of ab initio absolute Raman excitation profiles using linear response theory, Int. J. Quantum Chem., **2004**, 103, 632.
- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Cálculo ab initio de intensidades Raman dinâmicas utilizando a teoria da resposta linear; Quím. Nova, 2003, 26(4), 507.

Artigo aceito para publicação

 Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. A new ECP basis set for accurate calculations of dynamic Raman intensities, Revista Brasileira de Aplicações em Vácuo, 2009.

Trabalhos apresentados em reuniões científicas

- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Desenvolvimento de funções de base polarizadas adaptadas à pseudopotenciais para cálculos de intensidades Raman dinâmicas
 VI Workshop em Física Molecular e Espectroscopia
 São José dos Campos - CTA/ITA, Novembro de 2008
- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Ab initio calculation of absolute infrared intensities and differential Raman scattering cross sections
 Chamistra and Molecular Superscription.

6th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy Punta de Tralca - Chile, Outubro de 2008

- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Cálculo ab initio de seções de choque Raman de bandas de combinação e sobretons XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica Poços de Caldas, Novembro de 2007.
- 4. da Silva, J. V.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. Estudo da influência da correlação eletrônica e das funções de base nas intensidades infravermelhas teóricas

XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica

5. Sousa, M.; Vidal, L. N.; Hase, Y.; Vazquez, P. A. M. Análise de coordenadas normais do dímero do ácido fórmico utilizando um campo de força CCSD
XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Poços de Caldas, Novembro de 2007

- 6. Gomes, T. C. F.; da Silva, J. V.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. Intensidades fundamentais de absorção no infravermelho, calculadas através do modelo CCFDF e de cargas e dipolos atômicos CHELPG
 XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica Poços de Caldas, Novembro de 2007
- 7. Gomes, T. C. F.; da Silva, J. V.; Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.; Bruns, R. E. Estudo da dependência das contribuições CCFDF em função da magnitude do deslocamento das coordenadas nucleares
 XIV Simpósio Brasileiro de Química Teórica Poços de Caldas, Novembro de 2007
- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Calculation of absolute differential Raman scattering cross sections using ab initio time-

dependent models

Primer Taller-Escuela Latinoamericano sobre Materia Condensada, Applications of Raman Scattering, Infrared Spectroscopy, and Synchrotron Radiation to the Study of Solid State Matter

Corrientes - Argentina, Junho de 2007

- 9. Gomes, T. C. F.; Vidal, L. N.; Bruns, R. E.; Vazquez, P. A. M. Estudo da dependência das intensidades de absorção no infravermelho, em função do método e do conjunto de funções de base **30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** Águas de Lindóia, Maio de 2007
- 10. Gomes, T. C. F.; Vidal, L. N.; Bruns, R. E.; Vazquez, P. A. M. Intensidades de absorção no infravermelho, calculadas através do modelo CCFDF (Charge, Charge Flux, Dipole Flux) e de cargas CHELPG
 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Águas de Lindóia, Maio de 2007
- 11. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.

Atividades de espalhamento Raman dinâmicas para os compostos LiH, NaH, KH, RbH, CsH, FrH: modelo ab initio relativístico Dirac-Hartree-Fock XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica São Pedro, Novembro de 2005

- Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Aplicação do método de polarização de funções de base as SBKJC, que incorporam correções relativísticas, em cálculos de atividades Raman XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica São Pedro, Novembro de 2005
- 13. Vidal, L. N.; Segala M.; Vazquez, P. A. M. Cálculo da primeira hiperpolarizabilidade dinâmica de um derivado do benzimidazol por meio de modelos TD-DFT
 XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica
 São Pedro, Novembro de 2005
- 14. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Avaliação do desempenho das funções de base SBKJC polarizadas em cálculos de atividades de espalhamento Raman
 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Junho de 2005
- 15. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Geração de conjuntos de funções de base, adaptadas ao uso de potenciais efetivos de caroço, para cálculos de polarizabilidades
 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Junho de 2005
- 16. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.

Cálculo de atividades de espalhamento Raman dinâmicas para as famílias de compostos $(Be/Mg/Ca/Sr)H2 \ e \ H2(O/S/Se/Te)$ utilizando o modelo ab initio relativístico Dirac-Hartree-Fock

II Workshop em Física Molecular e Espectroscopia Niterói, Novembro de 2004

17. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M.

Cálculos relativísticos (Dirac-Hartree-Fock) de intensidades Raman de moléculas poliatômicas

27^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congreso

Latino-americano de Química

Salvador, Junho de 2004

- 18. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Cálculo dos perfis de excitação Raman de C₆H₆ e C₆D₆ usando funções de resposta linear de métodos ab initio correlacionados
 27^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congreso Latino-americano de Química Salvador, Junho de 2004
- 19. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Correlação eletrônica estática e dinâmica e convergência de funções de base em perfis de excitação Raman
 XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica Caxambu, Novembro de 2003
- 20. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. *PLACZEK:* programa desenvolvido para o cálculo de propriedades Raman em níveis arbitrários de teoria
 XII Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Caxambu, Novembro de 2003

- 21. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Efeitos de correlação eletrônica e convergência de funções de base em perfis de excitação Raman
 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2003
- 22. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Estudo das condições computacionais ótimas necessárias para o cálculo de gradientes numéricos de polarizabilidades dinâmicas
 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2003
- 23. Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Cálculo de intensidades de espalhamento Raman Coupled Cluster, utilizando a teoria da resposta linear

25^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2002 24. Vidal, L. N.; Hase, Y.

Cálculo de modos normais de vibração no nível teórico Coupled Cluster 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2002

25. Vidal, L. N.

Cálculo de modos normais de vibração no nível teórico Coupled Cluster Apresentação oral em sessão coordenada pelo prof. Roy E. Bruns 25^ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2002

- 26. Vidal, L. N.; Morgon, N. H. Análise de autovetores em ambientes relativísticos e não relativísticos em Hg XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica Caxambu, Novembro de 2001
- 27. Vidal, L. N.; Morgon, N. H. Estudo teórico da reação em fase gasosa de NH₂⁻ com SO₂F₂
 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2001
- 28. Vidal, L. N.; Morgon, N. H. Uso da DIO-MCG na obtenção de bases atômicas relativísticas
 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, Maio de 2001
- 29. Vidal, L. N.; Morgon, N. H. Análise de modelos de solvatação no cálculo de afinidade por próton de haletos VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP Campinas, Setembro de 2000
- 30. Vidal, L. N.; Morgon, N. H.
 Cálculo de afinidade por próton de sistemas moleculares em fase gasosa
 VIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP
 Campinas, Setembro de 2000

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIAS PARA O ESTUDO DO EFEITO RAMAN NORMAL E RESSONANTE UTILIZANDO MODELOS *AB INITIO* DEPENDENTES DO TEMPO

O presente trabalho aborda o desenvolvimento de metodologias para o cálculo das intensidades absolutas do espalhamento Raman vibracional produzido por moléculas em fase gasosa. Com o objetivo de reduzir a demanda por recursos computacionais nestes cálculos, foram desenvolvidas duas novas famílias de funções de base compactas pela aplicação do método de polarização elétrica de Sadlej às bases para uso com potenciais efetivos de caroço SBKJC e de Stuttgart-Colônia. Utilizando estas novas funções de base, as intensidades Raman podem ser obtidas com a mesma qualidade das bases Sadlej-pVTZ, que são referência no cálculo destas propriedades, porém com um custo computacional sensivelmente menor. Além disso, como estes pseudopotenciais foram modelados para descrever os efeitos relativísticos sobre os elétrons internos, as polarizabilidades e intensidades Raman obtidas no nível Hartree-Fock com estas novas bases concordam, dentro de um erro médio de 6%, com seus respectivos valores relativísticos Dirac-Hartree-Fock/Sadlej-pVTZ com hamiltoniano de Dirac-Coulomb. Também foi desenvolvida uma metodologia para o estudo das intensidades das transições Raman fundamentais, de combinação e sobretom, que inclui as correções para a anarmonicidade cúbica do potencial, introduzidas através de uma transformação de contato. Os resultados obtidos para a molécula de acetileno e seus isotopômeros deuterados mostram que a anarmonicidade mecânica exerce grande influência sobre as intensidades Raman, particularmente das transições de segunda ordem. Excetuando as transições de combinação, em geral, as correções de anarmoniciadade melhoram a concordância dos valores teóricos com os experimentais. Uma terceira parte deste trabalho trata do efeito Raman em condições ressonantes, onde uma expressão para estas intensidades foi derivada, implementada no programa PLACZEK e aplicada no cálculo do espectro Raman da molécula de trans-butadieno nas vizinhanças de sua transição eletrônica 1^1B_u . Este estudo mostrou que as aproximações utilizadas com maior frequência para simplificar o cálculo desta propriedade afetam significativamante as seções de choque desta molécula, sugerindo que estas aproximações devem ser evitadas em estudos desta natureza.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF METHODOLOGIES FOR THE STUDY OF NORMAL AND RESONANCE RAMAN EFFECT USING *AB INITIO* TIME-DEPENDENT MODELS

In this work new methodologies for the calculation of absolute vibrational Raman intensities of gaseous systems are presented. In order to reduce the computational requirements in these calculations two families of compact basis functions were generated from the effective core potential valence basis sets SBKJC and Stuttgart-Cologne through the Sadlej's electric polarization procedure. The Raman intensities evaluated with the new bases are close to those obtained with the well successful Sadlej-pVTZ basis but the computational requirements are significatively reduced. Furthermore, since the effective core potentials SBKJC and Stuttgart-Cologne were developed to account for the relativistic effects on the inner electrons, the polarizabilities and Raman intensities evaluated at the Hartree-Fock level with the new bases agree with the relativistic Dirac-Hartree-Fock values, obtained using the Dirac-Coulomb Hamiltonian and the Sadlej-pVTZ set, within the mean error of 6%. In the second part of this work a methodology was developed for the study of fundamental, combination and overtone Raman transitions including a treatment based on the contact transform formalism for the mechanical anharmonicity from the cubic potential energy terms. The results obtained for acetylene and its deutered isotopomers show that anharmonicity effects on the Raman intensities can be very strong, particularly in the second order transitions. With the exception of the combination transitions, in general the corrections for mechanical anharmonicity improve the agreement between *ab initio* and experimental values. The resonance Raman scattering is the subject of the third part of this work where an expression for the resonance cross section was derived, implemented in the PLACZEK program and applied to the calculation of the resonance Raman spectrum of the trans-butadiene molecule in the region of its 1^1B_u electronic transition. This study has showed that the approximations often applied to simplify the calculation of resonance Raman intensities change quite a lot the cross sections of this molecule thus suggesting they must be avoided.

Lista de Tabelas

2.1	Etapas do procedimento de polarização elétrica de bases executado para a	
	valência SBKJC do átomo de carbono. As colunas CGTO e GTO referem-se	
	as funções contraídas e primitivas, respectivamente. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	10
2.2	Polarizabilidades médias $ar{lpha}~({ m em~bohr}^3)$ dos hidretos de metais alcalinos	13
2.3	Anisotropias da polarizabilidade $ \gamma $ (em bohr ³ , valores absolutos) dos hidretos	
	de metais alcalinos	14
2.4	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos hidretos de metais alcalinos.	15
2.5	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) do modo de estiramento si-	
	métrico dos hidretos de metais alcalino-terrosos	17
2.6	Desvio percentual médio (função $\delta_\%$, Eq.(2.8)) nas polarizabilidades calculadas	
	no nível HF/pSBKJC ou HF/pStuttgart, em relação aos valores obtidos com	
	a base Sadlej-pVTZ	20
2.7	Polarizabilidades médias $\bar{\alpha}$ (em bohr ³) computadas no comprimento de onda	
	de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm	21
2.8	Anisotropias da polarizabilidade $ \gamma $ (em bohr ³ , valores absolutos) computadas	
	no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm	22
2.9	Desvio percentual médio (função $\delta_{\%}$, Eq.(2.8)) nas Atividades Raman (S_k)	
	calculadas no nível HF/pSBKJC ou HF/pStuttgart, em relação aos valores	
	obtidos com a base Sadlej-pVTZ	23
2.10	Seções de choque diferenciais Raman de C_6H_6 e C_6D_6 (em $10^{-36}m^2sr^{-1}$) no	
	comprimento de onda de excitação de 488,0 nm e temperatura de 300 K. $$.	24
2.11	Tempos de processamento computacional e polarizabilidades (em bohr ³) da	
	molécula C_6F_6	25
2.12	Seções de choque diferenciais Raman de C_6F_6 (em $10^{-36}m^2sr^{-1}$) calculadas	
	$\operatorname{com} \lambda_{ex} = 488,0 \operatorname{nm} e T = 300 \operatorname{K}.$	26
3.1	Derivadas da polarizabilidade média, $\bar{\alpha}$, e da anisotropia da polarizabilidade,	
	γ (em bohr×u ⁻¹) calculadas com diversos valores de δ (Eqs. (3.19) e (3.20)).	35

3.2	Derivadas numérica e analítica da polarizabilidade média de H_2O (em bohr×u ⁻¹) calculadas no nível HF/Sadlej-pVTZ	36
3.3	Números de onda vibracionais harmônicos, ω_k , e constantes de forca cúbicas,	
	ϕ_{klm} , calculados para C ₂ H ₂ usando diversas funcões de base	37
3.4	Simetria das funções de onda vibracionais ψ_{f} das moléculas de C ₂ H ₂ e C ₂ D ₂ .	
0.1	que pertencem ao grupo pontual D_{coh} ,,,,,,,, .	39
3.5	Simetria das funções de onda vibracionais ψ^v da molécula de C ₂ HD, perten-	00
0.0	cente ao grupo pontual C_{rec}	40
36	Secões de choque diferenciais Baman Stokes de C_2H_2 obtidas no comprimento	10
0.0	de onda de excitação de 514.5 nm e temperatura de 300 K	42
3.7	Secões de choque diferenciais Raman Stokes de C_2D_2 obtidas no comprimento	12
0.1	de onda de excitação de 514.5 nm e temperatura de 300K	43
38	Seções de choque diferenciais Raman Stokes de $C_{2}HD$ obtidas em $\lambda = 514.5$ nm	10
0.0	begins de choque diferenciais Italian Stokes de $C_2 IID$ Obtidas em $\lambda_{ex} = 514,5$ im	44
3 0	Seções de choque diferenciais Raman Stokes de Ca HD obtidas com $\lambda = 514.5$ nm	тт 1
0.5	$\sim T$ 300K	45
3 10	Comparação entre os valores harmônicos das seções de choque Raman, refe-	10
0.10	renciados como OH com os respectivos valores anarmônicos. Os dados desta	
	tabela são percentuais e foram calculados com a fórmula (3.21)	18
2 1 1	Desvios percentuais e foram calculatos com a formula (5.21).	40
0.11	man com os respectivos valores medidos. A segunda tabela traz as incertazas	
	porcontupis nos valores medidos das socios do choque	18
3 1 9	Desvio percentual médio ponderado entre as seções de choque Raman nível	40
0.12	CCSD/aug co pVTZ tomadas como referência, o as CCSD/Sadlei pVTZ	40
2 1 2	Desvie percentual médie penderade entre as seções de cheque Raman dinâmi	43
0.10	cas em 514.5 nm temadas como referência, o os respectivos valores estáticos	40
	cas, em 514,5 mm, tomadas como referencia, e os respectivos valores estaticos.	49
4.1	Energias de excitação vertical (em eV) da molécula de trans-butadieno. $\ .$.	70
4.2	Número de estados vibracionais intermediários gerados em função dos valores	
	das variáveis $v_{\rm max}$ e $n_{\rm excit}$ da Eq.(4.25) para a molécula de trans-butadieno	71
4.3	Convergência na seção de choque Raman do modo ν_4 do trans-butadieno em	
	função dos valores de v_{max} e n_{excit} da Eq.(4.25).	71
4.4	Seções de choque Raman pré-ressonantes ($\lambda_{ex} = 203$ nm) e em ressonância	
	discreta ($\lambda_{ex} = 195$ nm) computadas com o parâmentro de alargamento ho-	
	mogêneo $\Gamma_{e_r}^e = 0$ e $\Gamma_{e_r}^e = 500$ cm ⁻¹ .	72
4.5	Seções de choque Raman computadas sem o efeito de Duschinsky (colunas	
	IMDHO) e com este efeito (colunas DSCK).	73

4.6	Seções de choque Raman em ressonância discreta ($\lambda_{ex} = 188$ nm) derivadas de modelos de polarizabilidade distintos.	74
4.7	Seções de choque Raman calculadas nas temperaturas $T = 0$ e $T = 300$ K. Pop=81%, 11 estados	75
4.8	Seções de choque Raman calculadas sem o acoplamento de Herzberg-Teller (colunas A) e com este acoplamento (colunas $ABCD$)	77
4.9	Seções de choque Raman em ressonância discreta calculadas com diversos mo- delos de polarizabilidade e também seus valores experimentais	78
A.1	Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr ³) dos hidretos de metais alcalinos, com- putadas em diversos comprimentos de onda de excitação λ_{ex} .	82
A.2	Anisotropias da polarizabilidade $ \gamma $ (em bohr ³ , valores absolutos) dos hidre- tos de metais alcalinos, computadas em diversos comprimentos de onda de	
A.3	excitação λ_{ex}	83
ΔΛ	17, computadas no limite estático	84
л.4	17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 632.8$ nm	85
A.5	Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr ³) dos compostos das famílias 14, 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514,5$ nm	86
A.6	Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr ³) dos compostos das famílias 14, 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm	87
A.7	Anisotropias da polarizabilidade $ \gamma $ (em bohr ³ , valores absolutos) dos com- postos das famílias 15, 16 e 17, computadas no limite estático	88
A.8	Anisotropias da polarizabilidade $ \gamma $ (em bohr ³ , valores absolutos) dos compos- tos das famílias 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação	00
	$\lambda_{ex} = 632.8 \text{ nm}.$	89
A.9	Anisotropias da polarizabilidade $ \gamma $ (em bohr ³ , valores absolutos) dos compos- tos das famílias 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação	
A.10	$\lambda_{ex} = 514,5 \text{ nm}.$	90
	$\lambda_{ex} = 488,0 \text{ nm}.$	91
B.1	Atividades de espalhamento Raman (em Å ⁴ u ⁻¹) dos hidretos de metais alca- linos, computadas em diversos comprimentos de onda de excitação λ_{er}	94

B.2	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) do modo de estiramento si-	
	métrico dos hidretos de metais alcalino-terrosos, computadas em diversos com-	
	primentos de onda de excitação λ_{ex}	95
B.3	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos halogenetos de hidrogênio,	
	computadas em diversos comprimentos de onda de excitação λ_{ex}	96
B.4	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos calcogenetos de hidrogê-	
	nio, computadas no limite estático.	97
B.5	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos calcogenetos de hidrogê-	
	nio, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=632,8$ nm	98
B.6	Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos calcogenetos de hidrogê-	
	nio, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=$ 514,5 nm	99
B.7	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos calcogenetos de hidrogê-	
	nio, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=$ 488,0 nm	100
B.8	Atividades de espalhamento Raman (em Å ⁴ u ⁻¹) dos compostos da família 15,	
	computadas no limite estático	101
B.9	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos compostos da família 15,	
	computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=632,8$ nm. $~$	102
B.10	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos compostos da família 15,	
	computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=$ 514,5 nm. $~$	103
B.11	Atividades de espalhamento Raman (em Å $^{4}\mathrm{u}^{-1})$ dos compostos da família 15,	
	computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=$ 488,0 nm. $~$	104
B.12	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos compostos da família 14,	
	computadas no limite estático	105
B.13	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos compostos da família 14,	
	computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=632,8$ nm. $~.$	106
B.14	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos compostos da família 14,	
	computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex}=$ 514,5 nm. $~$	107
B.15	Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA}^4 {\rm u}^{-1})$ dos compostos da família 14,	
	computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm	108

Lista de Figuras

2.1	Comparação entre as atividades Raman ($S_k \operatorname{com} \lambda_{ex} = 488 \operatorname{nm}$) dos hidretos	
	$de metais \ alcalinos \ e \ alcalino-terrosos \ (modo \ de \ estiramento \ simétrico) \ obtidas$	
	em diversos níveis de teoria.	18

Lista de Símbolos e Abreviaturas

$\mathrm{CC2}$	Aproximação do modelo Coupled Cluster Singles and Doubles
$\mathbf{CC3}$	Aproximação do modelo Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples
\mathbf{CCS}	Coupled Cluster Singles
\mathbf{CCSD}	Coupled Cluster Singles and Doubles
$\operatorname{CCSD}(\mathrm{T})$	Coupled Cluster Singles and Doubles com excitações triplas
	incluídas como perturbação
MCSCF	Multi-Configurational Self-Consistent Field
CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
\mathbf{HF}	Hartree- $Fock$
DHF	Dirac-Hartree-Fock
DHF-SF	Método Dirac-Hartree-Fock com hamiltoniano Spin-Free
DHF-DC	Método Dirac-Hartree-Fock com hamiltoniano Dirac-Coulomb
MP2	Moller-Plesset de segunda ordem
\mathbf{DFT}	Density Functional Theory
ECP	Effective Core Potential
SBKJC	Funções de base com pseudopotencial de Stevens, Basch, Krauss, Jasien e Cundari
\mathbf{pSBKJC}	Funções de base SBKJC eletricamente polarizadas
ECPnMWB	Funções de base com pseudopotencial do grupo de Stuttgart-Colônia
$\mathbf{pSuttgart}$	Funções de base do grupo de Stuttgart-Colônia eletricamente polarizadas
Sadlej-pVTZ	Funções de base POLX de Sadlej
aug-cc-pVXZ	Funções de base de Dunning Augmented Correlation Consistent Polarized
	$Valence \; X \; Zeta, \; ext{sendo} \; ext{X} \; ext{o} \; ext{número} \; ext{cardinal} \; (ext{X} = ext{D}, ext{T}, ext{Q}, ext{5} \; \cdots)$
OH	Potencial mecânico tipo harmônico
\mathbf{TC}	Transformação de Contato
\mathbf{CCT}	Sinônimo para $CCSD(T)$
\mathbf{SM}	Campo de força cúbico empírico de Strey e Mills
$oldsymbol{\mu}_{ ext{ind}}$	Momento dipolar elétrico induzido

${oldsymbol E}$	Vetor campo elétrico
lpha	Tensor polarizabilidade
$ u_{ex}$	Frequência de excitação Raman
$ ilde{ u}_{ex}$	Número de onda de excitação Raman
$ ilde{ u}_k$	Número de onda do k -ésimo modo normal de vibração
ω_k	Número de onda harmônico do k -ésimo modo normal
ϕ_{ijk}	Constante de força cúbica (em cm^{-1})
λ_{ex}	Comprimento de onda de excitação Raman
$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$	Seção de choque diferencial Raman
$old S_{oldsymbol{k}}$	Atividade de Espalhamento Raman de uma transição fundamental
$oldsymbol{Q}_{oldsymbol{k}}$	Coordenada normal da k -ésima vibração
c	Velocidade da luz no vácuo
g_k	Degenerescência da vibração normal k
h	Constante de Planck
k_B	Constante de Boltzmann
\boldsymbol{u}	Unidade de Massa Atômica
T	Temperatura
$ar{lpha}$	Polarizabilidade Média
γ	Anisotropia da polarizabilidade
δ	Incremento em uma coordenada cartesiana atômica

Sumário

	Sum	lário	xxix
1	Inti	codução	1
2	Funções de Base Polarizadas para Uso com ECPs		5
	2.1	Método de Polarização de Funções de Base	7
	2.2	Atividade de Espalhamento Raman	9
	2.3	Detalhes Computacionais	11
	2.4	Funções de base pSBKJC e pStuttgart	11
	2.5	Bases pSBKJC e pStuttgart para as familías 14, 15, 16 e 17	18
	2.6	Conclusões	25
3	Seç	ões de Choque de Sobretons e Combinações	27
	3.1	Teoria e Detalhes Computacionais	30
	3.2	Derivadas da Polarizabilidade e do Gradiente da Energia	33
	3.3	Seções de Choque de Sobretons e Combinações	38
	3.4	Conclusões	50
4	Efe	ito Raman Ressonante	51
	4.1	Polarizabilidade de Placzek	55
	4.2	Polarizabilidade Vibrônica	58
	4.3	Largura de Linha Finita	64
	4.4	Seções de Choque Raman	66
	4.5	Implementação e Detalhes Computacionais	67
	4.6	Resultados e Discussão	69
	4.7	Conclusões	77
5	Cor	nclusões Gerais e Perspectivas	79
A	Pol	arizabilidades Estáticas e Dinâmicas	81

в	Ativ	idades de Espalhamento Raman	93
\mathbf{C}	A Tr	ansformação de Contato	109
	C.1	Transformações de Representação e de Contato	110
	C.2	Correções de Ordem Finita para a Energia	113
D	Corr	eções de Anarmonicidade	117

Capítulo 1

Introdução

O efeito Raman é um tipo de espalhamento inelástico onde parte da radiação incidida sobre o sistema é absorvida e então emitida com uma frequência diferente daquela da fonte de excitação. Supondo que a energia dos fótons incidentes seja muito menor que a energia das transições eletrônicas permitidas das moléculas alvo, também denominadas sistema espalhador, essa transferência de energia entre a fonte de luz e o sistema espalhador resulta em uma mudança nos estados rotacionais e/ou vibracionais destas moléculas [1]. Na teoria clássica do efeito Raman, a radiação espalhada origina-se de um dipolo elétrico oscilante $\boldsymbol{\mu}_{ind}$ que é induzido no sistema espalhador pela ação do campo elétrico \boldsymbol{E} da luz incidente. A amplitude do dipolo induzido depende de cada sistema e é expressa pelo tensor polarizabilidade $\boldsymbol{\alpha}$ onde $\boldsymbol{\mu}_{ind} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{E}$. A conexão entre a polarizabilidade e as características particulares do sistema espalhador é estabelecida pela teoria quântica dos fenômenos de dispersão [2] onde o análogo mecânico-quântico de $\boldsymbol{\mu}_{ind}$ é o momento de transição do efeito Raman $\langle f | \hat{\boldsymbol{\alpha}} | i \rangle \cdot \boldsymbol{E}$ e o operador polarizabilidade $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ é expresso como uma soma-sobre-estados envolvendo os autoestados não-perturbados¹ e suas energias. Como a polarizabilidade representa a resposta de primeira ordem do momento dipolar elétrico $\boldsymbol{\mu}$ à perturbação dinâmica \boldsymbol{E} ,

$$\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 \cos\left(2\pi\nu_{ex}t\right),\tag{1.1}$$

onde a evolução temporal do valor médio de μ pode ser expressa pela série [1]

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle(t) = \boldsymbol{\mu}^{(0)} + \boldsymbol{\alpha} \cdot \boldsymbol{E}(t) + \boldsymbol{\beta} : \boldsymbol{E}(t)\boldsymbol{E}(t) + \boldsymbol{\gamma} : \boldsymbol{E}(t)\boldsymbol{E}(t)\boldsymbol{E}(t) + \cdots$$
 (1.2)

sendo $\mu^{(0)}$ o dipolo elétrico permanente, β a hiperpolarizabilidade e γ a segunda hiperpolarizabilidade, o cálculo da polarizabilidade dinâmica $\alpha(\nu_{ex} \neq 0)$ demanda o uso de métodos

¹ou seja, as soluções da equação de Schrödinger do hamiltoniano sem o termo de interação molécula-campo elétrico $-\mu \cdot E$.

de estrutura eletrônica dependentes do tempo. Os coeficientes α , β , γ , ..., da expansão acima podem ser determinados através da *teoria da resposta* onde cada um deles possue sua respectiva função de resposta [3,4]. Atualmente, a função de resposta linear, que determina o termo α , pode ser obtida a partir de métodos de estrutura eletrônica *ab initio*, como os métodos HF, MCSCF, MP2 e *Coupled Cluster* (CCS, CC2 ou CCSD) [3–6], ou ainda através da *teoria do funcional da densidade* [7]. Implementações computacionais da resposta linear destes métodos existem, por exemplo, nos programas de estrutura eletrônica DALTON [8] e CFOUR [9], no programa relativístico DIRAC [10] e também no programa ADF [11] para cálculos DFT.

Em termos práticos, os cálculos de resposta linear demandam uma quantidade de recursos computacionais (tempo de processamento, espaço de armazenamento em disco e quantidade de memória RAM) muito superiores àqueles da etapa de construção da função de onda ou mesmo daqueles dos cálculos de propriedades estáticas, como o momento dipolar elétrico permanente, o que limita bastante o tamanho dos sistemas que podem ser estudados. Tendo em vista este problema, a primeira parte desta tese é dedicada ao desenvolvimento de uma alternativa para o cálculo das intensidades Raman com maior economia de recursos computacionais baseada na aproximação bastante popular em cálculos de estrutura eletrônica onde as funções que descrevem os elétrons mais internos, que exercem pouca influência na maioria dos problemas de química, são substituídas por um potencial conhecido como potencial efetivo de caroço (ECP, do Inglês). Funções de base de valência para uso com ECPs existem para a maioria dos átomos da tabela periódica e possuem vantagens adicionais sobre as bases que tratam todos os elétrons, como a incorporação dos efeitos relativísticos que agem sobre os elétrons internos. Contudo, as funções de base existentes mostram-se inadequadas para descrever a resposta de um sistema a uma perturbação elétrica dependente do tempo, como ocorre no espalhamento Raman, conforme será ilustrado no capítulo seguinte. As bases para uso com ECPs são em sua maioria desenvolvidas para oferecer uma descrição satisfatória do sistema não perturbado, condição que é pré-requisito do método de polarização elétrica desenvolvido por Sadlej [12], para a geração de funções de base destinadas ao cálculo de propriedades elétricas como as polarizabilidades dinâmicas. Com a aplicação do método de Sadlej sobre as funções de valência dos ECPs de Stevens e seus colaboradores [13] (SBKJC), e também sobre as bases de valência do grupo de Stuttgart-Colônia [14], originou-se duas novas famílias de bases polarizadas eletricamente para o estudo do efeito Raman, ambicionando a redução do tempo de processamento no cálculo desta propriedade e a economia em recursos de memória e disco rígido, mantendo, porém, a qualidade das bem sucedidas bases de Sadlej. Além disso, a correção das intensidades Raman para os efeitos de natureza relativística, pelo uso destas novas bases cujos ECPs incorporam estes efeitos em sua forma, é também um

objetivo desta tese. O desenvolvimento destas novas bases e sua aplicação no cálculo das polarizabilidades e das intensidades Raman são tratados no capítulo 2.

A segunda parte da tese abrange o estudo das intensidades Raman das transições vibracionais conhecidas como sobretons e combinações. Houve interesse em avaliar a qualidade das intensidades calculadas para este tipo de transição, comparando-as com os valores experimentais disponíveis, quando estas são obtidas por uma metodologia bem sucedida no cálculo das transições fundamentais do espectro Raman [15], onde as polarizabilidades dinâmicas são computadas ao nível CCSD e o campo de força molecular é aproximado por um potencial do tipo harmônico. Posteriormente, uma correção sobre a forma deste potencial, introduzida com o uso de constantes de força cúbicas, foi aplicada ao momento de transição Raman destas transições de segunda ordem, e também sobre as fundamentais, para quantificar os efeitos da anarmonicidade sobre estas propriedades. Este é o assunto do capítulo 3.

A terceira parte desta tese, contida no capítulo 4, trata do estudo do efeito Raman quando a energia de excitação situa-se nas vizinhaças de uma transição eletrônica, fenômeno que é denominado efeito Raman ressonante. Nesta condição, as aproximações utilizadas na teoria da polarizabilidade de Placzek [16] perdem sua validade, sendo necessário retornar à fórmula de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac e efetuar desenvolvimentos teóricos para se chegar a uma expressão válida na região ressonante. O principal desafio neste processo é aliar as aproximações que são aceitáveis para o momento de transição Raman ressonante com os recursos atualmente disponíveis para o cálculo das quantidades envolvidas nesta propriedade. Como será mostrado naquele capítulo, uma expressão para tratar do efeito Raman nestas condições foi obtida e implementada computacionalmente e as consequências das principais aproximações atualmente utilizadas no estudo das intensidades Raman ressonantes são avaliadas.

As conclusões gerais da tese são apresentadas no capítulo 5, além das perspectivas para estudos futuros.

Capítulo 2

Conjuntos de Funções de Base Polarizadas para Uso com Potenciais Efetivos de Caroço

No espalhamento Raman existe uma dependência da resposta produzida pelo sistema em função da frequência da radiação incidente ν_{ex} e a intensidade de uma transição Raman geralmente varia com a mudança de ν_{ex} [1]. Além disso, os valores relativos das intensidades também costumam depender de ν_{ex} [17, 18]. A teoria dos processos de espalhamento [2] explica este comportamento através do termo ν_{ex}^4 que aparece na expressão das seções de choque e da presença de ν_{ex} na fórmula da polarizabilidade [1,16]. Dentro da aproximação do limite estático, onde $\nu_{ex} = 0$, as intensidades podem ser calculadas a um custo computacional similar àquele do cálculo das frequências vibracionais harmônicas [19], sendo esta a forma mais utilizada nos pacotes de estrutura eletrônica para obter esta propriedade [20, 21]. Contudo, neste nível de aproximação, diversas características do espectro Raman deixam de ser observadas, como os próprios perfis de excitação e também as situações de ressonância eletrônica. Portanto, é desejável que as intensidades sejam obtidas a partir de polarizabilidades dinâmicas, apesar do seu custo ser muito superior ao das intensidades estáticas. Nos últimos anos, diversos métodos de estrutura eletrônica para o cálculo das polarizabilidades dinâmicas foram desenvolvidos e implementados computacionalmente [3–7], permitindo que intensidades do espectro Raman sejam calculadas, através de métodos de diferença finita [22–26] ou mesmo por derivadas analíticas [27,28], na mesma frequência de excitação utilizada na medida deste espectro.

Nos diversos estudos dedicados às intensidades Raman dinâmicas absolutas, muitos aspectos teóricos já foram investigados, como os efeitos de correlação eletrônica [22–26,29], a convergência de funções de base [26], os efeitos relativísticos [30,31] e de solvatação [32]. No que diz respeito à concordância das intensidades calculadas com aquelas observadas experimentalmente, verificou-se que esta propriedade demanda o tratamento da correlação eletrônica ao nível CCSD e funções de base muito extensas, como a aug-cc-pVTZ, para que os valores teóricos concordem quantitativamente com os dados experimentais. Em termos computacionais, o cálculo das intensidades dinâmicas ao nível CCSD/aug-cc-pVTZ exige uma quantidade bastante elevada de recursos de *hardware* (memória RAM e espaço de armazenamento em disco) e tempo de processamento, restringindo a utilização do mesmo à sistemas de pequeno e médio porte.

Como alternativa para reduzir o tempo de processamento nos cálculos das intensidades Raman dinâmicas, alguns autores propõem a exploração da simetria espacial na etapa de diferenciação numérica das polarizabilidades (a mais custosa), utilizando as operações de simetria do grupo pontual do sistema para gerar as derivadas geométricas dos átomos simetricamente equivalentes [24, 26], como os átomos de hidrogênio na água. Por exemplo, com o uso de simetria, as intensidades Raman da molécula de água podem ser computadas com uma economia de tempo de 33% enquanto no metano a redução é superior a 80% devido a simetria tetraédrica desta molécula. Naturalmente, a exploração da simetria, apesar de ser extremamente vantajosa, está limitada às moléculas simétricas e, sendo assim, outras alternativas devem ser consideradas para contornar o problema computacional nos cálculos das intensidades Raman.

Nos métodos de estrutura eletrônica, o número de operações de ponto flutuante que são executadas no processo de construção da função de onda e de obtenção de suas propriedades, escala geometricamente com o número n de funções de base [33]. Tome, como exemplo, o custo de uma função CCSD, que escala com n^6 , o que significa que quando o número de funções de base duplica, o custo computacional é aumentado em 64 vezes! Portanto, qualquer redução no número destas funções tem grandes reflexos sobre o aspecto computacional. Uma forma de reduzir o número de funções de base sem que haja deterioração dos resultados vem do desenvolvimento de bases destinadas a fins bastante específicos, como as bases eletricamente polarizadas desenvolvidas por Sadlej [12] para cálculos de momentos dipolares elétricos e polarizabilidades. Utilizando as funções de base de Sadlej, denominadas Sadlej-pVTZ no banco de bases EMSL [34], as intensidades Raman dinâmicas podem ser obtidas com qualidade semelhante a das funções aug-cc-pVTZ porém com uma redução de cerca de 95% no tempo de CPU e 91% no espaço de armazenamento em disco [15, 26, 35].

A importância da correlação eletrônica dos elétrons mais internos sobre as intensidades Raman foi avaliada em estudos CCSD [23,25] e CC3 [29], utilizando as bases aug-cc-pCVTZ, onde verificou-se que a correlação destes elétrons exerce pouca influência nos valores desta propriedade. Desta forma, parece que os elétrons internos podem ser substituídos por potenciais efetivos de caroço nestes cálculos, sem que haja, contudo, a deterioração dos resultados.

Buscando uma economia de recursos computacionais superior ao que é conseguido com o

uso das bases Sadlej-pVTZ, o método de polarização elétrica de Sadlej [12] foi aplicado as funções de base de valência dos pseudopotenciais SBKJC [13,36] e de Stuttgart-Colônia [14,37]. Os conjuntos de bases resultantes, denominados pSBKJC e pStuttgart, foram aplicados em cálculos de intensidades Raman dinâmicas de compostos das famílias dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e das famílias 14 à 17. As bases pSBKJC e pStuttgart tem a mesma composição da valência da base Sadlej-pVTZ¹, porém as funções que descrevem os elétrons do caroço são substituídas pelo pseudopotencial. Como os pseudopotenciais SBKJC e de Stuttgart-Colônia foram modelados para incluir os efeitos relativísticos escalares, os resultados obtidos ao nível Hartree-Fock com as novas bases foram comparados com valores relativísticos provenientes do uso das bases de Sadlej nos níveis de teoria relativísticos Dirac-Hartree-Fock com os hamiltonianos Spin-Free e de Dirac-Coulomb, para avaliar a capacidade destas novas bases na descrição destes efeitos sobre as intensidades Raman. Na próxima seção o método de polarização elétrica de Sadlej será brevemente descrito, utilizando a notação original daquele autor em [12] e, para ilustrar o processo de desenvolvimento das novas bases, as funções de valência SBKJC do átomo de carbono serão polarizadas segundo os critérios de Sadlej.

2.1 Método de Polarização de Funções de Base

A técnica de polarização elétrica de funções de base fundamenta-se na análise da dependência de um spin-orbital u_i de um sistema multi-eletrônico no parâmetro de perturbação λ associado à um campo elétrico homogêneo \boldsymbol{F} ,

$$H = H^{(0)} + \lambda \boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{p} \tag{2.1}$$

sendo $H \in H^{(0)}$ são os hamiltonianos do sistema perturbado e não perturbado, respectivamente, e p representa o momento dipolar elétrico. Os spin-orbitais perturbados $u_i(\lambda)$ podem ser escritos como uma combinação linear de funções de base χ_{μ} explicitamente dependentes da perturbação externa, como é mostrado a seguir:

$$u_i(\lambda) = \sum_{\mu} c_{i\mu}(\lambda) \chi_{\mu}(\lambda)$$
(2.2)

A regra para determinar os spin-orbitais $u_i(\lambda)$ é obtida impondo-se várias restrições ao sistema. As principais são a representação da função de onda por um único determinante de Slater onde os spin-orbitais são obtidos resolvendo-se as equações de Hartree-Fock, o uso da teoria de perturbação de primeira ordem para descrever o efeito do campo elétrico \mathbf{F} sobre

 $^{^1 \}mathrm{Ou}$ seja, a mesma quantidade de funções tipo $s,\,p\, \dots$

o sistema e aproximando $c_{i\mu}(\lambda) \approx c_{i\mu}(0)$. Fazendo isso, a Eq.(2.2) torna-se:

$$u_i(\lambda) \approx \sum_{\mu} c_{i\mu}^{(0)} \chi_{\mu}(\lambda) + \sum_{\mu} c_{i\mu}^{(0)} \left(\frac{d\chi_{\mu}(\lambda)}{d\lambda}\right)_{\lambda=0}$$
(2.3)

onde $c_{i\mu}^{(0)} = c_{i\mu}(0)$ são os coeficientes da combinação linear que geram os spin-orbitais não perturbados. A etapa seguinte do método de polarização envolve a especificação das funções de base $\chi_{\mu}(\lambda)$ e a forma adotada é a dos *orbitais tipo gaussianos* ou GTO's (do Inglês). Como os GTO's guardam uma certa semelhança com as soluções da mecânica quântica para o problema do oscilador harmônico (o termo $e^{-\alpha r^2}$), a forma final para a base eletricamente polarizada é obtida, na metodologia de Sadlej, analisando o comportamento das funções de onda de um oscilador harmônico sujeito à perturbação elétrica \mathbf{F} . No oscilador harmônico, a ação do campo elétrico sobre suas autofunções resulta no deslocamento da origem destas da posição $\mathbf{R}_1(\mathbf{F} = \mathbf{0})$ para $\mathbf{R}_2(\mathbf{F})$ (translação da função). Quando os GTO's são representados por funções que refletem o efeito do campo elétrico sobre $\chi_{\mu}(\lambda)$ na maneira descrita, a diferenciação com relação à λ que aparece na Eq.(2.3) resulta em:

$$\left(\frac{\partial \chi_{\mu}^{l}(\boldsymbol{F})}{\partial F_{\sigma}}\right)_{\mathbf{F}=\mathbf{0}} = \alpha_{\mu}^{+\frac{1}{2}} \chi_{\mu}^{l-1}(\mathbf{F}=\mathbf{0}) + \alpha_{\mu}^{-\frac{1}{2}} \chi_{\mu}^{l+1}(\mathbf{F}=\mathbf{0})$$
(2.4)

sendo $\chi_{\mu}^{l}(\lambda) = \chi_{\mu}^{l}(\mathbf{F})$ um GTO dependente de \mathbf{F} , $\sigma = x$, y ou z, α_{μ} é o expoente da parte radial de χ_{μ}^{l} e l é o número quântico que define o momento angular da função de base. É importante frisar que as funções $\chi_{\mu}^{l-1}(\mathbf{F} = \mathbf{0}) \in \chi_{\mu}^{l+1}(\mathbf{F} = \mathbf{0})$ estão centradas na origem $\mathbf{R}_{1}(\mathbf{F} = \mathbf{0})$, ou seja, no próprio átomo a que pertencem. As funções com número quântico l - 1 são desprezadas na metodologia de Sadlej porque sua contribuição para a região de valência é pequena. Tendo em vista esta última consideração, quando Eq.(2.4) é substituída em (2.3), obtêm-se a forma final da função de base polarizada:

$$u_i(\mathbf{F}) = \sum_{\mu} c_{i\mu}^{(0)} \chi_{\mu}^l(\mathbf{F} = \mathbf{0}) + \sum_{\mu} c_{i\mu}^{(0)} \alpha_{\mu}^{-\frac{1}{2}} \chi_{\mu}^{l+1}(\mathbf{F} = \mathbf{0})$$
(2.5)

mostrando que o efeito de um campo elétrico sobre os spin-orbitais resulta na adição do termo $\sum_{\mu} c_{i\mu}^{(0)} \alpha_{\mu}^{-\frac{1}{2}} \chi_{\mu}^{l+1}$ à u_i . A partir desta equação e de uma série de estudos exploratórios, Sadlej desenvolveu o seguinte procedimento para polarização de funções gaussianas atômicas:

 Parte-se de um conjunto de funções gaussianas primitivas que descreva adequadamente o estado fundamental atômico, dentro da aproximação SCF [R,RO,U]HF, que é reduzido pela contração destas primitivas para formar um novo conjunto dupla-zeta de valência. Os coeficientes de contração são obtidos de um cálculo Hartree-Fock para o átomo neutro tomando os autovetores da função Hartree-Fock dos orbitais 1s, 2p, $3d \cdots$

- 2. Agora, o atual conjunto dupla-zeta é aumentado com uma função difusa para cada l, ou seja, ns+1, np+1... Os expoentes das difusas são obtidos por séries *even-tempered* [33].
- 3. As funções de polarização são adicionadas somente para as funções de base de maior *l* onde somente as quatro funções de polarização mais difusas são mantidas na base.
- 4. Estas quatro funções são contraídas na forma 4 → 2 + 2. Os coeficientes de contração são obtidos a partir de um cálculo [R,RO,U]-HF para o íon negativo mais próximo, ou seja, para o átomo com carga −1.

O processo de polarização das funções de base SBKJC do átomo de carbono, seguindo estas quatro etapas, é ilustrado na Tabela 2.1. O conjunto de funções de base que resulta deste procedimento é do tipo tripla-zeta de valência polarizada.

Na seção seguinte define-se a função *atividade de espalhamento Raman* que é utilizada na discussão de muitos dos resultados deste capítulo.

2.2 Atividade de Espalhamento Raman

As intensidades Raman são comumente expressas em termos de seções de choque associadas à uma direção particular. Numa geometria de observação de 90° , com a polarização do feixe incidente sendo linear e ortogonal ao plano de espalhamento e a radiação espalhada sendo coletada sem o uso de polarizadores, a seção de choque diferencial Raman Stokes da k-ésima transição fundamental é dada por [1]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_k} = \frac{(2\pi)^4}{45} \frac{(\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_k)^4}{(1 - \exp(-hc\tilde{\nu}_k/k_BT))} \frac{h}{8\pi^2 c\tilde{\nu}_k} \left[45 \left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial Q_k}\right)_{eq}^2 + 7 \left(\frac{\partial\gamma}{\partial Q_k}\right)_{eq}^2\right] g_k$$
(2.6)

sendo $\tilde{\nu}_{ex} \in \tilde{\nu}_k$ os números de onda da luz incidente e do modo normal de vibração k, respectivamente, Q_k corresponde à k-ésima coordenada normal de vibração com degenerescência g_k e as constantes h, $c \in k_B$ tem seus significados habituais. A polarizabilidade média e a anisotropia da polarizabilidade são representadas por $\bar{\alpha} \in \gamma$, respectivamente. O termo à direita entre colchetes na equação acima, mais a degenerescência g_k , definem a atividade de espalhamento Raman:

$$S_{k} = \left[45\left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial Q_{k}}\right)_{eq}^{2} + 7\left(\frac{\partial\gamma}{\partial Q_{k}}\right)_{eq}^{2}\right]g_{k}$$
(2.7)

Tabela 2.1: Etapas do procedimento de polarização elétrica de bases executado para a valência SBKJC do átomo de carbono. As colunas CGTO e GTO referem-se as funções contraídas e primitivas, respectivamente.

ETAPA 1								
Subconjunto s				$\operatorname{Subconjunto} p$				
CGTO	GTO	expoente	coeficiente de	CGTO	GTO	expoente	coeficiente de	
			$\operatorname{contração}$				$\operatorname{contração}$	
1	1	$4,\!2860$	-0,1472	1	1	4,2860	0,1026	
	2	$1,\!0460$	0,0813		2	1,0460	0,3299	
	3	$0,\!3447$	0,7136		3	0,3447	$0,\!4821$	
2	4	$0,\!1128$	$1,\!0000$	2	4	$0,\!1128$	1,0000	
			ETA	.PA 2				
	Sı	ibconjunto a	\$		Sı	ibconjunto j	Ø	
CGTO	GTO	expoente	coeficiente de	CGTO	GTO	expoente	coeficiente de	
			$\operatorname{contração}$				$\operatorname{contração}$	
1	1	$4,\!2860$	-0,1472	1	1	$4,\!2860$	0,1026	
	2	$1,\!0460$	0,0813		2	$1,\!0460$	0,3299	
	3	$0,\!3447$	0,7136		3	$0,\!3447$	$0,\!4821$	
2	4	$0,\!1128$	$1,\!0000$	2	4	$0,\!1128$	1,0000	
3	5	$0,\!0369$	$1,\!0000$	3	5	0,0369	$1,\!0000$	
			FTΔ	РАЗ				
	Sı	ibconjunto	2 2 2 1 2 1 7 2	.1 . 1	Sı	hconjunto	<u></u>	
CGTO	GTO	expoente	coeficiente de	CGTO	GTO	expoente	coeficiente de	
0010	010	expoence	contração	0010	010	expoence	contração	
1	1	4 2860	-0.1472	1	1	4 2860	0.1026	
1	2	1,2000 1.0460	0.0813	Ŧ	2	1,2000 1.0460	0.3299	
	-3	0.3447	0,7136		-3	0.3447	0,0200 0.4821	
9	4	0,01128	1,0000	2	4	0.1128	1,0000	
23	5	0,1120 0,0369	1,0000	3	5	0,1120 0,0369	1,0000	
	S	<u>bconiunto</u>	<u>1,0000</u>			0,0000	1,0000	
CGTO	GTO	expoente	coeficiente de					
00.20	0.20	F	contração					
1	1	1.0460	1,0000					
2	2	0.3447	1,0000					
3	3	0,1128	1,0000					
4	4	0,0369	1,0000					
			Б .Т. (
	S1	ihconiunto	21A	IA 4	Sı	hconjunto	<u>n</u>	
ССТО		expoente	, coeficiente de	ССТО		expoente	coeficiente de	
0010	010	expoence	contração	0010	010	expoente	contração	
1	1	4 2860	-0.1472	1	1	4 2860	0.1026	
-	2	1,2000 1.0460	0.0813	Ŧ	2	1,2000 1.0460	0.3299	
	23	0.3447	0,0010 0.7136		23	0.3447	0,9299 0,4821	
2	4	0.1128	1,0000	2	4	0.1128	1,0000	
23	5	0,1120 0,0369	1,0000	3	5	0,1120 0,0369	1,0000	
	<u></u>	ibconiunto d	1,0000 d	0	9	0,0000	1,0000	
CGTO	GTO	expoente	<u>coeficiente de</u>					
0.010	0 I U	J.P. O OHIO	contração					
1	1	1.0460	0.3973					
-	$\frac{1}{2}$	0.3447	0.9177					
2	-3	0.1128	0.9096					
-	4	0,0369	0,4155					
		,	,					

Ela é frequentemente utilizada para expressar valores teóricos e experimentais das intensidades Raman absolutas quando deseja-se eliminar a dependência na temperatura e na frequência de oscilação do dipolo elétrico induzido.

2.3 Detalhes Computacionais

Os cálculos Hartree-Fock e *Coupled Cluster* foram executados com o programa de estrutura eletrônica DALTON versão 2.0 [8] enquanto os cálculos relativísticos Dirac-Hartree-Fock foram efetuados com o programa DIRACO8 [10]. As geometrias otimizadas e as matrizes de constantes de força quadráticas analíticas nível Hartree-Fock foram obtidas com o programa DALTON. Os cálculos das polarizabilidades dinâmicas nível Hartree-Fock utilizando funções de base adaptadas à pseudopotenciais foram realizados com o programa de estrutura eletrônica ab initio GAMESS [20]. O processo de condução dos programas citados para obtenção das polarizabilidades moleculares, sua diferenciação numérica em coordenadas cartesianas, a projeção destas derivadas ao longo do modo normal e o cálculo das intensidades Raman, coube ao programa PLACZEK [25,26]. Foi empregado um deslocamento nuclear de 0,001 u.a. na derivação numérica e convergência de 10^{-7} u.a. para as polarizabilidades dinâmicas [15].

2.4 Funções de base pSBKJC e pStuttgart

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos com duas novas famílias de funções de base, desenvolvidadas para os átomos dos metais alcalinos (Li à Cs) e alcalino-terrosos (Be à Ba), para cálculos de polarizabilidades dinâmicas e de intensidades Raman. O primeiro conjunto, o pSBKJC, deriva das funções dupla-zeta de valência SBKJC [13,36], que substitui os elétrons internos por um pseudopotencial relativístico que inclue as correções escalares mass-velocity, para a variação na massa do elétron em função de sua velocidade, e termo de Darwin, uma correção para o efeito relativístico eletrônico conhecido como Zitterbewegung [38] (movimento oscilatório do elétron em torno de sua posição média), deixando somente o(s) elétron(s) s da camada de valência (ex. $6s^1$ para Cs). O efeito da polarização do campo elétrico sobre as funções de valência SBKJC é adicionado conforme a metodologia descrita na seção 2.1. O segundo conjunto, denominado pStuttgart, foi desenvolvido a partir das bases adaptadas à pseudopotencial do grupo de Stuttgart-Colônia [37], partindo das funções dupla-zeta de valência ECPnMWB [14], sendo n o número de elétrons substituídos pelo pseudopotencial. Este pseudopotencial também possue correções para os efeitos relativístivos escalares, além de eliminar o mesmo número de elétrons como o potencial efetivo de núcleo SBKJC. As diferenças entre estes dois ECPs (effective core potentials) ocorre na

quantidade de funções usadas na descrição dos elétrons internos e da camada de valência. Por exemplo, as bases de valência SBKJC e ECPnMWB para Cs apresentam a seguinte composição: $(4s4p) \rightarrow [2s2p]$ (número de funções primitivas à esquerda de ' \rightarrow ' e contração à direita). Para o ECP, o número de gaussianas é (3s2p3d) e (1s1p1d) para SBKJC e ECPnMWB, respectivamente.

Para avaliar o desempenho destes novos conjuntos de bases, as polarizabilidades dinâmicas e as atividades Raman dos compostos MH (M=Li, Na, Ca, Rb ou Cs) e MH₂ (M=Be, Mg, Cs, Sr ou Ba) foram calculadas no nível Hartree-Fock para diversos comprimentos de onda de excitação dentro do intervalo $435.8 \le \lambda_{ex} \le 1064.0$ nm e também no limite estático. Os valores destas propriedades tomados como referência para avaliar as bases pSBKJC e pStuttgart são aqueles oriundos do uso das bases Sadlej-pVTZ calculados nos níveis Hartree-Fock (HF), Dirac-Hartree-Fock com hamiltoniano Spin-Free de Dyall [39] (DHF-SF) e Dirac-Hartree-Fock com hamiltoniano Dirac-Coulomb (DHF-DC). As bases Sadlej-pVTZ foram utilizadas nos átomos de hidrogênio destes hidretos em todos os cálculos. Além disso, a geometria e a matriz de constantes de força quadráticas foram mantidas fixas no nível de teoria HF/SadlejpVTZ, de modo que as diferenças observadas entre os resultados provenientes das bases pSBKJC e pStuttgart e os das bases Sadlej-pVTZ são conseqüência exclusiva da substituição da base de Sadlej pelas novas bases no átomo do metal destes hidretos. Nas Tabelas 2.2 e 2.3 foram coletadas as polarizabilidades médias e as anisotropias da polarizabilidade dos hidretos dos metais alcalinos, calculadas no limite estático e em 488 nm. A análise dos valores destas polarizabilidades obtidos com as bases Sadlej-pVTZ nos níveis HF, DHF-SF e DHF-DC, mostra que os efeitos relativísticos de natureza escalar são os principais responsáveis pelas alterações observadas nestas propriedades, que podem chegar a 6% em $\bar{\alpha}(\lambda_{ex} = 488 \text{ nm})$ e 21% em $\gamma(\lambda_{ex} = 488 \text{ nm})$ para CsH (Z = 55). Até então, a maior diferença ocasionada por efeitos relativísticos relatada para compostos similares era de cerca 10% em $\gamma(\lambda_{ex} = 436 \text{ nm})$ de SrH₂ (Z = 38) [31], observada em estudos nível DHF-DC/Sadlej-pVTZ realizados durante meu mestrado. O predomínio dos efeitos escalares (mass-velocity e Darwin) sobre o acoplamento spin-órbita em $\bar{\alpha}$ e γ destes hidretos, indica que as bases desenvolvidas devem produzir polarizabilidades no nível Hartree-Fock em boa concordância com ambos os resultados relativísticos, devido ao uso de pseudopotenciais relativístico-escalares, já que os efeitos relativísticos do acoplamento spin-órbita são pouco expressivos nestas propriedades. Comparando as polarizabilidades calculadas usando as novas funções de base com aquelas obtidas com as bases Sadlej-pVTZ, verifica-se que existe uma tendência das bases pSBKJC e pStuttgart em superestimar os valores de referência e que este comportamento acentua-se com o aumento do número atômico do metal alcalino e com o aumento na frequência de excitação em que as polarizabilidades são calculadas. Tal comportamento, observado nas

	λ_{ex} estático					
	LiH	NaH	KH	m RbH	CsH	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$24,\!312$	$34,\!339$	$43,\!022$	$46,\!047$	$50,\!407$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$24,\!313$	$34,\!347$	$43,\!149$	$46,\!605$	$51,\!826$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$24,\!313$	$34,\!347$	$43,\!150$	$46,\!618$	$51,\!916$	
HF/pSBKJC	24,841	$35,\!013$	$45,\!275$	47,810	54,176	
$\mathrm{HF/pStuttgart}$	$24,\!797$	$34,\!861$	$45,\!608$	$49,\!826$	$55,\!953$	
$\mathrm{HF/pSBKJC}(\mathrm{descontraida})$	24,787	$35,\!286$	$45,\!578$	$45,\!825$	$51,\!113$	
$\mathrm{HF/pStuttgart}(\mathrm{descontraida})$	$24,\!743$	$35,\!306$	$44,\!531$	$47,\!989$	$49,\!466$	
HF/pStuttgart+8e			42,381	46,744	50,119	

Tabela 2.2: Polarizabilidades médias $\bar{\alpha}$ (em bohr³) dos hidretos de metais alcalinos.

	$\lambda_{ex} = 488,0 \mathrm{nm}$					
	LiH	NaH	KH	m RbH	CsH	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$31,\!248$	$47,\!432$	$66,\!675$	$70,\!674$	$70,\!987$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$31,\!249$	$47,\!419$	$66,\!815$	$71,\!673$	$75,\!295$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$31,\!249$	$47,\!419$	$66,\!814$	$71,\!674$	$75,\!332$	
HF/pSBKJC	$32,\!113$	$49,\!437$	84,077	$98,\!362$	$150,\!950$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$32,\!052$	$48,\!880$	$84,\!609$	$104,\!000$	$151,\!738$	
$\mathrm{HF/pSBKJC}(\mathrm{descontraida})$	$32,\!112$	$50,\!075$	$85,\!450$	$92,\!081$	$136,\!203$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}(\mathrm{descontraida})$	$32,\!039$	$49,\!971$	$82,\!272$	$97,\!894$	$121,\!361$	
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			71,086	$74,\!969$	77,046	

	λ_{ex} estático					
	LiH	NaH	KH	m RbH	CsH	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$3,\!216$	$7,\!286$	$11,\!549$	$16,\!894$	$23,\!614$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	3,210	$7,\!379$	$11,\!930$	$18,\!148$	$25,\!091$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$3,\!210$	$7,\!379$	$11,\!932$	$18,\!181$	$25,\!237$	
HF/pSBKJC	4,880	$5,\!933$	8,289	$19,\!874$	$22,\!232$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$4,\!933$	$7,\!898$	8,592	$12,\!814$	$17,\!899$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}(\mathrm{descontraida})$	$3,\!510$	$7,\!368$	$11,\!889$	$22,\!564$	$26,\!350$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}(\mathrm{descontraida})$	$3,\!608$	$7,\!578$	$11,\!542$	$18,\!283$	$24,\!978$	
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			10.547	$16,\!811$	$23,\!169$	

Tabela 2.3: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) dos hidretos de
metais alcalinos.

	$\lambda_{ex} = 488,0 \mathrm{nm}$					
	${ m LiH}$	NaH	KH	RbH	CsH	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!147$	$18,\!389$	33,700	41,745	41,928	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!137$	$18,\!510$	$34,\!459$	$44,\!974$	$50,\!681$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!137$	$18,\!510$	$34,\!460$	$45,\!016$	$50,\!891$	
HF/pSBKJC	$3,\!566$	$18,\!330$	$55,\!481$	$97,\!898$	197,444	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$3,\!660$	20,736	$55,\!516$	$89,\!245$	$185,\!042$	
$\mathrm{HF/pSBKJC}(\mathrm{descontraida})$	$2,\!003$	$20,\!655$	$63,\!003$	$94,\!824$	$183,\!630$	
$\mathrm{HF/pStuttgart}(\mathrm{descontraida})$	$2,\!152$	$20,\!869$	$59,\!109$	$91,\!657$	$148,\!690$	
$ m HF/pStuttgart{+}8e$			$41,\!066$	$48,\!535$	$56,\!267$	

polarizabilidades previstas com estas novas bases e também nas atividades Raman (veja Tabela 2.4), desqualifica as funções pSBKJC e pStuttgart para o cálculo destas propriedades em compostos contendo os átomos de K, Rb e/ou Cs. É provável que a deficiência apresentada

	λ_{ex} estático				
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$378,\!4$	$_{328,1}$	260,4	$225,\!5$	174,7
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$378,\!5$	$330,\!0$	$264,\!8$	$238,\!2$	$181,\!9$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$378,\!5$	$330,\!0$	$264,\!8$	238,3	$182,\! 0$
HF/pSBKJC	$333,\!2$	$295,\!2$	122,7	77,4	$37,\!5$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$336,\! 6$	$294,\!3$	158,7	$49,\!2$	2,7
$\mathrm{HF/pSBKJC}(\mathrm{descontraida})$	$357,\! 0$	336,1	$187,\!3$	229,7	$105,\!9$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}(\mathrm{descontraida})$	$353,\!3$	$338,\!8$	$209,\!8$	$154,\!2$	$114,\! 0$
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			280,2	$224,\!9$	$157,\!8$
		λ_{ex}	x = 488,0	nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH

Tabela 2.4: Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos hidretos de metais alcalinos.

	$\lambda_{ex} = 488,0 \text{ nm}$					
	LiH	NaH	KH	m RbH	CsH	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1059,\!3$	$1607,\!9$	$2862,\!2$	$2871,\!4$	$1706,\!5$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1059,\! 6$	$1614,\!5$	$2920,\!9$	$3138,\!2$	$2379,\!1$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1059,\! 6$	$1614,\!5$	$2920,\!9$	$3138,\!\!3$	$2381,\!1$	
$\mathrm{HF/pSBKJC}$	$971,\!5$	$1653,\!5$	5714,1	$10681,\!3$	47274,3	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$974,\!3$	$1640,\!2$	$6648,\!8$	$11084,\!3$	$54517,\!8$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}(\mathrm{descontraída})$	$1039,\!4$	$1896,\! 0$	$7452,\!3$	$13794,\!4$	$56466,\! 6$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}(\mathrm{descontraida})$	$1029,\!3$	$1891,\! 1$	$7235,\!0$	$13335,\!7$	41579,7	
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$4523,\!6$	$3502,\!3$	2771,8	

pelas novas bases venha (1) da representação deficitária dos orbitais de valência atômica em virtude do número muito reduzido de funções de base de valência e/ou (2) da exclusão de elétrons internos (pelo ECP) que estariam fortemente correlacionados com os elétrons da valência, promovendo uma descrição inadequada da estrutura eletrônica destes hidretos. Para avaliar a primeira hipótese, que trata da falta de flexibilidade variacional das bases pSBKJC e pStuttgart na representação dos elétrons da valência atômica do metal alcalino, os cálculos de polarizabilidades foram repetidos com estas base descontraídas. Estes resultados, contidos nas Tabelas 2.2 e 2.3, mostram uma melhora (quando ocorre) pouca expressiva nas polarizabilidades dos compostos KH, RbH e CsH (onde existe a deficiência das bases pSBKJC e pStuttgart) sugerindo que a correlação eletrônica caroço-valência (hipótese 2) seria o fator de maior relevância. A questão sobre quais reflexos o excesso de corte de elétrons traz sobre a estrutura eletrônica dos hidretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos já foi colocada pelos próprios autores das bases SBKJC e ECPnMWB. Stevens e seus colaboradores [36] alertam os potenciais usuários de seu pseudopotencial quanto aos efeitos intensificados da correlação
caroço-valência em compostos que contenham átomos de metais alcalino ou alcalino-terrosos e apresentem ligações químicas com carácter fortemente iônico, sugerindo a inclusão de um termo adicional no pseudopotencial atômico (o termo V_{pol} , Eq.(14) da referência [36]) para corrigir esta deficiência no ECP SBKJC. Por outro lado, o grupo de Stuttgart-Colônia propõe o uso de um ECP que retém nove elétrons [40] (ao invés de um) na valência do metal alcalino como solução para o problema do forte acoplamento entre os elétrons internos e os da camada de valência. Como o cálculo de integrais de 1-elétron para o termo $V_{\rm pol}$ não encontra-se implementado nos programas de estrutura eletrônica GAMESS ou DALTON optouse pelo uso do pseudopotencial de nove elétrons de Stuttgart para avaliar o problema das bases pStuttgart em cálulos de polarizabilidades e suas derivadas. Desta forma, as funções de base de valência ECP10MWB (K), ECP28MWB (Rb) e ECP46MWB (Cs) foram polarizadas eletricamente, originado as bases denominadas pStuttgart+8e, cujas polarizabilidades e atividades Raman foram calculadas e incluídas nas Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4. Os resultados contidos nestas tabelas mostram uma melhora substancial na qualidade das polarizabilidades e de suas derivadas, quando comparadas aos valores provenientes das bases Sadlej-pVTZ, sugerindo que o problema da separação incompleta entre os elétrons do caroço e da valência foi fortemente atenuado pela inclusão dos elétrons 's' e 'p' da camada anterior nas bases dos átomos de K, Rb e Cs. Como mostra a Tabela 2.5, que lista os atividades Raman do modo de estiramento simétrico dos compostos MH₂ (M=Be à Ba), as bases pSBKJC e pStuttgart para os metais alcalino-terrosos Ca, Sr e Ba, apresentam o mesmo tipo de deficiência das respectivas bases desenvolvidas para os metais alcalinos K, Rb e Cs. Por esta razão, as bases adaptadas à ECPs contendo dez elétrons de valência do grupo de Stuttgart para Ca, Sr e Ba, foram polarizadas eletricamente e testadas no cálculo das atividades Raman dos hidretos CaH_2 , $SrH_2 \in BaH_2$ (veja Tabela 2.5). Os resultados obtidos com as pStuttgart+8e para Ca, Sr e Ba são bastante satisfatórios, onde estas bases conseguem prever corretamente o perfil do comportamento das atividades Raman destes hidretos que, inicialmente crescem com o aumento do número atômico do metal para depois sofrer uma queda em seus valores, ao contrário das bases pSBKJC e pStuttgart que não podem reproduzir este comportamento.

A Figura 2.1 ilustra graficamente a concordância observada entre os valores das atividades Raman dos hidretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, computados nas diversas referências Sadlej-pVTZ, contra seus respectivos resultados nas bases pStuttgart e pStuttgart+8e. O eixo horizontal deste gráfico é reservado às atividades Raman nível DHF-DC/Sadlej-pVTZ enquanto os dados DHF-SF/Sadlej-pVTZ, HF/Sadlej-pVTZ, HF/pStuttgart e HF/pStuttgart+8e representam os possíveis valores para o eixo vertical. Os valores HF/pStuttgart e HF/pStuttgart+8e são apresentados como um único conjunto, onde a primeira base é usada nos átomos mais leves (Li, Na, Be e Mg) e a segunda nos átomos pesados (K, Rb, Cs, Ca, Sr e Ba). Este

	λ_{ex} estático					
	BeH_2	MgH_2	CaH_2	SrH_2	BaH_2	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	249,7	$449,\!5$	$481,\!5$	$414,\!9$	282,1	
$\rm DHF\text{-}SF/Sadlej\text{-}pVTZ$	$249,\! 6$	$452,\! 6$	488, 1	$429,\! 6$	$235,\!1$	
$\rm DHF\text{-}DC/Sadlej\text{-}pVTZ$	$249,\! 6$	$452,\! 6$	$488,\!1$	$429,\! 6$	$151,\!2$	
HF/pSBKJC	$246,\!5$	$455,\!2$	$495,\!1$	$439,\!3$	$495,\!1$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$247,\!5$	$456,\! 6$	$469,\! 0$	$445,\!3$	$469,\! 0$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$488,\!5$	$445,\!5$	326,5	
		λ_{ex}	= 488,0) nm		
	BeH_2	MgH_2	CaH_2	SrH_2	BaH_2	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$309,\! 6$	$661,\!2$	911,7	893,7	$601,\!9$	
$\rm DHF\text{-}SF/Sadlej\text{-}pVTZ$	$_{309,3}$	$664,\!3$	$922,\!5$	$930,\!8$	491,7	
$\rm DHF\text{-}DC/Sadlej\text{-}pVTZ$	$_{309,3}$	$664,\!3$	$922,\!5$	$931,\! 0$	$_{308,4}$	
HF/pSBKJC	$_{305,6}$	670,4	922,1	$951,\! 6$	1117,7	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$_{306,3}$	$672,\!4$	878,9	$1028,\! 0$	$1230,\!5$	
HF/pStuttgart+8e			936.0	984.8	735.5	

Tabela 2.5: Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4 u^{-1}$) do modo de estiramento simé-
trico dos hidretos de metais alcalino-terrosos.

conjunto é denominado na Figura 2.1 por pStuttgart(+8e). É fácil ver através desta figura que as moléculas com as atividades Raman mais afetadas por efeitos relativísticos são RbH, CsH e BaH₂, que são aquelas (juntamente com SrH₂) contendo os núcleos mais pesados. Em destaque nesta figura estão as atividades Raman das moléculas que contém os átomos mais pesados, ou seja, CsH e BaH₂. Observe que os valores HF/Sadlej-pVTZ e HF/pStuttgart+8e diferem significativamente da referência DHF/Sadlej-pVTZ nestas moléculas. Em princípio, pode-se atribuir estas diferenças aos efeitos relativísticos que o nível HF/pStuttgart+8e não pode representar e, como consequência, as atividades Raman neste nível são superestimadas conforme mostra a figura. Porém, existe ainda a possibilidade das bases Sadlej-pVTZ para os átomos de Cs e Ba não serem apropriadas para uso com o método DHF, uma vez que as mesmas foram desenvolvidas para serem empregadas com métodos de estrutura eletrônica não relativísticos [41, 42]. Neste caso, a distância vertical dos valores HF/Sadlej-pVTZ aos HF/pStuttgart+8e estariam refletindo de maneira mais adequada os efeitos relativísticos sobre as atividades Raman destas moléculas, ao invés da separação entre as atividades Raman HF/Sadlej-pVTZ e as respectivas DHF-(SF ou DC)/Sadlej-pVTZ. Todavia, esta é uma questão que será tratada em um estudo futuro.



Figura 2.1: Comparação entre as atividades Raman ($S_k \mod \lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$) dos hidretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (modo de estiramento simétrico) obtidas em diversos níveis de teoria.

2.5 Extensão dos conjuntos pSBKJC e pStuttgart para os átomos das famílias 14, 15, 16 e 17

Os conjuntos pSBKJC e pStuttgart, desenvolvidos para os átomos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, foi ampliado para conter os átomos dos grupos 14 (C à Pb), 15 (N à Bi), 16 (O à Po) e 17 (F à At), polarizando as funções dupla-zeta de valência SBKJC [36] e as bases ECPnMWB do grupo de Stuttgart-Colônia [37]. Os pseudopotenciais das bases pSBKJC e pStuttgart para estes átomos mantêm os elétrons s e p da camada de valência atômica (ex. $6s^26p^5$ para At) substituindo os demais por um potencial efetivo de caroço modelado para incluir também os efeitos relativísticos escalares. A qualidade das polarizabilidades e das atividades Raman calculadas com estas novas bases é avaliada tomando como referência cálculos com as funções Sadlej-pVTZ executados nos níveis HF e relativísticos DHF-SF e DHF-DC para os compostos XH₄ (X=C, Si, Ge, Sn ou Pb), XH₃ (X=N, P, As, Sb ou Bi), H₂X (X=O, S, Se, Te ou Po) e HX (X=F, Cl, Br, I ou At). Assim como fora feito nos cálculos dos hidretos dos metais alcalinos, as propriedades obtidas com as bases pSBKJC e pStuttgart utilizaram a geometria de equilíbrio HF/Sadlej-pVTZ, um campo de força neste mesmo nível e bases Sadlej-pVTZ para os átomos de hidrogênio. Para estabelecer a comparação entre os resultados previstos com as novas bases, definiu-se a função $\delta_{\%}$ que fornece o desvio percentual ponderado pelo valor de referência na propriedade de interesse. Por exemplo, caso a propriedade seja a atividade Raman, $\delta_{\%}$ assume a seguinte forma:

$$\delta_{\%}(S_k) = \frac{\sum_k |S_k(\lambda_{ex}, \text{Sadlej}) - S_k(\lambda_{ex}, \text{pBase})|}{\sum_k S_k(\lambda_{ex}, \text{Sadlej})} \times 100\%$$
(2.8)

sendo $S_k(\lambda_{ex}, \text{Sadlej})$ a atividade Raman do k-ésimo modo normal proveniente de um cálculo com a base Sadlej-pVTZ no comprimento de onda de excitação λ_{ex} enquanto $S_k(\lambda_{ex}, pBase)$ refere-se a atividade Raman desta mesma transição obtida com a base pSBKJC (ou pStuttgart). A partir das polarizabilidades das vinte moléculas citadas acima, listadas no Apêndice A, os valores de $\delta_{\%}$ para as polarizabilidades $\bar{\alpha}$ e γ foram calculados e dispostos na Tabela 2.6. No caso da polarizabilidade média, quando a referência no cálculo de $\delta_{\%}$ são os valores desta propriedade obtidos no nível HF/Sadlej-pVTZ, o desvio percentual em $\bar{\alpha}$ computados no nível HF/pSBKJC varia entre 2,5 e 2,8%, dependendo do valor de λ_{ex} considerado. Por outro lado, quando os valores de referência para $\delta_{\%}$ são obtidos nos níveis relativísticos DHF-SF ou DHF-DC, o desvio percentual cai em cerca de 1%, mostrando que as bases pSBKJC são capazes de incluir correções relativísticas sobre as polarizabilidades devido ao uso dos pseudopotenciais relativísticos. Outro aspecto relevante ilustrado nesta tabela diz respeito ao tipo de efeito relativístico que predomina sobre estas propriedades, que são aqueles de natureza escalar. Observe que as linhas DHF-SF/Sadlej-pVTZ e DHF-DC/Sadlej-pVTZ para $\bar{\alpha}$ são muito similares, mostrando que os efeitos provenientes do acoplamento spin-órbita afetam muito pouco estas polarizabilidades. Considerando agora os desvios percentuais obtidos em $\bar{\alpha}$ nível HF/pStuttgart, verifica-se que a concordância com os valores da referência Sadlej-pVTZ é bastante satisfatório, não havendo desvios percentuais superiores à 3%, quando as polarizabilidades são obtidas no nível HF/Sadlej-pVTZ, ou maiores que 2% para as referências relativísticas. No que diz respeito aos valores de $\delta_{\%}$ em γ (Tabela 2.6), os desvios obtidos com ambas as bases (pSBKJC e pStuttgart) são muito grandes, variando de 30 à 70%, dependendo da função de base, do λ_{ex} empregado ou referência Sadlej-pVTZ considerada, sugerindo que estas novas bases apesar de conseguirem descrever com grande acurácia a parte esférica da polarizabilidade são incapazes de prever corretamente sua anisotropia. No entanto, se observarmos os valores absolutos de γ contidos na Tabela 2.8, constata-se que os sistemas estudados (XH₄, XH₃, H₂X e HX) são altamente esféricos para os dipolos elétricos induzidos, com anisotropias bastante reduzidas (inferiores à 4 bohr³) enquanto suas polarizabilidades médias (Tabela 2.7) são em geral dez vezes maiores. Portanto, os desvios percentuais elevados verificados em γ tem um reflexo pouco significativo sobre as polarizabilidades destes sistemas. Por fim, na Tabela 2.9 estão listados os desvios $\delta_{\%}$ observados nas atividades Raman destes compostos, calculados para as bases

20

Tabela 2.6: Desvio percentual médio (função $\delta_{\%}$, Eq.(2.8)) nas polarizabilidades calculadas no nível
HF/pSBKJC ou HF/pStuttgart, em relação aos valores obtidos com a base Sadlej-
pVTZ.

$\delta_\%~{ m em}~ar{lpha}$ nível HF/pSBKJC								
	$\lambda_{ex}/~{ m nm}$							
	estático	1064,0	$632,\!8$	$514,\!5$	488,0	$435,\!8$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	2,5	2,7	2,7	2,7	2,8	2,8		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	1,5	1,5	1,5	1,6	1,6	1,6		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7		
$\delta_\%$	em $\bar{\alpha}$ níve	el HF/pS	tuttgart	-				
			$\lambda_{ex}/$ 1	ım				
	estático	1064,0	$632,\!8$	$514,\!5$	488,0	$435,\!8$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}$	2,8	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	2,0	2,0	$1,\!9$	$1,\!9$	$1,\!9$	1,9		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9		
$\delta_{\%}$	$_{5}~\mathrm{em}~ \gamma $ ní	vel HF/p	SBKJC					
			$\lambda_{ex}/$ 1	nm				
	estático	$1064,\! 0$	$632,\!8$	$514,\!5$	488,0	$435,\!8$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$38,\!9$	$37,\!6$	34,7	33,1	33,2	$34,\! 6$		
$\rm DHF\text{-}SF/Sadlej\text{-}pVTZ$	$43,\!2$	$43,\!0$	42,1	40, 1	$_{38,5}$	$35,\! 6$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$41,\! 6$	$41,\! 0$	$41,\! 0$	$40,\!8$	$41,\!0$	42,1		
$\delta_\%$	em $ \gamma $ nív	el HF/pS	Stuttgar	t				
	$\lambda_{ex}/$ nm							
	estático	$1064,\! 0$	$632,\!8$	$514,\!5$	488,0	$435,\!8$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\operatorname{-pVTZ}$	48,5	48,7	49,9	51,1	$51,\!5$	54,9		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$51,\!3$	$53,\!4$	57,1	59,9	60,2	60,7		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	$54,\!9$	$57,\! 6$	$62,\!0$	$65,\! 6$	$67,\! 0$	71,4		

	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	4,878	$17,\!262$	24,043	$37,\!367$	$45,\!630$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!885$	$17,\!291$	$24,\!073$	$36,\!991$	44,256
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!885$	$17,\!292$	24,104	$37,\!189$	$45,\!431$
HF/pSBKJC	4,877	$17,\!154$	$23,\!815$	$35,\!945$	$41,\!955$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	4,709	$16,\!525$	$23,\!806$	$29,\!586$	$44,\!144$
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,555	$25,\!072$	$31,\!979$	$46,\!595$	55,239
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$8,\!565$	$25,\!111$	$31,\!963$	46,211	$53,\!917$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,565	$25,\!112$	$31,\!984$	$46,\!339$	$54,\!695$
HF/pSBKJC	8,611	$25,\!019$	$31,\!829$	47,094	$54,\!685$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	8,455	$24,\!621$	$31,\!940$	$45,\!602$	$54,\!866$
	NH ₃	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH ₃
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!235$	31,786	$36,\!973$	$50,\!887$	58,715
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!245$	$31,\!803$	$36,\!906$	$50,\!122$	56,776
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!245$	$31,\!804$	$36,\!913$	$50,\!167$	$57,\!058$
$\rm HF/pSBKJC$	$13,\!025$	$31,\!447$	36,464	$49,\!111$	55,088
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$13,\!263$	$31,\!746$	$36,\!989$	$50,\!493$	$57,\!130$
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!482$	$31,\!547$	34,916	$44,\!539$	50,164
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!488$	$31,\!595$	$35,\!277$	$45,\!607$	$53,\!850$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!488$	$31,\!595$	$35,\!282$	$45,\!640$	$54,\!081$
HF/pSBKJC	$16,\!599$	$31,\!338$	35,297	$45,\!090$	54,103
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$16,\!562$	$31,\!440$	$35,\!432$	$45,\!301$	54,212

Tabela 2.7: Polarizabilidades médias $\bar{\alpha}$ (em bohr³) computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.

1	د	Ca	,		
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	1,188	$1,\!947$	1,914	2,244	2,465
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!191$	$1,\!939$	$1,\!908$	$2,\!270$	$2,\!504$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!191$	$1,\!940$	$1,\!925$	$2,\!340$	2,797
HF/pSBKJC	$1,\!204$	2,012	$2,\!549$	$3,\!523$	5,092
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!182$	$1,\!822$	$1,\!840$	7,731	$2,\!106$
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	$0,\!971$	0,709	1,740	2,790	$3,\!470$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!973$	0,732	1,775	$2,\!814$	$3,\!800$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!973$	0,731	1,759	2,702	$2,\!821$
HF/pSBKJC	$0,\!952$	$0,\!654$	$0,\!933$	2,744	3,759
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!898$	$0,\!834$	$1,\!903$	$3,\!581$	8,335
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH ₃
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	$0,\!973$	$1,\!370$	$1,\!385$	0,403	$1,\!475$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!976$	$1,\!403$	$1,\!437$	$0,\!038$	$0,\!064$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!976$	$1,\!402$	$1,\!429$	$0,\!076$	$0,\!148$
HF/pSBKJC	0,730	0,966	$0,\!611$	$1,\!075$	1,079
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!005$	$1,\!183$	$1,\!154$	0,784	$1,\!463$

Tabela 2.8: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.

pSBKJC e pStuttgart a partir dos valores de S_k incluídos no Apêndice B. Os resultados desta tabela mostram que $\delta_{\%}$ das atividades Raman obtidas com estas novas bases praticamente não depende do comprimento de onda λ_{ex} e o melhor acordo entre os valores pSBKJC ou pStuttgart com os dados da referência Sadlej-pVTZ ocorre quando S_k é computada nos níveis de teoria relativísticos DHF-SF ou DHF-DC/Sadlej-pVTZ, mostrando que estas novas bases reproduzem a resposta à polarização do campo elétrico no nível das bases de Sadlej e também recuperam os efeitos relativísticos mais importantes (escalares) sobre as atividades Raman destas moléculas. Em geral, observa-se um desvio de cerca de 6% em S_k , um resultado muito promissor para estas bases, uma vez que a economia de recursos computacionais com o uso destas bases é muito significativa como será mostrado a seguir.

As bases pSBKJC e pStuttgart foram submetidas a testes adicionais de desempenho. O primeiro deles trata do cálculo das seções de choque diferenciais Raman de C_6H_6 e C_6D_6 , no nível CCSD com as bases Sadlej-pVTZ, pSBKJC e pStuttgart, cujos resultados são exibidos na Tabela 2.10. Apesar do número de elétrons por átomo de carbono substituído pelo ECP ser apenas dois, a redução no número de funções de base do benzeno de 198 funções contraídas da base Sadlej-pVTZ para 186 nas pSBKJC ou pStuttgart dos carbonos implicou em uma enorme economia de tempo de processamento computacional. Mesmo explorando de forma extremamente eficiente a simetria de grupo pontual D_{6h} do benzeno, onde apenas 11 cálculos de polarizabilidade ao invés de 73 foram necessários para obter as derivadas desta

$\delta_\%$ em S_k nível HF/pSBKJC								
	$\lambda_{ex}/~{ m nm}$							
	estático	$1064,\! 0$	$632,\!8$	$514,\!5$	488,0	$435,\!8$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	16,7	17,0	$17,\! 6$	18,1	18,2	$18,\!5$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	6,2	6,2	6,3	6,3	6,3	6,3		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	6,2	6,2	6,2	6,1	6,1	6,0		

Tabela 2.9: Desvio percentual médio (função $\delta_{\%}$, Eq.(2.8)) nas Atividades Raman (S_k) calculadas no nível HF/pSBKJC ou HF/pStuttgart, em relação aos valores obtidos com a base Sadlej-pVTZ.

0% em S_k mver m / potutigati								
	$\lambda_{ex}/ \ { m nm}$							
	estático	$1064,\! 0$	$632,\!8$	$514,\!5$	488,0	$435,\!8$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$11,\!5$	11,7	12,1	$12,\!5$	12,7	$13,\!0$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	5,4	5,4	5,5	5,5	5,6	5,6		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	5,8	5,9	6,0	6,0	6,0	6,1		

8 om 8 nível UF / pStutterent

propriedade, foram precisos 23 dias de tempo de CPU em um computador pessoal equipado com um processador AMD Athlon 64 X2 Dual Core Processor 6000+ (3GHz) para obter as intensidades Raman desta molécula na freqüência de excitação de 488 nm. Com o uso das novas bases, este tempo foi reduzido para 18,5 e 15,9 dias, respectivamente para as bases pSBKJC e pStuttgart, ou seja, uma economia mínima de 4,5 dias (ou 20%) de tempo de processamento sem nenhum comprometimento da qualidade das seções de choque para estas moléculas, como mostra a Tabela 2.10, onde verifica-se que a concordância das seções de choque CCSD/(Sadlej-pVTZ,pSBKJC ou pStuttgart) com os valores observados experimentalmente é quantitativa.

Prosseguindo com a análise de desempenho das novas bases, as polarizabilidades $\bar{\alpha} e \gamma$ nível HF da molécula C₆F₆, dispostas na Tabela 2.11, mostram que os resultados pSBKJC e pStuttgart estão em ótimo acordo com os dados Sadlej-pVTZ e, além disso, conforme pode-se observar nesta mesma tabela, o tempo de processamento nos cálculos pSBKJC e pStuttgart é 40% menor que a referência Sadlej-pVTZ. Com relação as intensidades Raman desta molécula, os valores das seções de choque pSBKJC e pStuttgart (Tabela 2.12) também exibem uma ótima concordância com os resultados Sadlej-pVTZ, onde o erro RMS das novas bases é inferior à $10 \times 10^{-36} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$ (os valores das seções de choque HF/Sadlej-pVTZ variam entre 4, 4 e 535, $2 \times 10^{-36} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$). Para ilustrar como a polarização elétrica das bases SBKJC e ECP*n*MWB resulta numa representação mais adequada das propriedades elétricas desta molécula, as seções de choque computadas com estas bases e seus respectivos erros RMS também foram incluídos na Tabela 2.12. Conforme pode se observado, os valores das seções de

C_6H_6						
					$\mathrm{CCSD}/$	
Modo	Tipo	$ u/{ m cm}^{-1}$	Experimental [43]	Sadlej-pVTZ	pStuttgart	pSBKJC
$\nu_1(a_{1g})$	$ u_{CH}$	3062	644 ± 167	$675,\!1$	$671,\!3$	$674,\! 6$
$\nu_2(a_{1g})$	$ u_{anel}$	992	710 ± 71	$902,\!5$	$888,\!9$	$880,\!7$
$\nu_{11}(e_{1g})$	ω_{CH}	849	25 ± 5	$37,\!3$	$45,\!0$	47,8
$\nu_{15}(e_{2g})$	$ u_{CH}$	3047	439 ± 194	$420,\!3$	439,7	427,1
$\nu_{16}(e_{2q})$	$ u_{anel}$	1596	129 ± 26	$181,\!8$	179,1	$187,\! 6$
$\nu_{17}(e_{2g})$	δ_{CH}	1178	66 ± 13	$54,\!8$	$68,\!5$	$55,\!2$
$\nu_{18}(e_{2g})$	δ_{anel}	606	76 ± 15	$115,\! 6$	$116,\!3$	$108,\!8$
C_6D_6						
					CCSD/	
Modo	Tipo	$ u/\mathrm{cm}^{-1} $	Experimental [43]	Sadlej-pVTZ	pStuttgart	pSBKJC
$\nu_1(a_{1g})$	ν_{CD}	2293	372 ± 92	$427,\!8$	$426,\!3$	428,7
$\nu_2(a_{1g})$	$ u_{anel}$	943	607 ± 61	$973,\!3$	959,1	$951,\!5$
$\nu_{11}(e_{1g})$	ω_{CD}	662	53 ± 11	84,7	$95,\!5$	105,7
$\nu_{15}(e_{2g})$	ν_{CD}	2265	244 ± 113	$284,\!4$	$_{300,1}$	$289,\! 6$
$\nu_{16}(e_{2g})$	$ u_{anel}$	1552	114 ± 23	186,4	$180,\!8$	$192,\!5$
$\nu_{17}(e_{2g})$	δ_{CD}	867	91 ± 18	$97,\! 0$	$112,\!5$	$97,\!2$
$\nu_{18}(e_{2g})$	δ_{anel}	577	65 ± 13	105,2	$104,\!5$	$98,\!8$

Tabela 2.10: Seções de choque diferenciais Raman de C_6H_6 e C_6D_6 (em $10^{-36}m^2sr^{-1}$) no comprimento de onda de excitação de 488,0 nm e temperatura de 300 K.

choque provenientes das bases não polarizadas exibem grandes desvios (positivos e negativos) em relação aos dados HF/Sadlej-pVTZ e os respectivos erros RMS crescem cerca de cinco vezes, tornando evidente os ganhos obtidos com o processo de polarização destas bases na descrição da resposta do sistema à uma perturbação elétrica.

No caso de moléculas contendo elementos muito pesados, como H₂Po, por exemplo, os benefícios computacionais proporcionados pelo uso das bases pSBKJC e pStuttgart ficam ainda mais evidentes. Num cálculo de polarizabilidades dinâmicas para H₂Po ao nível DHF-DC/Sadlej-pVTZ, estão envolvidas 690 funções de base do tipo gaussianas-cartesianas na representação da função de onda relativística deste sistema enquanto que ao nível HF/SadlejpVTZ o número de funções cai para 132. Este número *cinco vezes maior* de funções requeridas no cálculo relativístico resulta em um tempo de processamento quase *vinte vezes maior* para que as polarizabilidades de H₂Po possam ser calculadas via resposta linear do método DHF-DC. Por outro lado, com o uso das bases pSBKJC ou pStuttgart, estas polarizabilidades podem ser obtidas a um custo computacional de apenas *uma fração do custo do cálculo de Hartree-Fock*, devido ao número muito reduzido de funções de base (apenas 45) envolvidas. Além disso, até 31% dos efeitos relativísticos nas derivadas geométricas das polarizabilidades (onde estes efeitos são mais pronunciados) são recuperados em cálculos HF/(pSBKJC ou pStuttgart), devido ao uso de pseudopotenciais que foram modelados para reproduzir a estrutura eletrônica relativística-escalar do átomo de polônio.

C_6F_6 .			
	Tempo relativo	λ_{ex} estático	$\lambda_{ex} = 488,0 \text{ nm}$
	de CPU	$\bar{\alpha}$ $ \gamma $	$\bar{\alpha}$ $ \gamma $

Tabela 2.11: Tempos de processamento computacional e polarizabilidades (em bohr³) da molécula

	Tempo relativo	λ_{ex} estático		$\lambda_{ex} = 4$	88,0 nm
	\det CPU	$\bar{\alpha}$	$ \gamma $	$\bar{\alpha}$	$ \gamma $
HF/pSBKJC	0, 6	$64,\!609$	36,725	$67,\!241$	$39,\!351$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!6$	$64,\!848$	$36,\!592$	$67,\!507$	$39,\!226$
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!0$	$65,\!101$	$36,\!989$	$67,\!758$	$39,\!641$

2.6 Conclusões

A análise das polarizabilidades e das atividades Raman dos hidretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos deixa clara que as bases pSBKJC e pStuttgart são muito bem sucedidas na representação da estrutura eletrônica nível Hartree-Fock dos átomos de Li, Be, Na e Mg enquanto os átomos de K, Ca, Rb, Sr, Cs e Ba demandam o uso de um potencial efetivo de núcleo que preserve um maior número de elétrons a fim de que a estrutura de pólos dos hidretos destes metais possa ser representada adequadamente. Este resultado foi conseguido

	$ u/{ m cm}^{-1} $			$\mathrm{HF}/$		
Modo	ref. [44]	Sadlej-pVTZ	pSBKJC	SBKJC	pStuttgart	Stuttgart
$\nu_1(a_{1g})$	1490	$54,\!4$	$57,\!2$	$10,\!3$	$53,\!8$	8,0
$\nu_2(a_{1g})$	559	$535,\!2$	$521,\!0$	554,7	$531,\!4$	$519,\!2$
$\nu_{11}(e_{1g})$	370	288,7	$289,\!3$	$328,\!1$	$311,\!9$	200,5
$\nu_{15}(e_{2g})$	1655	44,7	$42,\!9$	$69,\! 6$	$39,\!5$	60
$\nu_{16}(e_{2g})$	1157	$17,\!9$	$19,\! 0$	$43,\! 0$	21,7	43,7
$\nu_{17}(e_{2g})$	443	98,7	94,1	$141,\!3$	$97,\!4$	136,7
$\nu_{18}(e_{2g})$	264	4,4	$4,\!9$	9,7	4,0	$15,\! 0$
RMS^{a}			5,8	$31,\!6$	$_{9,2}$	$42,\!5$

Tabela 2.12: Seções de choque diferenciais Raman de C₆F₆ (em 10^{-36} m²sr⁻¹) calculadas com $\lambda_{ex} = 488,0$ nm e T = 300 K.

^aTomando como referência a base Sadlej-pVTZ.

com o desenvolvimento das bases pStuttgart+8e para estes átomos.

Os estudos realizados com estes dois novos conjuntos de funções de base estendido para os elementos das famílias 14 à 17 mostrou que as bases pSBKJC e pStuttgart produzem polarizabilidades (estáticas e dinâmicas) e sua derivada primeira (atividades e seções de choque Raman) com qualidade muito similar ao que é conseguido com o uso das bases SadlejpVTZ porém a um custo computacional sensivelmente menor, principalmente em compostos que contenham elementos pesados (Z > 19). Além disso, essas bases mostraram-se capazes de recuperar boa parte dos efeitos relativísticos que são mais expressivos nestas propriedades (mass-velocity e Darwin) devido ao uso de pseudopotenciais que foram modelados para incluir estes efeitos sobre os eletrons do caroço.

Capítulo 3

Seções de Choque Raman de Transições de Combinação e Sobretom

Na espectroscopia Raman vibracional, a intensidade da luz espalhada é determinada a partir da superfície de energia potencial do estado eletrônico fundamental do sistema e também da dependência de sua polarizabilidade nas coordenadas de vibração, este último requisito sendo conhecido como superfície da polarizabilidade. Na teoria de Placzek [16], a superfície da polarizabilidade é descrita por uma expansão de Taylor em torno da geometria de equilíbrio onde o termo de ordem zero relaciona-se ao espalhamento Rayleigh enquanto os de primeira ordem dão conta das transições fundamentais ($\Delta v_k = \pm 1$) no espectro Raman. Os termos de segunda ordem ou superiores estão associados à transições Raman do tipo sobretom, combinação ou diferença. O cálculo das seções de choque do espalhamento Raman demanda as derivadas geométricas da polarizabilidade, que, por sua vez, devem ser obtidas com o uso de modelos mecânico-quânticos dependentes do tempo para que os valores teóricos reflitam as condições experimentais no que diz respeito à frequência da radiação de excitação da amostra. Implementações computacionais para o cálculo da polarizabilidade dinâmica estão disponíveis para os modelos de estrutura eletrônica HF [3], MCSCF [3,5], MP2 [45,46], Coupled Cluster [4,6] e DFT [7]. No entanto, para suas derivadas, métodos analíticos foram reportados somente para os modelos HF (derivadas primeira [27] e segunda [47]) e CCSD (derivada primeira [28]). Como consequência da carência de métodos analíticos para o cálculo destas derivadas e da grande exigência em recursos computacionais para se obter numericamente estas derivadas, existem poucos estudos teóricos voltados ao cálculo das intensidades Raman dinâmicas de transições de combinação, sobretom ou diferença e as exigências em métodos de estrutura eletrônica e conjuntos de funções de base para que haja uma boa concordância com os valores medidos ainda são pouco conhecidas. Além disso, como as transições de ordem superior envolvem estados vibracionais de maior energia (como nos sobretons) ou mais de um

oscilador (como nas transições de combinação ou diferença), os efeitos da anarmonicidade mecânica sobre estas intensidades podem não ser negligíveis, ao contrário do que ocorre com as transições fundamentais, que são calculadas com boa exatidão utilizando um potencial harmônico [15, 24, 26].

No primeiro estudo dirigido especificamente às seções de choque Raman de transições de sobretom e combinação, desenvolvido por Wong e outros [48] para a molécula de metano, grande ênfase é dada ao tratamento do problema vibracional. Três abordagens distintas são utilizadas: (1) A aproximação harmônica, (2) a expansão das funções de onda vibracionais anarmônicas em termos de autofunções do oscilador harmônico com o uso do método variacional, baseado num hamiltoniano que incluí constantes de força quadráticas, cúbicas e quárticas (diagonais), para determinar os coeficientes desta expansão e (3) o emprego das Transformações de Contato para introduzir os efeitos da anarmonicidade mecânica sobre o momento de transição de dipolo elétrico induzido, $\langle \psi_f^v | \boldsymbol{\alpha} | \psi_i^v \rangle \cdot \boldsymbol{E}$, cujo quadrado é proporcional à intensidade Raman. Apesar das intensidades calculadas não concordarem com os valores medidos, possivelmente devido ao uso de polarizabilidades estáticas e no tratamento deficitário da correlação eletrônica (nível ACPF - uma versão de CISD modificado para ser size-extensive que é inferior aos métodos QCISD ou CCSD), o estudo mostra que as correções de anarmonicidade, sejam elas do tipo 2 ou 3, alteram significativamente os valores das seções de choque harmônicas de sobretom e combinação desta molécula. Todavia, o aspecto que mais chama a atenção neste estudo é a grande dependência das seções de choque anarmônicas no campo de força molecular, onde diferenças de algumas dezenas de cm^{-1} entre constantes cúbicas provenientes de campos de força distintos mudam em mais de 100% os valores das seções de choque de algumas transições, como em $2\nu_4$ ou $\nu_3 + \nu_4$. Os autores concluem aquele trabalho sugerindo que um cálculo *ab initio* de grande precisão do campo de força do metano é desejável, a fim de que as seções de choque desta molécula possam ser obtidas com maior confiabilidade. Em uma sequência de trabalhos mais recentes, Ávila e co-autores apresentam valores calculados e medidos do espectro Raman rotovibracional da molécula de água em fase gasosa, excitada em 514,5 nm [49–51], incluíndo o sobretom $2\nu_2$ do modo de deformação angular. A superfície da polarizabilidade dinâmica foi computada ao nível CCSD enquanto as funções de onda rotovibracionais (anarmônicas) são obtidas variacionalmente. Já no primeiro trabalho desta série os autores enfatizam que as diferenças entre os momentos de transição Raman obtidos de funções vibracionais harmônicas e anarmônicas podem chegar à 20%, o que representa cerca de 40% nas seções de choque Raman. Nestes trabalhos também é constatado que a superfície da polarizabilidade estática não é capaz de produzir momentos de transição com exatidão suficiente para reproduzir os valores observados experimentalmente. O valor calculado para a seção de choque $2\nu_2$ de H₂O é 0,775 10^{-36} m²sr⁻¹ ao passo que o valor

medido não é relatado. Porém, os autores afirmam que os valores teóricos concordam com os medidos dentro de uma tolerância de $\pm 15\%$. Uma outra abordagem empregada no cálculo das intensidades Raman de transições de combinação e sobretom foi apresentada por Seidler e outros [52] para as moléculas de água e formaldeído, onde o problema vibracional é resolvido com o uso dos métodos vibrational self-consistent field e vibrational configuration interaction. Os espectros Raman destas moléculas, calculados usando superfícies do potencial mecânico e também da polarizabilidade dinâmica ao nível CCSD/aug-cc-pVTZ, apresentam uma grande melhora em relação aos resultados harmônicos (no potencial) no que diz respeito às energias das transições. No entanto, é difícil concluir se há um ganho em qualidade nas intensidades Raman anarmônicas, já que os valores experimentais são escassos para a água (limitados às bandas fundamentais) e ausentes para o formaldeído (valores absolutos). Além disso, a geração das superfícies da polarizabilidade e do potencial requer um número elevado de cálculos de estrutura eletrônica (da ordem de milhares para moléculas de até cinco átomos), limitando o tamanho dos sistemas que podem ser estudados. Uma alternativa computacionalmente mais econômica para incluir o efeito da anarmonicidade vibracional sobre as seções de choque Raman foi proposta por Montero [53] utilizando as Transformações de Contato. Nesta metodologia, as funções de onda vibracionais são harmônicas e a influência da anarmonicidade sobre as seções de choque Raman é transferida para a polarizabilidade, originando uma nova polarizabilidade dita transformada, expressa em termos das constantes de força do sistema (quadráticas, cúbicas etc). Em razão da aproximação de Born-Oppenheimer, estas constantes podem ser obtidas em diversos níveis de teoria ou mesmo valores empíricos podem ser usados, possibilitando uma economia substancial de recursos computacionais na etapa da análise vibracional no cálculo das intensidades Raman (veja referências [15, 26]).

O presente capítulo tem por objetivo apresentar um estudo sobre as intensidades Raman vibracionais das transições binárias de combinação e sobretom, com ênfase nos seguintes aspectos: (1) Avaliar a qualidade destas propriedades obtidas com o método CCSD, no que se refere a concordância com seus valores medidos, (2) examinar a influência exercida pela anarmonicidade mecânica sobre estas intensidades e também sobre as intensidades das transições fundamentais e (3) observar as diferenças entre as intensidades oriundas de polarizabilidades estáticas (de menor custo computacional) e dinâmicas, estabelecendo a dependência das derivadas geométricas segunda da polarizabilidade na frequência de excitação Raman. Para tanto, as intensidades das transições fundamentais, de combinação e sobretom da molécula de acetileno e de seus isotopômeros deuterados foram calculadas ao nível CCSD utilizando o modelo das polarizabilidades transformadas para tratar o efeito da anarmonicidade do potencial. Dois campos de força cúbicos distintos são empregados neste estudo: (1) Nível CCSD(T), calculado numericamente a partir do gradiente da energia analítico e (2) empírico, tomado do trabalho de Strey e Mills [54]. Este capítudo é organizado da seguinte forma: A próxima seção apresenta a teoria para o cálculo das seções de choque Raman de segunda ordem e os detalhes computacionais. A validação do método numérico utilizado para obter as derivadas segunda das polarizabilidades dinâmicas é assunto da seção seguinte. A apresentação dos resultados obtidos, discussão e comparação das intensidades calculadas com os valores experimentais disponíveis é alvo da última seção.

3.1 Teoria e Detalhes Computacionais

Assim como no capítulo anterior, as seções de choque diferenciais do espalhamento Raman Stokes tratadas aqui referem-se à geometria de observação de 90°, com a polarização do feixe incidente sendo linear e ortogonal ao plano que contém as direções de incidência e observação da luz e a radiação espalhada é medida sem o uso de polarizadores. Para o caso particular de estados vibracionais harmônicos não degenerados, a expressão correspondente a seção de choque molecular de uma transição de combinação do tipo binária ($\sum_k |\Delta v_k| = 2$) é dada por [55]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_k+\nu_l} = D_{kl}(\tilde{\nu}_{ex}, T)S_{kl}$$
(3.1)

onde

$$D_{kl}(\tilde{\nu}_{ex}, T) \equiv \frac{(2\pi)^4 (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_k - \tilde{\nu}_l)^4 b_k^2 b_l^2}{45[1 - \exp(-h\tilde{\nu}_k c/k_B T)][1 - \exp(-h\tilde{\nu}_l c/k_B T)]}$$
(3.2)

$$S_{kl} \equiv 45 \left(\frac{\partial^2 \bar{\alpha}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_{eq}^2 + 7 \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_{eq}^2$$
(3.3)

e para uma transição de sobretom binária por

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{2\nu_k} = \frac{D_{kk}(\tilde{\nu}_{ex},T)}{2}S_{kk} \tag{3.4}$$

sendo $\tilde{\nu}_{ex}$, $\tilde{\nu}_k \in \tilde{\nu}_l$ os números de onda da luz incidente e dos modos normais de vibração $k \in l$, respectivamente. As k,l-ésimas coordenadas normais de vibração são representadas pelos símbolos $Q_k \in Q_l$ e as polarizabilidades média e a anisotropia da polarizabilidade por $\bar{\alpha} \in \gamma$, respectivamente. A função $b_k = \sqrt{h/8\pi^2 \tilde{\nu}_k c}$ é a amplitude do ponto zero do k-ésimo modo normal e h, c, k_B and T são a constante de Planck, a velocidade da luz no vácuo, a constante de Boltzmann e a temperatura em que o espectro Raman é obtido.

Nas transições de combinação ou sobretom envolvendo modos normais degenerados, a expressão da seção de choque Raman é uma composição contendo fórmulas do tipo (3.1) e (3.4). Por exemplo, a seção de choque do sobretom do modo de deformação angular $2\nu_4$ de C_2H_2 é dada por

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{2\nu_4} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{2\nu_{4_a}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{2\nu_{4_b}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_{4_a}+\nu_{4_b}}$$
(3.5)

pois existem três transições distintas (os sobretons $2\nu_{4_a}$ e $2\nu_{4_b}$ e a combinação $\nu_{4_a} + \nu_{4_b}$) absorvendo a mesma quantidade de energia da radiação de excitação e, portanto, possuem o mesmo deslocamento Raman ($\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_k$). Estas transições envolvem os modos normais Q_{4_a} e Q_{4_b} que formam um par de espécie π_g no grupo pontual $D_{\infty h}$ da molécula C₂H₂. Para a transição de combinação $\nu_4 + \nu_5$ a seção de choque Raman tem comtribuições de quatro transições, como é mostrado a seguir

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_4+\nu_5} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_{4_a}+\nu_{5_a}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_{4_a}+\nu_{5_b}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_{4_b}+\nu_{5_a}} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_{4_b}+\nu_{5_b}}$$
(3.6)

A justificativa para as seções de choque Raman de modos normais degenerados serem expressas como uma combinação de fórmulas válidas para vibrações não-degeneradas está na forma como a função de onda do oscilador harmônico isotrópico bidimensional é escrita. Na base das coordenadas normais, esta função é dada por um produto de funções de onda do oscilador harmônico unidimensional [56] permitindo que problema vibracional seja tratado de maneira análoga ao que é feito no desenvolvimento das fórmulas para as seções de choque Raman de sistemas sem degenerescência [57].

O efeito da anarmonicidade mecânica sobre as seções de choque Raman é tratado através do formalismo da *Transformação de Contato* [58] onde o hamiltoniano vibracional anarmônico H^{ana} é rotacionado por meio de uma transformação unitária T de modo a eliminar os termos cúbicos do potencial

$$H^{\rm har} = T H^{\rm ana} T^{-1} \tag{3.7}$$

Desta forma, anarmonicidade pode ser removida da função de onda vibracional, sendo então transferida para a polarizabilidade α do sistema. Esta transformação permite que os momentos de transição do efeito Raman sejam calculados a partir das funções de onda do oscilador harmônico

$$\langle \psi_f^{\rm ana} | \alpha_{\rho\sigma} | \psi_i^{\rm ana} \rangle = \langle \psi_f^{\rm har} | \alpha'_{\rho\sigma} | \psi_i^{\rm har} \rangle \tag{3.8}$$

$$\alpha'_{\rho\sigma} \equiv T \alpha_{\rho\sigma} T^{-1}, \qquad \rho, \sigma = x, y \text{ ou } z$$

$$(3.9)$$

A dependência de $\alpha'_{\rho\sigma}$ nas coordenadas normais de vibração é obtida quando a expansão de $\alpha_{\rho\sigma}$ em série de Taylor é submetida à transformação dada pela Eq. (3.9) [53]. As derivadas segunda de $\bar{\alpha} \in \gamma$, corrigidas para anarmonicidade mecânica, são expressas em termos das constantes de força quadráticas e cúbicas, como é mostrado a seguir

$$\alpha_{\rho\sigma,kk}' \equiv \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k^2}\right)_{eq}' = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k^2}\right)_{eq} + \frac{2}{\sqrt{2}b_k} \frac{\phi^{kkk}}{\tilde{\nu}_k} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k}\right)_{eq} + \sum_{m \neq k} \frac{2b_m}{\sqrt{2}b_k^2} \frac{\phi^{kkm}\tilde{\nu}_m}{\left[(4\tilde{\nu}_k^2 - \tilde{\nu}_m^2)\right]} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_m}\right)_{eq}$$
(3.10)

$$\alpha_{\rho\sigma,kl}' \equiv \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k Q_l}\right)_{eq}' = \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k Q_l}\right)_{eq} + \frac{2}{\sqrt{2}b_l} \frac{\phi^{kkl}\tilde{\nu}_k}{\tilde{\nu}_l(2\tilde{\nu}_k + \tilde{\nu}_l)} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k}\right)_{eq} + \frac{2}{\sqrt{2}b_k} \frac{\phi^{llk}\tilde{\nu}_l}{\tilde{\nu}_k(2\tilde{\nu}_l + \tilde{\nu}_k)} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_l}\right)_{eq} + \sum_{m \neq k,l} \frac{b_m}{\sqrt{2}b_k b_l} \frac{\phi^{klm}\tilde{\nu}_m}{[(\tilde{\nu}_k + \tilde{\nu}_l)^2 - \tilde{\nu}_m^2]} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_m}\right)_{eq}$$
(3.11)

$$\bar{\alpha}_{kl}^{\prime} \equiv \left(\frac{\partial^{2}\bar{\alpha}}{\partial Q_{k}\partial Q_{l}}\right)_{eq}^{\prime} = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx,kl}^{\prime} + \alpha_{yy,kl}^{\prime} + \alpha_{zz,kl}^{\prime}\right)$$
(3.12)
$$(\gamma_{kl}^{\prime})^{2} \equiv \left[\left(\frac{\partial^{2}\gamma}{\partial Q_{k}\partial Q_{l}}\right)_{eq}^{\prime}\right]^{2} = \frac{1}{2}\left[\left(\alpha_{xx,kl}^{\prime} - \alpha_{yy,kl}^{\prime}\right)^{2} + \left(\alpha_{yy,kl}^{\prime} - \alpha_{zz,kl}^{\prime}\right)^{2} + \left(\alpha_{zz,kl}^{\prime} - \alpha_{xx,kl}^{\prime}\right)^{2}\right] + 3\left(\alpha_{xy,kl}^{\prime}^{2} + \alpha_{xz,kl}^{\prime}^{2} + \alpha_{yz,kl}^{\prime}\right)^{2}$$
(3.13)

sendo ϕ^{klm} uma constante de força cúbica (em cm⁻¹). As polarizabilidades transformadas $\alpha'_{\rho\sigma,kk} \in \alpha'_{\rho\sigma,kl}$ definidas acima, foram reportadas por Montero em [53]. Entretanto, deve-se ressaltar que, durante o processo de implementação computacional de $\alpha'_{\rho\sigma,kk} \in \alpha'_{\rho\sigma,kl}$, descobriu-se que as fórmulas apresentadas na referência [53] contêm alguns erros. Estes erros aparecem quando a forma particular dos operadores $S_{ll'}^m \in S^{ll'm}$ é substituída na fórmula (6) do trabalho de Montero. Naturalmente, as expressões (3.10) e (3.11) são a versão corrigida destas fórmulas. As seções de choque anarmônicas de combinação e sobretom são obtidas substituíndo

 $\bar{\alpha}'_{kl} \in \gamma'_{kl}$ na Eq. (3.3)

$$S'_{kl} = 45(\bar{\alpha}'_{kl})^2 + 7(\gamma'_{kl})^2 \tag{3.14}$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_k+\nu_l}^{\text{ana}} = D_{kl}(\tilde{\nu}_{ex}, T)S'_{kl}$$
(3.15)

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{2\nu_k}^{\text{ana}} = \frac{D_{kk}}{2}(\tilde{\nu}_{ex}, T)S'_{kk}$$
(3.16)

As fórmulas (3.10) e (3.11) mostram que a anarmonicidade do potencial acopla as seções de choque das transições fundamentais com as de sobretom (ou combinação). Uma das consequências deste acoplamento é a possibilidade de ocorrência da ressonância de Fermi. Por exemplo, os modos normais $k \in m$ exibirão a ressonância de Fermi caso todas as condições a seguir sejam satisfeitas

$$\begin{array}{ll} (1): & \tilde{\nu}_m \approx 2\tilde{\nu}_k \\ (2): & \phi^{kkm} \neq 0 \\ (3): & \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_m}\right) \neq 0 \end{array}$$

$$(3.17)$$

As condições (2) e (3) são satisfeitas, respectivamente, quando Γ_{Q_m} e $\Gamma_{\alpha_{\rho\sigma}} \otimes \Gamma_{Q_m}$ contêm a representação irredutível totalmente simétrica do grupo pontual do sistema.

As seções de choque Raman do acetileno e de seus isotopômeros deuterados foram calculadas com o programa PLACZEK [25, 26], que foi estendido para o cálculo de transições de sobretom e combinação binárias. As constantes de força cúbicas *ab initio* também foram obtidas com esse programa, derivando numericamente o gradiente de energia analítico CCSD(T) calculado com o programa de estrutura eletrônica *ab initio* DALTON 2.0 [8]. O programa DALTON também foi utilizado nos cálculos CCSD(*frozen-core*) de otimização de geometria e polarizabilidades dinâmicas em $\lambda_{ex} = 514, 5$ nm.

3.2 Derivadas Numéricas da Polarizabilidade e do Gradiente da Energia

As fórmulas (3.3), (3.10) e (3.11) mostram que o cálculo das seções de choque Raman das transições de combinação e sobretom demanda o conhecimento das derivadas geométricas¹ da polarizabilidade e da energia total do sistema. As derivadas primeira e segunda da

¹As derivadas geométricas são aquelas que envolvem o operador $\partial/\partial Q_k$. Por exemplo, as constantes de força cúbicas são as derivadas geométricas de terceira ordem da energia total, ou seja, ϕ_{klm} =

polarizabilidade dinâmica e as derivadas segunda e terceira da energia total foram calculadas numericamente, através das fórmulas de diferenças centrais de pontos equidistantes [59] mostradas a seguir

$$f(\mathbf{Q}) \equiv f(Q_1 \cdots Q_k \cdots Q_l \cdots Q_N)$$

$$f(\pm \delta_k) \equiv f(Q_1 \cdots (Q_k \pm \delta) \cdots Q_l \cdots Q_N)$$

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{Q})}{\partial Q_k}\right) \approx \frac{f(+\delta_k) - f(-\delta_k)}{2\delta}$$
(3.18)

$$\left(\frac{\partial^2 f(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_t^2}\right) \approx \frac{f(+2\delta_k) + f(-2\delta_k) - 2f(\boldsymbol{Q})}{4\delta^2}$$
(3.19)

$$\left(\frac{\partial^2 f(\boldsymbol{Q})}{\partial Q_k \partial Q_l}\right) \approx \frac{f(+\delta_k, +\delta_l) + f(-\delta_k, -\delta_l) - f(+\delta_k, -\delta_l) - f(-\delta_k, +\delta_l)}{4\delta^2}$$
(3.20)

onde $f(\mathbf{Q})$ representa a polarizabilidade ou o gradiente da energia, N é o número total de modos normais e δ é o tamanho do deslocamento do processo de diferenciação numérica. Assumindo que as Eqs. (3.18)–(3.20) são uma boa aproximação para estas derivadas, resta ainda estabelecer um valor apropriado para δ . Em se tratando da derivada primeira da polarizabilidade ou do gradiente da energia, estudos anteriores [15,26] mostram que $\delta = 10^{-3}$ ou $\delta = 10^{-4}$ bohr são adequados para este fim. Para determinar a influência de δ sobre as derivadas segunda da polarizabilidade, foram testados sete valores diferentes, situados dentro da faixa $0,0005 \le \delta \le 0,01$ bohr. Como é ilustrado na Tabela 3.1, que apresenta os resultados CCSD/Sadlej-pVTZ para as derivadas referentes às transições $2\nu_4 \ e \ \nu_1 + \nu_4 \ de \ C_2H_2$, estas propriedades não são muito dependentes dos valores de δ , atingindo a convergência no terceiro dígito quando $\delta = 0,005$ e no quarto em $\delta = 0,001$ bohr. Esta convergência é bastante satisfatória no que diz respeito à precisão, já que, no caso particular desta molécula, a incerteza estimada nos valores medidos destas derivadas é da ordem de 10^{-3} bohr/u [60]. Além disso, a pequena dispersão nos valores das derivadas de $\bar{\alpha}$ e γ (desvio padrão na Tabela 3.1) indica que qualquer valor dentro da faixa estudada poderia ser utilizado no processo de derivação numérica. No entanto, é conveniente optar por valores intermediários de δ para evitar erros na estimativas destas derivadas em decorrência da falta de convergência nas polarizabilidades (no caso de δ muito pequeno) ou então em função do limite de validade das fórmulas de derivação numérica (δ muito grande). Portanto, todas as seções de choque Raman que são apresentadas neste capítulo foram obtidas com $\delta = 10^{-3}$ bohr. Este mesmo valor de δ foi adotado nos cálculos das derivadas do gradiente da energia, por questão de um melhor aproveitamento de tempo e de recursos computacionais, pois a metodologia para ob-

 $[\]partial^3 E / \partial Q_k \partial Q_l \partial Q_m.$

ter as polarizabilidades e o gradiente da energia é bastante semelhante no programa DALTON, onde o módulo de resposta linear é acionado para calcular a polarizabilidade (sendo obtida como a resposta do sistema a uma perturbação elétrica dependente do tempo) e também para obter o gradiente da energia (que é calculado como resposta da perturbação $\partial/\partial Q_k$, dita geométrica).

$\delta/{ m bohr}$	$rac{\partial^2 \bar{lpha}}{\partial Q^2_{4_a}}$	$rac{\partial^2 \gamma}{\partial Q^2_{4_a}}$	$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial Q_1 \partial Q_{4_a}}$
$0,\!01000$	$2,\!5095$	1,8141	$5,\!1866$
$0,\!00750$	$2,\!5090$	$1,\!8138$	$5,\!1869$
$0,\!00500$	$2,\!5088$	$1,\!8136$	$5,\!1872$
$0,\!00250$	$2,\!5086$	$1,\!8134$	$5,\!1874$
$0,\!00100$	$2,\!5085$	$1,\!8133$	$5,\!1874$
$0,\!00075$	$2,\!5085$	$1,\!8133$	$5,\!1874$
$0,\!00050$	$2,\!5085$	$1,\!8132$	$5,\!1874$
Média	$2,\!5088$	$1,\!8135$	$5,\!1872$
Desvio Padrão	$0,\!00036$	$0,\!00031$	$0,\!00034$

Tabela 3.1: Derivadas da polarizabilidade média, $\bar{\alpha}$, e da anisotropia da polarizabilidade, γ (em bohr×u⁻¹) calculadas com diversos valores de δ (Eqs. (3.19) e (3.20)).

Uma vez determinado o valor mais apropriado para a variável de espaçamento δ , houve também interesse em avaliar a exatidão das derivadas numéricas $\partial^2 \bar{\alpha}/\partial Q_k^2$ comparando-as com seus respectivos valores analíticos nível HF/Sadlej-pVTZ disponíveis na literatura [47]. Na Tabela 3.2 estão os valores destas derivadas para os modos ν_1 , $\nu_2 e \nu_3$ de H₂O, computadas nas energias de excitação $E_{ex} = 0,00 e 0,08$ u.a. A comparação dos valores numéricos com os analíticos mostra que estas derivadas concordam dentro da tolerância de 10^{-4} bohr/u, o que representa uma incerteza de cerca de 0,1% na função S_{kl} (Eq. 3.3), que é a observável relacionada às derivadas geométricas das polarizabilidades. Como a precisão experimental típica nas medidas de S_{kl} está em torno de 10%, os erros introduzidos nestas derivadas pelo uso de métodos numéricos pode ser considerado desprezível.

Os números de onda harmônicos ω_k e as constantes de força cúbicas ϕ_{klm} de C₂H₂, calculadas a partir do gradiente analítico da energia CCSD, são mostrados na Tabela 3.3. Estas propriedades foram calculadas com diversos tipos de funções de base, buscando avaliar os seguites efeitos sobre ω_k e ϕ_{klm} : (1) Do número de funções de valência, comparando os resultados cc-pVTZ com os cc-pVQZ, (2) do caráter difuso da região de valência, repetindo estes cálculos agora com as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ e (3) da correlação eletrônica dos elétrons mais internos, comparando os resultados CCSD(*frozen-core*) das bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ contra os CCSD(*all-electron*) das funções aug-cc-pCVTZ e aug-cc-pCVQZ,

As polarizabilidades foram computadas em $\lambda_{ex} = 514, 5$ nm, ao nível CCSD/Sadlej-pVTZ, e suas derivadas referem-se às transições $2\nu_4(\sigma_g^+ + \delta_g) = 1230$ cm⁻¹ e $\nu_1 + \nu_4(\pi_g) = 3969$ cm⁻¹ de C₂H₂.

	_	$\partial^2 \bar{lpha} / \partial Q_k^2$	
$E_{ex} = 0,00$ u.a.	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$ u_3(b_2)$
Numérica	$3,\!6755$	$2,\!4360$	$2,\!6886$
$\operatorname{Analítica}^{a}$	$3,\!6749$	$2,\!4354$	$2,\!6888$
Diferença (N–A)	$0,\!0006$	$0,\!0006$	-0,0002
		$\partial^2 \bar{\alpha} / \partial Q_k^2$	
$E_{ex} = 0,08$ u.a.	$\nu_1(a_1)$	$\nu_2(a_1)$	$ u_3(b_2)$
Numérica	$3,\!9587$	$2,\!5312$	$2,\!9090$
$Analítica^a$	$3,\!9593$	$2,\!5320$	$2,\!9093$
Diferença (N–A)	-0,0006	-0,0008	-0,0003

Tabela 3.2: Derivadas numérica e analítica da polarizabilidade média de H_2O (em bohr×u⁻¹)calculadas no nível HF/Sadlej-pVTZ.

^aOs valores analíticos foram retirados do trabalho de Quinet e outros [47].

respectivamente. O critério escolhido para avaliar os campos de força é o uso do erro médio quadrático (erro RMS, root mean square deviation) tomando como referência os valores experimentais reportados em [54, 60]. A análise destes erros mostra que os efeitos de (1) à (3) tem pouca influência sobre ω_k , onde o erro RMS de todas as funções situasse em torno de 25 cm⁻¹, provavelmente porque mesmo a menor das bases (a cc-pVTZ) é suficientemente extensa para descrever satisfatoriamente o campo de força harmônico desta molécula. Por outro lado, quando a base tripla-zeta de valência Sadlej-pVTZ é testada no cálculo de ω_k , o erro RMS sobe para 107,4 cm⁻¹, devido principalmente ao valor da frequência do modo de deformação de ângulo linear simétrica ν_4 , cujo valor calculado é cerca de 200 cm⁻¹ menor que o correspondente experimental. Esse resultado "desfavorável" à base Sadlej-pVTZ em relação as bases da família correlation consistent deve-se possivelmente aos critérios adotados na geração destas funções, pois as bases de Dunning são otimizadas para cálculos correlacionados de energia [33] enquanto as funções de Sadlej foram desenvolvidas para representar corretamante o efeito de uma pertubação elétrica sobre os orbitais sistema [12]. Com relação as contantes de força cúbicas, seus valores computados com as bases Sadlej-pVTZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ e aug-cc-pVTZ sugerem que as conclusões obtidas para os ω_k aplicam-se também aos ϕ_{klm} . Portanto, para manter o bom compromisso entre a demanda por recursos computacionais, o tempo de processamento e a qualidade do campo de força molecular, as seções de choque Raman discutidas na próxima seção foram calculadas com ω_k e ϕ_{klm} computadas ao nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.² Os erros RMS em ω_k e ϕ_{klm} calculados neste nível de teoria são $\text{RMS}_{\omega_k} = 18,3 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{RMS}_{\phi_{klm}} = 133,7 \text{ cm}^{-1}$, mostrando que a adição das excitações triplas promove uma melhora importante no campo de força harmônico. Observe, porém,

 $^{^{2}}$ O modelo CCSD(T) é uma extensão do CCSD para incluir as excitações triplas (perturbativas). Os gradientes da energia analíticos deste método estão implementados no programa DALTON.

que o valor da constante $\phi_{3,4a,5a}$ foi excluído do cálculo do erro RMS citado. Isto porque, apesar de todos os valores calculados estarem próximos (em valor absoluto) ao experimental relatado por Domingo e seus colaboradores [60], eles possuem sinal oposto:

$$-\phi_{3,4a,5a}^{\text{ab initio}} \approx \phi_{3,4a,5a}^{\text{exp}} = 967, 2 \text{ cm}^{-1}$$

As consequências desta diferença em $\phi_{3,4a,5a}$ sobre as seções de choque anarmônicas são discutidas na próxima seção.

Tabela 3.3: Números de onda vibracionais harmônicos, ω_k , e constantes de força cúbicas, ϕ_{klm} , calculados para C₂H₂ usando diversas funções de base.

$\omega_k/~{ m cm^{-1}}$									
		$\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})/$							
k	Sadlej ^a	VTZ	VQZ	AVTZ	AVQZ	ACVTZ	ACVQZ	AVTZ	Exp. [54]
1	3444,7	$3535,\!8$	$3527,\!5$	$3529,\!1$	$3527,\!2$	$3528,\!1$	$3534,\! 6$	$3502,\!5$	$3496,\!9$
2	$1986,\! 6$	2048,1	$2053,\!6$	$2043,\! 6$	$2052,\!4$	$2053,\!5$	$2060,\!3$	$1995,\!2$	2010,7
3	$3326,\!8$	$3430,\!3$	$3431,\!0$	$3416,\!5$	3430,7	$3429,\!4$	$3436,\!8$	$3394,\!4$	$_{3415,4}$
4	412,1	$621,\! 6$	$637,\!8$	$634,\!2$	$647,\!2$	$638,\!8$	654,7	$593,\! 0$	$624,\! 0$
5	706, 1	$767,\!5$	$767,\! 6$	$769,\!5$	$766,\!9$	$772,\!4$	$768,\!5$	$748,\!3$	746,7
Erro RMS^{b}	107,4	26,7	27,0	$23,\!4$	27,7	$27,\!9$	$33,\!9$	18,3	

 $\phi_{klm}/~{\rm cm}^{-1}$

				CC	$\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})/$			
k	l	m	Sadlej	VTZ	VQZ	AVTZ	AVTZ	Exp. [60]
1	1	1	-1270,5	-1278,0	-1271,4	-1294,1	-1302,9	-1133,7
1	1	2	-332,2	-361,1	$-357,\!6$	-364,9	-354,8	$-359,\!6$
1	2	2	$118,\!3$	$126,\! 1$	$126,\! 1$	$122,\!8$	$124,\! 0$	$135,\!8$
1	3	3	-1386,0	-1382,1	-1367,1	-1397,3	-1399,7	-1344,7
1	4a	4a	$922,\!1$	$919,\!8$	$916,\! 1$	$910,\!3$	929,7	$682,\! 6$
1	5a	5a	$1103,\!8$	1000, 4	$971,\! 0$	$979,\!4$	$1044,\!8$	755,2
2	2	2	-507,5	$-526,\!8$	-525,4	-529,2	-536,3	-540,3
2	3	3	-233,7	-302,5	-302,0	-304,5	-294,9	-289,3
2	4a	4a	$168,\!3$	$137,\! 0$	$140,\!4$	$134,\! 6$	124,1	$125,\! 6$
2	5a	5a	$424,\!2$	$113,\!4$	$113,\! 6$	$112,\! 0$	102,7	147,1
3	4a	5a	-1419,8	-970,1	$-953,\!6$	-944,5	-987,3	$967,\!2$
Er	ro R	MS	737,4	$594,\!9$	$588,\! 6$	$586,\!8$	$602,\!9$	
Er	ro R	MS^c	$168,\!3$	$118,\!5$	$110,\! 6$	$115,\! 1$	133,7	

^aAbreviaturas usadas: Sadlej para Sadlej-pVTZ, VXZ para cc-pVXZ, AVXZ para aug-cc-pVXZ e ACVXZ para aug-cc-pCVXZ, com X=T ou Q.

^bOs erros RMS têm como referência os valores experimentais.

 $^c \mathrm{Excluindo} \ \phi_{3,4a,5a}$ no cálculo do erro.

3.3 Seções de Choque Raman de Bandas de Sobretom e Combinação Binários

As moléculas selectionadas para este estudo pertencem aos grupos pontuais infinitos dos sistemas lineares. O grupo pontual dos isotopômeros com centro de simetria C_2H_2 e C_2D_2 é o $D_{\infty h}$ e C₂HD pertence ao grupo $C_{\infty v}$. Estas moléculas possuem cinco modos normais de vibração, dois deles sendo duplamente degenerados. As regras de seleção para as transições Raman Stokes fundamentais, de combinação e sobretom binários são mostradas nas Tabelas 3.4 e 3.5 e foram construídas com base nas regras de simetria do capítulo 7 e do apêndice X da referência [61]. Segundo exposto nestas tabelas, todas as cinco transições de sobretom destas três moléculas são ativas no espectro Raman. A molécula C_2HD tem todas as transições fundamentais ativas no Raman e as moléculas C₂H₂ e C₂D₂ possuem três transições fundamentais ativas. Quatro transições de combinação são permitidas por simetria para os sistemas $D_{\infty h}$ enquanto C₂HD possui todas as dez transições de combinação ativas. As seções de choque Raman Stokes absolutas da maioria das transições que aparecem nestas tabelas foram medidas por Domingo e outros em fase gasosa, na temperatura de 300 K, no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514,5$ nm, nas condições de iluminação e observação descritas na seção 3.1 e foram relatadas em [60,62]. Nestes trabalhos, o limite superior da faixa espectral onde o espalhamento Raman destes sistemas foi medido é de 4500 $\rm cm^{-1}$, limitando o número de transições observadas a três bandas de sobretom e três bandas de combinação para C_2H_2 e C_2D_2 e três bandas de sobretom e oito de combinação³ para C_2HD .

As seções de choque destas moléculas foram calculadas a partir das derivadas geométricas de primeira e segunda ordem da polarizabilidade dinâmica obtida ao nível CCSD com funções de base Sadlej-pVTZ e aug-cc-pVTZ. Com relação à superfície do potencial mecânico, três metodologias foram adotadas para representar as funções de onda vibracionais. A primeira delas é o uso da aproximação harmônica do potencial onde a análise de coordenadas normais é realizada utilizando constantes de força quadráticas computadas no nível de teoria CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Neste regime de cálculo, as intensidades das transições Raman dependem unicamente das derivadas das componentes $\alpha_{\rho\sigma}$ da polarizabilidade com relação a coordenada normal do modo envolvido na transição Raman. Por exemplo, a intensidade do sobretom $2\nu_2$ é obtida a partir da Eq. (3.4) quando a frequência harmônica do modo ν_2 e $\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}/\partial Q_2^2$ são conhecidas. O segundo regime de cálculo acrescenta constantes de força cúbicas à expansão da energia potencial, para incluir o efeito da anarmonicidade mecânica

 $^{^3 \}rm{D}uas$ das oito bandas de combinação não puderam ser resolvidas devido a sua proximidade com outras bandas vizinhas.

		-			
ψ	f^v				
v_k	v_l	$\Gamma_{\psi_f^v}$	$\Gamma_{\psi_f^v}\otimes\Gamma_lpha$	Raman ativa? ^a	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1b}$
1	0	Σ_g^+	$2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	\sin	3374
2	0	Σ_g^+	$2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	\sin	1973
3	0	Σ_u^+	$2\Sigma_u^+ + \Pi_u + \Delta_u$	não	3284
4	0	Π_g	$\Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + 3\Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$	\sin	612
5	0	Π_u	$\Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + 3\Pi_u + \Delta_u + \Phi_u$	não	726
1	1	Σ_g^+	$2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	\sin	6707
2	2	Σ_g^+	$2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	\sin	3932
3	3	Σ_{g}^{+}	$2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	\sin	6508
4	4	$\Sigma_g^+ + \Delta_g$	$3\Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + \Pi_g + 2\Delta_g + \Phi_g$	\sin	1230
5	5	$\Sigma_g^+ + \Delta_g$	$3\Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + \Pi_g + 2\Delta_g + \Phi_g$	\sin	1447
1	2	Σ_g^+	$2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$	\sin	5333
1	3	Σ_u^+	$2\Sigma_u^+ + \Pi_u + \Delta_u$	não	6554
1	4	Π_g	$\Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + 3\Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$	\sin	3971
1	5	Π_u	$\Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + 3\Pi_u + \Delta_u + \Phi_u$	não	4090
2	3	Σ_u^+	$2\Sigma_u^+ + \Pi_u + \Delta_u$	não	5254
2	4	Π_g	$\Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + 3\Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$	\sin	2573
2	5	Π_u	$\Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + 3\Pi_u + \Delta_u + \Phi_u$	não	2699
3	4	Π_g	$\Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + 3\Pi_u + \Delta_u + \Phi_u$	não	3887
3	5	Π_g	$\Sigma_g^+ + \Sigma_g^- + 3\Pi_g + \Delta_g + \Phi_g$	\sin	4000
4	5	$\Sigma_u^+ + \Sigma_u^- + \Delta_u$	$3\Sigma_u^+ + 3\Sigma_u^- + 3\Pi_u + 4\Delta_u + \Phi_u + \Gamma_u$	não	1336

Tabela 3.4: Simetria das funções de onda vibracionais ψ_f das moléculas de C₂H₂ e C₂D₂, que pertencem ao grupo pontual $D_{\infty h}$.

^aNa representação da integral $\langle \psi_f^v | \boldsymbol{\alpha} | \psi_i^v \rangle$ da regra de seleção do efeito Raman, assume-se que ψ_i^v é o estado vibracional fundamental. As espécies de simetria das componentes α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} da polarizabilidade são $\Gamma_{\alpha} = 2\Sigma_g^+ + \Pi_g + \Delta_g$. ^bNúmero de onda anarmônico calculado para C₂H₂ a partir do campo de força de Strey e Mills [54].

		· · ·			
ψ	f^{v}				
v_k	v_l	$\Gamma_{\psi_f^v}$	$\Gamma_{\psi_f^v}\otimes\Gamma_lpha$	Raman ativa? ^a	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1b}$
1	0	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	3336
2	0	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	1852
3	0	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	2579
4	0	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	sim	515
5	0	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	676
1	1	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	6568
2	2	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	3694
3	3	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	5114
4	4	$\Sigma^+ + \Delta$	$3\Sigma^+ + \Sigma^- + \Pi + 2\Delta + \Phi$	\sin	1030
5	5	$\Sigma^+ + \Delta$	$3\Sigma^+ + \Sigma^- + \Pi + 2\Delta + \Phi$	\sin	1347
1	2	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	5181
1	3	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	5916
1	4	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	3835
1	5	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	4009
2	3	Σ^+	$2\Sigma^+ + \Pi + \Delta$	\sin	4410
2	4	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	2367
2	5	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	2522
3	4	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	3085
3	5	Π	$\Sigma^+ + \Sigma^- + 3\Pi + \Delta + \Phi$	\sin	3244
4	5	$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$	$3\Sigma^+ + 3\Sigma^- + 3\Pi + 4\Delta + \Phi + \Gamma$	sim	1191

Tabela 3.5: Simetria das funções de onda vibracionais ψ_f^v da molécula de C₂HD, pertencente ao grupo pontual $C_{\infty v}$.

^aNa representação da integral $\langle \psi_f^v | \pmb{\alpha} | \psi_i^v \rangle$ da regra de seleção do efeito Raman, assume-se que ψ_i^v é o estado vibracional fundamental. As espécies de simetria das componentes α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{xz} e α_{yz} da polarizabilidade são $\Gamma_{\alpha} = 2\Sigma^{+} + \Pi + \Delta$. ^bNúmero de onda anarmônico calculado a partir do campo de força de Strey e Mills [54].

sobre as funções de onda vibracionais. Estas constantes de força cúbicas, assim como as quadráticas, foram calculadas ao nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. Segundo a teoria apresentada na seção 3.1, quando este tratamento é dado a anarmonicidade mecânica, as transições Raman de sobretom e combinação passam a se acoplar com as transições Raman fundamentais. Destas forma, uma transição como $2\nu_2$ depende não só de $\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}/\partial Q_2^2$, como passa também a receber contribuições de todas as transições fundamentais ativas no Raman, desde que as respectivas contantes cúbicas sejam não nulas. O terceiro esquema de cálculo usa a mesma expansão do potencial citada, porém, as constantes de força quadráticas e cúbicas são empíricas e foram calculadas por Strey e Mills em [54] a partir das frequências vibracionais experimentais. As seções de choque Raman fundamentais, de sobretom e combinação, de C₂H₂, C₂D₂ e C₂HD, computadas nas condições descritas, estão listadas nas Tabelas 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, onde o tratamento para a anarmonicidade, dado pelos dois últimos esquemas, é também extendido às transições fundamentais. No caso destas transições, como o tratamento dos efeitos da anarmonicidade mecânica não está documentada na literatura, uma expressão para o cálculo destas foi deduzida e implementada no programa PLACZEK e é apresentada no apêndice D. Esta expressão foi obtida usando o método das Transformações de Contato, que é apresentado no Apêndice C, para incluir o efeito da anarmonicidade cúbica sobre o momento de transição Raman das transições fundamentais, utilizando os operadores S^{abc} e S^c_{ab} reportados por Amat e colaboradores [63] e os momentos de transição transformados relatados por Willetts e outros em [64]. A expressão derivada no apêndice D mostra que a anarmonicidade mecânica não só acopla as seções de choque Raman das transições fundamentais com aquelas das transições de ordem superior, como também acopla as seções de choque entre transições fundamentais distintas.

A observação dos valores calculados para as seções de choque diferenciais Raman destas moléculas, apresentadas nas Tabelas 3.6 à 3.9, mostra que, em geral, as transições de sobretom e de combinação são de duas a três ordens de grandeza menos intensas que as fundamentais, um resultado que é condizente com sistemas que não apresentam fenômenos de ressonânica, como a de Fermi [65], onde as transições de ordem superior ressonantes, tem sua intensidade bastante aumentada. Os valores que mais chamam a atenção nestas tabelas são aqueles relativos aos sobretons, cujos valores anarmônicos chegam a ser ordens de grandeza superiores aos harmônicos. A transição $2\nu_2$ é a mais afetada pela anarmonicidade devido ao seu forte acoplamento com a transição fundamental ν_2 , a mais intensa nestas moléculas, via ϕ_{222} . Comparando os valores calculados destes sobretons com os valores medidos disponíveis nestas tabelas, constata-se que as seções de choque *ab initio* são, em geral, muito maiores que os valores experimentais reportados para estas moléculas. Supondo que os dados experimentais estão corretos dentro da precisão relatada e que as condições de medida do espectro Raman

	$\operatorname{Polarizabilidades}$ nível $\operatorname{CCSD}/\operatorname{Sadlej-pVTZ}$									
				$(d\sigma/d\Omega)/10^{-1}$	$^{-37} { m m}^2 { m sr}^{-1} { m n}$	nolécula ⁻¹				
Transição	$\operatorname{Simetria}$	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1}$	OH^a	$TC(CCT)^{b}$	$TC(SM)^c$	Experimental [60]				
$ u_1$	Σ_q^+	3374	$860,\!9$	$883,\! 0$	1026, 1	807 ± 160				
$ u_2$	Σ_q^+	1973	$2906,\!8$	$3319,\!2$	$3303,\!3$	3365 ± 350				
$ u_4$	Π_q	612	$812,\!2$	$819,\! 0$	$833,\! 6$	513 ± 170				
	U									
$2\nu_1$	Σ_{q}^{+}	6707	$1,\!3$	38,1	$27,\!9$					
$2\nu_2$	Σ_q^{J+}	3932	0,2	$75,\!2$	72,7	≤ 4				
$2\nu_3$	Σ_{q}^{+}	6508	$0,\!4$	6,7	6,1					
$2\nu_4$	$\Sigma_q^+ + \Delta_g$	1230	$278,\! 6$	209,0	$101,\!5$	51 ± 9				
$2\nu_5$	$\Sigma_q^{+} + \Delta_g^{-}$	1447	$159,\!3$	$260,\! 6$	$223,\!9$	$5,5\pm4,5$				
	0									
$ u_1 + \nu_2 $	Σ_{q}^{+}	5333	1,7	0,3	0,3					
$\nu_1 + \nu_4$	Π_{q}	3971	$27,\!2$	$18,\! 5$	21,7	30 ± 8				
$\nu_2 + \nu_4$	$\Pi_{g}^{"}$	2573	0,0	0, 1	0,1	≤ 10				
$\nu_3 + \nu_5$	$\Pi_g^{"}$	4000	$18,\!3$	$15,\!3$	$23,\! 6$	13 ± 6				

Tabela 3.6: Seções de choque diferenciais Raman Stokes de C_2H_2 obtidas no comprimento
de onda de excitação de 514,5 nm e temperatura de 300K.

	${\rm Polarizabilidades\ n\'ivel\ CCSD/aug\text{-}cc\text{-}pVTZ}$								
				$(d\sigma/d\Omega)/10^{-1}$	$^{-37} { m m}^2 { m sr}^{-1} { m m}$	nolécula ⁻¹			
Transição	$\operatorname{Simetria}$	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1}$	OH	TC(CCT)	TC(SM)	Experimental [60]			
$ u_1 $	Σ_{q}^{+}	3374	$683,\! 6$	751,7	$860,\!8$	807 ± 160			
ν_2	Σ_q^{+}	1973	2784,0	$3223,\!2$	$3205,\!9$	3365 ± 350			
$ u_4$	Π_{q}^{J}	612	737,2	$743,\!4$	$756,\!6$	513 ± 170			
	5								
$2\nu_1$	Σ_a^+	6707	$1,\!3$	$29,\!4$	$21,\!4$				
$2\nu_2$	Σ_{a}^{g}	3932	$0,\!3$	$73,\!5$	$71,\!4$	≤ 4			
$2\nu_3$	Σ_{a}^{g}	6508	1,2	$3,\!0$	2,6				
$2\nu_4$	$\Sigma_a^+ + \Delta_a$	1230	$295,\! 6$	$87,\!6$	$31,\!2$	51 ± 9			
$2\nu_5$	$\Sigma_a^g + \Delta_a^g$	1447	$146,\!6$	210,1	185,8	5.5 ± 4.5			
0	9 9		,	,	1	, , ,			
$\nu_1 + \nu_2$	Σ_a^+	5333	$1,\!4$	0, 1	$1,\!4$				
$\nu_1 + \nu_4$	Π_{a}^{g}	3971	22,4	14,8	$17,\!6$	30 ± 8			
$\nu_2 + \nu_4$	Π_a^{g}	2573	0,0	0,2	0,2	< 10			
$\nu_3 + \nu_5$	Π_{a}^{g}	4000	22,4	19,4	28,2	13 ± 6			
0	9		,	,	,				

 a Seções de choque calculadas usando o campo de força harmônico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

 $^b\mathrm{Campo}$ de força anarmônico nível $\mathrm{CCSD}(\mathrm{T})/\mathrm{aug}\text{-cc-pVTZ}$

 $^c\mathrm{Campo}$ de força anarmônico empírico de Strey e Mills [54].

	${\rm Polarizabilidades~n {\rm ivel~CCSD/Sadlej-pVTZ}}$									
				$(d\sigma/d\Omega)/10^{-3}$	$^{-37} \mathrm{m^2 sr^{-1} n}$	nolécula ⁻¹				
Transição	$\operatorname{Simetria}$	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1}$	OH^a	$TC(CCT)^{b}$	$TC(SM)^c$	Experimental [60]				
$ u_1$	Σ_q^+	2702	$139,\! 0$	$130,\!0$	$153,\!3$	$108,5 \pm 21,0$				
ν_2	Σ_{q}^{+}	1764	$3273,\!2$	$3454,\!9$	$3558,\!8$	$(369\pm57) \times 10$				
$ u_4$	Π_{q}	511	$1554,\!4$	$1565,\!8$	1577,1	$(133\pm23)\times10$				
	0									
$2\nu_1$	Σ_a^+	5384	0,3	3,1	2,0					
$2\nu_2$	Σ_{a}^{s}	3519	0,7	81,6	$78,\!4$	$\leq 5,4$				
$2\nu_3$	$\Sigma_{a}^{\mathcal{F}}$	4843	$0,\!4$	3,1	2,9					
$2\nu_4$	$\Sigma_a^+ + \Delta_a$	1025	$201,\!3$	202,0	$155,\!3$	$(2 u_4{+}2 u_5){=}$				
$2\nu_5$	$\Sigma_a^g + \Delta_a^g$	1069	$102,\!6$	168,3	71,4	$43,0 \pm 7,7^{d}$				
	9 5									
$ u_1 + \nu_2 $	Σ_a^+	4447	$1,\!8$	$1,\!6$	1,7					
$ u_1 + u_4 $	Π_{a}^{g}	3195	$15,\!9$	10, 1	10, 4	12 ± 3				
$\nu_2 + \nu_4$	Π_{a}^{s}	2271	0,9	0,0	0,0	≤ 4				
$\nu_3 + \nu_5$	Π_{a}^{g}	2968	13,7	9,6	19,3	17 ± 5				
5 0	9		,	,	,					

Tabela 3.7: Seções de choque diferenciais Raman Stokes de C_2D_2 obtidas no comprimento
de onda de excitação de 514,5 nm e temperatura de 300K.

Polarizabilidades nível CCSD/aug-cc-pVTZ

			$(d\sigma/d\Omega)/10^{-37}~{ m m}^2{ m sr}^{-1}{ m mol}$ écula $^{-1}$				
Transição	$\operatorname{Simetria}$	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1}$	OH	TC(CCT)	TC(SM)	Experimental [60]	
$ u_1 $	Σ_q^+	2702	$88,\!8$	89,1	$104,\! 6$	$108,5 \pm 21,0$	
ν_2	Σ_q^+	1764	$3061,\!9$	$3303,\!4$	3388,4	$(369 \pm 57) \times 10$	
$ u_4$	Π_{g}	511	$1371,\!5$	$1381,\!5$	$1391,\!5$	$(133\pm23) \times 10$	
$2\nu_1$	Σ_q^+	5384	0,3	$1,\!9$	1,3		
$2\nu_2$	Σ_{q}^{+}	3519	0,7	$76,\! 1$	$73,\!2$	$\leq 5,4$	
$2\nu_3$	Σ_{a}^{+}	4843	$1,\!1$	$0,\!8$	0,7		
$2\nu_4$	$\Sigma_q^+ + \Delta_g$	1025	$203,\!8$	$95,\!9$	$66,\! 0$	$(2 u_4{+}2 u_5){=}$	
$2\nu_5$	$\Sigma_{q}^{+} + \Delta_{q}^{-}$	1069	$94,\!2$	$135,\!2$	61,7	$43,0\pm7,7$	
	3 0						
$ u_1 + \nu_2 $	Σ_a^+	4447	1,5	1,7	1,7		
$\nu_1 + \nu_4$	Π_{q}^{s}	3195	$13,\!8$	8,8	9,0	12 ± 3	
$ u_2 + \nu_4 $	Π_q	2271	$0,\!4$	0,2	$0,\!2$	≤ 4	
$\nu_{3} + \nu_{5}$	Π_{q}	2968	$16,\!8$	$12,\!5$	$22,\!6$	17 ± 5	
-	5						

^aSeções de choque calculadas usando o campo de força harmônico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

^bCampo de força anarmônico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^cCampo de força anarmônico empírico de Strey e Mills [54].

^dAs seções de choque das transições $2\nu_4$ e $2\nu_5$ não estão resolvidas no espectro Raman medido e são apresentadas como uma soma das contribuições de $2\nu_4$ e $2\nu_5$.

	${\rm Polarizabilidades~n {\rm ivel~CCSD/Sadlej-pVTZ}}$										
				$(d\sigma/d\Omega)/10^{-3}$	$^{-37} \mathrm{m^2 sr^{-1} n}$	nolécula ⁻¹					
Transição	$\operatorname{Simetria}$	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1}$	OH^a	$TC(CCT)^{b}$	$TC(SM)^c$	Experimental [60]					
$ u_1$	Σ^+	3336	484,1	$443,\! 6$	$521,\!4$	441 ± 90					
ν_2	Σ^+	1852	$3066,\!4$	$3238,\!4$	$3294,\!0$	3501 ± 550					
$ u_3$	Σ^+	2579	$41,\! 6$	$27,\!1$	33,4	$39~\pm~6$					
$ u_4$	П	515	$1130,\!1$	$1172,\!8$	$1174,\! 0$	951 ± 200					
ν_5	П	676	$107,\!8$	$113,\!5$	$114,\! 0$	102 ± 30					
$2\nu_1$	Σ^+	6568	0,8	$51,\!8$	$45,\!1$						
$2\nu_2$	Σ^+	3694	0,4	$66,\! 0$	62,1	$\leq 8,5$					
$2\nu_3$	Σ^+	5114	0,1	3,6	2,7						
$2\nu_4$	$\Sigma^+ + \Delta$	1030	$172,\!2$	$167,\!9$	84,2	$11,\!3\pm6,\!4$					
$2\nu_5$	$\Sigma^+ + \Delta$	1347	$177,\!3$	$227,\!9$	$139,\!8$	$1,8\pm0,9$					
$ u_1 + \nu_2 $	Σ^+	5181	1,1	$0,\!0$	0,0						
$ u_1 + \nu_3 $	Σ^+	5916	0,1	0,8	$0,\!9$						
$ u_1 + u_4 $	Π	3835	3,4	2,6	4,0	≤ 10					
$ u_1 + u_5 $	Π	4009	$19,\!8$	$14,\!8$	$17,\!4$	41 ± 10					
$\nu_2 + \nu_3$	Σ^+	4410	0,8	1,5	1,6	$\leq 0,\!85$					
$\nu_2 + \nu_4$	Π	2367	0,8	$0,\!0$	0,0	≤ 4					
$\nu_2 + \nu_5$	Π	2522	0, 0	$0,\!0$	0,2	d					
$\nu_{3} + \nu_{4}$	П	3085	$12,\!8$	6,4	6,6	$16~\pm~6$					
$ u_3 + u_5 $	Π	3244	$1,\!2$	0,8	$1,\!2$	d					
$ u_4 + \nu_5 $	$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$	1191	$20,\!4$	$21,\!8$	$17,\!2$	$22,9\pm3,6$					

Tabela 3.8: Seções de choque diferenciais Raman Stokes de C_2HD obtidas em $\lambda_{ex} = 514,5$ nm e T = 300K.

 a Seções de choque calculadas usando o campo de força harmônico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ.

 b Campo de força anarmônico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^cCampo de força anarmônico empírico de Strey e Mills [54].

 d Não resolvida devido a sua proximidade com bandas fundamentais.

${\rm Polarizabilidades\ n\'ivel\ CCSD/aug\text{-}cc\text{-}pVTZ}$										
				$(d\sigma/d\Omega)/10^{-1}$	$^{-37} \mathrm{m^2 sr^{-1} n}$	nolécula ⁻¹				
Transição	$\operatorname{Simetria}$	$ ilde{ u}/\mathrm{cm}^{-1}$	OH^a	$TC(CCT)^{b}$	$TC(SM)^c$	Experimental [60]				
$ u_1$	Σ^+	3336	$382,\!\!6$	$504,\!2$	$570,\!7$	441 ± 90				
$ u_2$	Σ^+	1852	$2892,\!5$	$3172,\!8$	$3204,\!4$	3501 ± 550				
$ u_3$	Σ^+	2579	36,0	$29,\! 0$	33,3	$39~\pm~6$				
$ u_4$	П	515	$1000,\!0$	$1038,\! 6$	$1038,\!9$	951 ± 200				
ν_5	П	676	$100,\!7$	$106,\! 6$	$106,\!4$	102 ± 30				
$2\nu_1$	Σ^+	6568	1,2	$37,\!5$	32,4					
$2\nu_2$	Σ^+	3694	0,5	$63,\! 0$	$59,\! 6$	$\leq 8,5$				
$2\nu_3$	Σ^+	5114	0,5	$1,\!3$	$0,\!9$					
$2\nu_4$	$\Sigma^+ + \Delta$	1030	$177,\!5$	84,4	$33,\!3$	$11,\!3\pm6,\!4$				
$2\nu_5$	$\Sigma^+ + \Delta$	1347	$174,\! 1$	$162,\!5$	$97,\!5$	$1{,}8\pm0{,}9$				
$\nu_1 + \nu_2$	Σ^+	5181	0,7	0,0	0,0					
$ u_1 + \nu_3 $	Σ^+	5916	0,1	0,2	0,2					
$\nu_1 + \nu_4$	П	3835	2,0	1,6	2,6	≤ 10				
$ \nu_1 + \nu_5 $	П	4009	$20,\!4$	$15,\! 6$	8,0	41 ± 10				
$\nu_2 + \nu_3$	Σ^+	4410	$0,\!8$	1,5	1,7	$\leq 0,\!85$				
$ u_2 + \nu_4 $	П	2367	0,4	0,0	0,2	≤ 4				
$\nu_2 + \nu_5$	П	2522	0,2	0,2	0,4	d				
$ u_3 + u_4 $	П	3085	$12,\!8$	6,8	6,8	$16~\pm~6$				
$ u_3 + u_5 $	Π	3244	2,2	$1,\!6$	2,2	d				
$\nu_4 + \nu_5$	$\Sigma^+ + \Sigma^- + \Delta$	1191	$16,\!4$	$17,\! 0$	$10,\!8$	$22,9\pm3,\!6$				

Tabela 3.9: Seções de choque diferenciais Raman Stokes de C_2HD obtidas com $\lambda_{ex} = 514,5$ nm e T 300K.

 $^a{\rm Se}$ ções de choque calculadas usando o campo de força harmônico nível ${\rm CCSD}({\rm T})/{\rm aug}{\rm -cc-pVTZ}.$

^bCampo de força anarmônico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ

^cCampo de força anarmônico empírico de Strey e Mills [54].

 d Não resolvida devido a sua proximidade com bandas fundamentais.

são aquelas descritas na seção 3.1, estas diferenças pronunciadas observadas nas transições de sobretom sugerem então que o modelo adotado para seu cálculo contém aproximações que não são válidas para as moléculas de acetileno. Como possíveis causa destas diferenças, pode-se citar: (1) Efeitos de anarmonicidade de ordem superior, não considerados no estudo atual, como aqueles introduzidos através das constantes de força quárticas ϕ_{klmn} , (2) O acoplamento de Coriolis, presente entre os pares de vibrações $\nu_1 e \nu_4$, $\nu_2 e \nu_4$, $\nu_3 e \nu_5$ [65], não considerado no hamiltoniano vibracional deste trabalho, (3) Necessidade da inclusão de termos de ordem superior a dois na Transformação de Contato da polarizabilidade (veja o apêndice D para mais detalhes) para levar em conta outros efeitos de anarmonicidade e (4) Erros nas derivadas segunda numéricas da polarizabilidade introduzidos pela redução na simetria molecular durante o processo de diferenciação. Considere a expressão para a polarizabilidade eletrônica, na energia de excitação E_{ex} , mostrada a seguir [1]:

$$\alpha_{\rho\sigma}(E_{ex}) = \frac{1}{h} \sum_{e_r} \left(\frac{\langle \psi_{e_g}^e | \mu_{\rho} | \psi_{e_r}^e \rangle \langle \psi_{e_r}^e | \mu_{\sigma} | \psi_{e_g}^e \rangle}{E_{e_r}^e - E_{e_g}^e - E_{ex}} + \frac{\langle \psi_{e_g}^e | \mu_{\sigma} | \psi_{e_r}^e \rangle \langle \psi_{e_r}^e | \mu_{\rho} | \psi_{e_g}^e \rangle}{E_{e_r}^e + E_{e_g}^e - E_{ex}} \right)$$

sendo $|\psi_{e_g}^e\rangle$ e $|\psi_{e_r}^e\rangle$ as funções de onda eletrônicas dos estados fundamental e excitado e_r , respectivamente, $E_{e_g}^e$ e $E_{e_r}^e$ são as energias destes estados e μ_{ρ} a componente ρ do operador de dipolo elétrico. Este expressão mostra que, numa geometria fora do equilíbrio, a polarizabilidade usada nos cálculos das derivadas numéricas pode receber contribuições "espúrias" de termos $\langle \psi_{e_g}^e | \mu_{\rho} | \psi_{e_r}^e \rangle$ e $\langle \psi_{e_r}^e | \mu_{\sigma} | \psi_{e_g}^e \rangle$ que deixam de ser nulos porque a simetria molecular é mais baixa. Naturalmente, este tipo de erro introduzido nas derivadas da polarizabilidade só pode ser eliminado com o uso de métodos analíticos de diferenciação.

Antes de partir para a análise sistemática dos dados nas Tabelas 3.6 à 3.9, vamos considerar a diferença pontuada na seção anterior para a constante de força cúbica $\phi_{3,4a,5a}$ e sua influência sobre os valores anarmônicos das seções de choque. Como esta constante de força tem seus três índices diferentes, pelo exposto na seção 3.1, ela só tem influência sobre valores das seções de choque da combinação $\nu_3 + \nu_5$ nos sistemas $D_{\infty h}$ e $\nu_3 + \nu_4$, $\nu_3 + \nu_5$ e $\nu_4 + \nu_5$ de C₂HD. Observando os valores calculados destas transições, vê-se que as três moléculas possuem estas transições mais intensas quando as mesmas são obtidas a partir do campo de força empírico. A única excessão é a transição $\nu_4 + \nu_5$ de C₂HD, onde ocorre o comportamento contrário. Consequentemente, pode-se dizer que a diferença em $\phi_{3,4a,5a}$ dos dois campos de força tem um reflexo importante sobre as seções de choque das transições mencionadas.

Para avaliar de maneira sistemática os dados das Tabelas 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, definiu-se a

seguinte função

$$\delta_{\%}[f_c, f_r] = \frac{\sum_i |f_c(i) - f_r(i)|}{\sum_i f_r(i)} \times 100\%$$
(3.21)

que fornece o desvio médio percentual entre os valores da função referência $f_r(i)$ e os valores da função de comparação $f_c(i)$, ponderados por $f_r(i)$. Aqui, os valores das funções $f_r(i)$ e $f_c(i)$ são dados pelas seções de choque Raman dos três isotopômeros do acetileno e os subescritos r e c referem-se as condições em que estas propriedades são calculadas. Por exemplo, na Tabela 3.10, o efeito da anarmonicidade do potencial sobre as seções de choque Raman é quantificado pelo uso de $\delta_{\%}[f_c, f_r]$, onde $f_r(i)$ representa seus valores harmônicos e $f_c(i)$ os anarmônicos. Segundo é mostrado nesta tabela, em média, a anarmonicidade altera os valores das seções de choque das transições fundamentais de 6,4 até 11,6%, dependendo da função de base e do campo de força utilizados. Já as intensidades das transições de combinação e sobretons são muito mais dependentes do campo de força molecular e as correções para a anarmonicidade resultam em seções de choque com diferenças que variam entre 26,8 e 86,6%.

Os resultados da Tabela 3.10 mostram que os efeitos da anarmonicidade tem grande impacto sobre as intensidades Raman, principalmente das transições de segunda ordem. Resta agora determinar se o modelo adotado para correção da anarmonicidade promove um ganho em acurácia na representação das seções de choque. Para isso, os valores teóricos e experimentais são comparados, por meio da função $\delta_{\%}[f_c, f_r]$, e os resultados obtidos estão dipostos na Tabela 3.11. Apesar dos valores experimentais serem muito escassos para as transições que são as mais abundantes (existe um total de cinco valores para os sobretons e de sete para as combinações das três moléculas juntas) algumas tendências podem ser inferidas a partir dos dados desta tabela:

- 1. As correções de anarmonicidade tendem a aproximar os valores calculados dos medidos nas transições fundamentais e de sobretom, observação que fica mais evidente quando as seções de choque são calculadas com a base aug-cc-pVTZ, mas afastam os valores das seções de choque de combinação dos valores experimentais.
- 2. As comparações para os sobretons mostram que os valores calculados são, em média, várias vezes maiores que os observados experimentalmente.
- 3. As correções para a anarmonicidade pioram os valores das seções de choque das transições de combinação.
- 4. Comparando os desvios percentuais desta tabela com os erros médios nos valores medidos destas propriedades, que também são listados nesta tabela, concluí-se que todas

as metodologias empregadas no cálculo das seções de choque fundamentais produzem em média valores que concordam quantitativamente com os valores medidos.

5. Algumas metodologias são capazez de prever quantitativamente os valores das seções de choque de combinação experimentais, enquanto outras só o fazem semi-quantitativamente.

Tabela 3.10: Comparação entre os valores harmônicos das seções de choque Raman, referenciados como OH, com os respectivos valores anarmônicos. Os dados desta tabela são percentuais e foram calculados com a fórmula (3.21).

=				·			
	Polarizab	ilidades	Polarizab	Polarizabilidades			
	$\mathrm{CCSD}/\mathrm{Sad}$	lej-pVTZ	$\mathrm{CCSD}/\mathrm{aug}$	CCSD/aug-cc-pVTZ			
	$[CCT,OH]^a$	$[SM,OH]^{b}$	[CCT,OH]	[SM,OH]			
Fundamentais	6,4	8,5	9,3	$11,\!6$			
Sobretons	$56,\!3$	$67,\!5$	$73,\!3$	$86,\! 6$			
$\operatorname{Combinações}$	29,7	$28,\!9$	$26,\!8$	$36,\!0$			

^{*a*}CCT: valores anarmônicos obtidos com o campo de força cúbico nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. ^{*b*}SM: valores anarmônicos provenientes do campo cúbico empírico de Strey e Mills [54].

Tabela 3.11: Desvios percentuais entre os valores OH, CCT e SM das seções de choque Raman com os respectivos valores medidos. A segunda tabela traz as incertezas percentuais nos valores medidos das seções de choque.

	Р	olarizabilidade	es	Р	Polarizabilidades			
	CC	${ m SD/Sadlej-pV}$	ΤZ	CC	$\mathrm{CCSD}/\mathrm{aug} ext{-}\mathrm{cc} ext{-}\mathrm{pVTZ}$			
	[OH,Exp]	[CCT,Exp]	[SM,Exp]	[OH,Exp]	[CCT,Exp]	[SM,Exp]		
Fundamentais	$14,\!5$	$9,\!6$	$10,\!5$	15,7	9,3	9,1		
Sobretons	$869,\!2$	$997,\!4$	$589,\!3$	$869,\! 6$	$588,\!9$	$357,\!5$		
$\operatorname{Combina}_{ ilde{ ext{o}}}$ combina	$27,\!8$	39,5	$40,\!5$	32,5	$46,\! 0$	$59,\!6$		

Incerteza experimental		
	$[\sigma_{\mathrm{Exp}}, \mathrm{Exp}]$	
Fundamentais	\pm 16,0	
Sobretons	\pm 25,3	
$\operatorname{Combinações}$	\pm 27,4	

As diferenças nos valores de $\delta_{\%}[f_c, f_r]$ das Tabelas 3.10 e 3.11, quando os mesmos são calculados com a base Sadlej-pVTZ ou aug-cc-pVTZ, indicam que o desempenho destas bases no cálculo das seções de choque Raman não é negligível. Para melhor avaliar estas diferenças, a Tabela 3.12 foi construída, onde valores harmônicos e anarmônicos das seções de choque Raman calculados com estas duas bases são comparados. Em outros estudos [15,26], determinou-se que as diferenças nas intensidades das transições Raman fundamentais calculadas com essas duas bases não são significativas com respeito a concordância com os valores experimentais. Partindo desta premissa, podemos considerar diferenças de até 9,4%, o maior valor de $\delta_{\%}[f_c, f_r]$ das transições fundamentais listadas na Tabela 3.12, como sendo aceitáveis no que se refere a manter uma relação favorável entre custo computacional e qualidade dos resultados. Com base neste critério, a base Sadlej-pVTZ não seria recomendada para o cálculo das seções de choque Raman de sobretons e combinações, pois as diferenças entre estas bases pode chegar a 47,3% nos sobretons e 30,2% nas combinações.

O último aspecto que é discutido nesta seção trata das diferenças nas intensidades Raman quando as mesmas são calculadas a partir de polarizabilidades estáticas (computacionalmente menos dispendiosas) ou dinâmicas. Estas propriedades, calculadas em $\lambda_{ex} = 514,5$ nm e no limite estático, são comparadas usando a função $\delta_{\%}[f_c, f_r]$, conforme é exposto na Tabela 3.13. Os valores de $\delta_{\%}[f_c, f_r]$ nesta tabela mostram que o uso da aproximação estática no cálculo das seções de choque Raman introduz grandes alterações nesta propriedade, onde o erro médio varia entre 6,6 e 14,6%, dependendo do tipo de transição considerada e do modelo de campo de força. É importante destacar que os valores estáticos das seções de choque foram calculados com $\tilde{\nu}_{ex} = 19436$ cm⁻¹ (que corresponde à $\lambda_{ex} = 514,5$ nm) nas expressões das seções de choque (2.6), (3.1) e (3.4) e, assim, as diferenças entre os valores f_c e f_r devemse exclusivamente no uso de derivadas das polarizabilidades estáticas ou dinâmicas nestas expressões. Portanto, a aproximação do limite estático, sempre que possível, deve ser evitada nos cálculos das intensidades Raman, pois as derivadas geométricas das polarizabilidades sofrem alterações significativas.

Tabela 3.12: Desvio percentual médio ponderado entre as seções de choque Raman nívelCCSD/aug-cc-pVTZ, tomadas como referência, e as CCSD/Sadlej-pVTZ.

	OH	CCT	SM
Fundamentais	9,4	6,6	7,0
Sobretons	4,7	$47,\!3$	$45,\! 6$
$\operatorname{Combina}_{ ilde{O}}$	$17,\!2$	20,7	$_{30,2}$

Tabela 3.13: Desvio percentual médio ponderado entre as seções de choque Raman dinâmicas,em 514,5 nm, tomadas como referência, e os respectivos valores estáticos.

	OH	CCT
Fundamentais	$14,\! 0$	14,4
Sobretons	$14,\! 6$	6,6
Combinações	11,5	9,8

3.4 Conclusões

Os resultados deste estudo sobre as intensidades Raman das transições fundamentais, de sobretom e combinação binárias da molécula de acetileno e seus isotopômeros deuterados mostram que os efeitos da anarmonicidade mecânica são muito pronunciados neste tipo de transição. Os valores calculados das seções de choque Raman a partir de funções de onda vibracionais anarmônicas podem apresentar desvios médios de até 86,6% com relação aos valores harmônicos, no caso das transições de sobretom. Observou-se também uma grande dependência dos valores anarmônicos das seções de choque no campo de força molecular, onde os dois campos de força cúbicos utilizados neste estudo, apesar de não serem muito diferentes (excetuando $\phi_{3,4a,5a}$), dão origem a seções de choque muito distintas. Quando comparadas com os valores experimentais disponíveis, a concordância é quantitativa para as seções de choque das transições fundamentais. Considerando os resultados provenientes da função de base mais extensa, aug-cc-pVTZ, as correções para a anarmonicidade melhoram esta concordância. No caso das as transições de combinação, as correções de anarmonicidade não promovem uma melhora nestas seções de choque e a concordância com os valores medidos pode ser considerada somente semi-quantitativa. Contudo, deve-se ressaltar que os valores medidos são escassos para estas transições, limitando-se a sete das dezoito transições estudadas aqui. Nas transições de sobretom, as diferenças entre os valores experimentais (seis no total) e os calculados (quinze) é marcante, podendo chegar a uma ordem de grandeza, como nos sobretons dos modos degenerados. A grande dependência no campo de força molecular, exibida pelas intensidades Raman das transições de ordem superior, sugere que as diferenças entre os valores calculados e os medidos estão essencialmente relacionadas com o tratamento dado as funções de onda vibracionais. Portanto, acredito que os esforços futuros para melhorar a qualidade das seções de choque Raman de segunda ordem, em particular aquelas dos sobretons, devem ser concentrados no tratamento da anarmonicidade mecânica.

Capítulo 4

Espalhamento Raman Ressonante

No efeito Raman, a intensidade da luz espalhada é descrita por um conjunto de parâmetros que podem ser separados em dois grupos: O primeiro deles agrega aqueles parâmetros que não dependem das características particulares do sistema espalhador, como as condições de iluminação e observação do espectro, enquanto o segundo contém a contribuição molecular para o espalhamento Raman, dada na forma do *tensor polarizabilidade* α_{fi} , onde o sub-índice fi define a transição do estado i para o f do sistema molecular. Quando f for igual a i, o tipo de espalhamento observado é o Rayleigh, enquanto $f \neq i$ corresponde ao espalhamento Raman. A expressão mais geral para α_{fi} é a fórmula de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, cuja componente cartesiana $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$, com ρ , $\sigma = x, y$ ou z, é mostrada a seguir [1]:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_{r} \left(\frac{\langle f | \mu_{\rho} | r \rangle \langle r | \mu_{\sigma} | i \rangle}{E_{r} - E_{i} - E_{ex} - i\Gamma_{r}} + \frac{\langle f | \mu_{\sigma} | r \rangle \langle r | \mu_{\rho} | i \rangle}{E_{r} - E_{f} + E_{ex} + i\Gamma_{r}} \right)$$
(4.1)

onde as funções de onda dos estados (não perturbados) inicial, final e os demais, são representadas por $|i\rangle$, $|f\rangle \in |r\rangle$, respectivamente, e suas energias por E_i , $E_f \in E_r$. A energia E_{ex} é a energia de excitação Raman e $\mu_{\rho} \in \mu_{\sigma}$ são componentes cartesianas do operador dipolar elétrico. O símbolo Γ_r é a meia-largura à meia-altura (*half-bandwidth*) do estado r na transição $r \leftarrow i$ e está relacionado com o tempo de vida de r, τ_r , pelo princípio de incerteza, ou seja, $2\Gamma_r\tau_r \geq \hbar$. Também conhecido como fator de amortecimento (damping factor), ele é incluído como um parâmetro fenomenológico na expressão de Kramers-Heisenberg-Dirac para dar conta do alargamento de linha homogêneo no efeito Raman e é tipicamente da ordem de dezenas ou centenas de cm⁻¹. A análise dos denominadores E em (4.1) permite classificar o espalhamento Raman em dois tipos, o efeito Raman normal, onde a energia de excitação E_{ex} satisfaz a desigualdade,

$$E_{ex} \ll E_r - E_i \tag{4.2}$$
em que a energia da radiação excitante situa-se muito abaixo da diferença energética entre o estado inicial *i* e os estados intermediários *r*, e o *efeito Raman ressonante*, onde a energia de excitação aproxima-se da energia de uma transição $r \leftarrow i$,

$$E_{ex} \approx E_r - E_i \tag{4.3}$$

Na condição de ressonância, a intensidade Raman é bastante aumentada devido ao pequeno valor do denominador $E_r - E_i - E_{ex}$, que aparece no primeiro termo da soma sobre estados (4.1). Quando a relação (4.2) é obedecida, o efeito Raman é adequadamente descrito pela *teoria da polarizabilidade de Placzek* [16], que será suscitamente descrita mais adiante. Por outro lado, na condição (4.3), algumas das aproximações envolvidas no modelo de Placzek perdem sua validade e uma nova teoria deve ser utilizada no estudo do efeito Raman. Na década de 60, Albrecht e outros [66–70] desenvolveram um modelo para o efeito Raman ressonante baseado na fórmula de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac e na teoria do acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller onde a polarizabilidade passa então a ser expressa como uma soma de termos, conhecidos como termos $A, B, C \cdots$ de Albrecht¹,

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^A + \boldsymbol{\alpha}^B + \boldsymbol{\alpha}^C + \cdots \tag{4.4}$$

que originam-se da dependência do hamiltoniano eletrônico² nas coordenadas nucleares, que é representada por uma expansão em série de Taylor deste operador na base de coordenadas normais. A polarizabilidade $\boldsymbol{\alpha}^A$ deriva do termo de ordem zero da expansão de Herzberg-Teller e descreve um processo de espalhamento que tem como estados intermediários aqueles cuja transição eletrônica envolvendo os estados fundamental e excitado é permitida por dipolo elétrico. Os demais termos que compõe a polarizabilidade de Albrecht introduzem o efeito do acoplamento vibrônico sobre $\boldsymbol{\alpha}$ e também fornecem um caminho para que os estados eletrônicos excitados cuja transição é fracamente permitida ou mesmo proibida por simetria espacial possam contribuir para o espalhamento Raman. Devido a complexidade dos termos $\boldsymbol{\alpha}^B$, $\boldsymbol{\alpha}^C$ ou de ordem superior, o efeito Raman ressonante costuma ser estudado sob a restrição de que a energia de excitação E_{ex} esteja próxima da energia de uma transição eletrônica fortemente permitida, onde espera-se que haja predominância do termo $\boldsymbol{\alpha}^A$, permitindo que os demais termos em (4.4) sejam eliminados. Além disso, $\boldsymbol{\alpha}^A$ é simplificada através da *aproximação do*

¹A notação adotada neste capítulo, para ser mais intuitiva, não segue aquela originalmente estabelecida por Albrecht em [66], que é $\alpha = A + B + C + \cdots$

²A aproximação de Born-Oppenheimer está implícita na teoria de Albrecht e portanto a função de onda roto-vibrônica $|r\rangle$, por exemplo, em (4.1), é representada pelo produto das funções rotacional $|\psi_{e_r,R_r}^R\rangle$, vibracional $|\psi_{e_r,v_r}^v\rangle$ e eletrônica $|\psi_{e_r}^e\rangle$, ou seja, $|r\rangle = |\psi_{e_r}^e\rangle|\psi_{e_r,v_r}^v\rangle|\psi_{e_r,R_r}^R\rangle$. O significado dos sub-índices usados nestas funções de onda será exclarecido na próxima seção.

estado eletrônico ressonante, onde apenas o(s) estado eletrônico intermediário que está em ressonância com a energia de excitação é mantido na expressão da polarizabilidade. Dentro deste nível de aproximação, dois modelos foram desenvolvidos para o estudo do efeito Raman ressonante: O primeiro deles é conhecido como teoria da transformação [71, 72] e tem como base o teorema óptico [73], que relaciona a parte imaginária da polarizabilidade com a absorção de luz, e as relações de Kramers-Kronig, que estabelecem uma conexão entre a parte real e a parte imaginária da polarizabilidade. Neste modelo, as intensidades Raman podem ser determinadas a partir do formato da banda (band shape) do espectro de absorção medido na região energética onde ocorre a transição para o estado eletrônico Raman-ressonante, desde que os devidos cuidados sejam tomados para que os processos que causam o alargamento não homogêneo da banda de absorção sejam atenuados. Esta metodologia representa uma alternativa para o estudo de sistemas com um grande número de átomos, como biomoléculas [74, 75], onde o emprego de métodos de estrutura eletrônica *ab initio* ou mesmo baseados na teoria do funcional da densidade, pode não ser viável. O segundo modelo para a descrição do efeito Raman ressonante foi desenvolvido por Heller e outros [76–79] e nele o termo $\boldsymbol{\alpha}^A$ é escrito como uma semi-transformada de Fourier da sobreposição da função de onda vibracional inicial, propagada na superfície de energia potencial do estado eletrônico excitado ressonante, com a função de onda vibracional final. Esta abordagem, conhecida como a teoria dependente do tempo do efeito Raman ressonante [80], tem sido amplamente utilizada no estudo deste fenômeno [81–85] e é particularmente vantajosa para sistemas com muitos átomos pois o número de operações algébricas envolvidas no cálculo do termo α^A escala linearmente com o número de modos normais do sistema, N, enquanto a forma para o

O ponto comum a todos os modelos propostos para a descrição do efeito Raman ressonante é a necessidade de se conhecer não somente as propriedades do estado eletrônico fundamental mas também as propriedades do(s) estado eletrônico excitado que está em ressonância com a radiação de excitação. Por exemplo, a aplicação direta da teoria de Albrecht no estudo do efeito Raman ressonante requer a determinação da geometria de equilíbrio e o campo de força molecular do sistema espalhador nos estados eletrônicos mencionados, demanda o fator de alargamento homogêneo Γ_r , além do momento de transição eletrônico e também sua dependência nas coordenadas normais de vibração. Devido as dificuldades inerentes ao tratamento dos estados eletrônicos excitados, que vão desde a formulação e a implementação de métodos de estrutura eletrônica para esta finalidade até as dificuldades de execução deste tipo de cálculo, o efeito Raman ressonante costuma ser estudado em situações particulares e sob certas restrições que visam a redução na quantidade de informação necessária sobre os estados eletrônicos excitados. Por exemplo, em sistemas onde o tempo de vida do estado

termo $\boldsymbol{\alpha}^A$ baseada na expressão da soma sobre estados escala geometricamente com N [86].

excitado ressonante é muito pequeno e a geometria de equilíbrio deste estado difere significativamente da geometria do estado fundamental, o processo de espalhamento Raman obedece a chamada dinâmica dos tempos curtos (short-time limit) [77], onde o tempo de propagação da função de onda vibracional na superfície de energia potencial do estado excitado é inferior ao do período de vibração do modo normal com maior frequência neste estado excitado. Nesta condição, a forma integral para o termo α^A (teoria de Heller) pode ser simplificada e as intensidades Raman passam a ser expressas em termos do gradiente da energia do estado excitado, computado na geometria de equilíbrio do estado fundamental, e da energia de excitação vertical do estado eletrônico Raman-ressonante. As demais propriedades necessárias dizem respeito ao estado fundamental do sistema. Dentro do short-time limit, as etapas de otimização de geometria e cálculo do campo de força molecular do estado eletrônico excitado são substituídas por um único cálculo de gradiente de energia, evitando aquelas dificuldades que são comuns neste tipo de cálculo como a mudança no ordenamento dos estados excitados ou nas energias orbitais, que pode ocorrer durante o processo de otimização de geometria, além de permitir uma melhor descrição dos estados excitados pelo uso de métodos de correlação eletrônica como os MRCI ou MRPT [83]. Contudo, a aplicabilidade do short-time limit restringe-se a situações pré-ressonantes, onde $E_{ex} < E_r - E_i$, sob a imposição adicional de que as constantes de força no estado eletrônico excitado sejam idênticas às do estado fundamental. Outra aproximação bastante usada em estudos do efeito Raman ressonante é o modelo IMDHO (Independent Mode, Displaced Harmonic Oscillator) [82], que representa a situação mais simples possível na descrição das superfícies de energia dos estados excitados. Nele, as funções de onda vibracionais multidimensionais dos estados eletrônicos fundamental e excitado são representadas por um produto de funções unidimensionais do oscilador harmônico e a única diferença entre as superfícies de energia potencial destes estados é a posição do ponto de energia mínima. Neste nível de aproximação, as intensidades *relativas* do espalhamento Raman passam a depender unicamente das frequências vibracionais do estado fundamental e da diferença na geometria de equilíbrio entre os estados eletrônicos fundamental e ressonante. Apesar de atrativo, o IMDHO tem como inconveniente a demanda pela geometria de equilíbrio no estado excitado. Por esta razão, o IMDHO costuma ser combinado com o short-time limit para obter uma expressão para as intensidades Raman relativas que depende somente do gradiente da energia no estado excitado e das frequências vibracionais no estado eletrônico fundamental [81,84,87].

Ainda que as restrições impostas pelo modelo IMDHO e o *short-time limit* sejam um tanto severas para uso na descrição do efeito Raman ressonante, estas aproximações passaram a ser amplamente empregadas nestes estudos. Exemplos recentes de sua utilização, onde os estados eletrônicos excitados são descritos por métodos *ab initio* ou pela *teoria do funcional*

da densidade, podem ser encontrados nas referências [81,84,85,87,88]. Felizmente, também tem havido esforços visando a redução no número de simplificações usadas na abordagem deste fenômeno. Veja, por exemplo, o trabalho de Jarzecki [89], que apresenta um modelo baseado na condição short-time limit que permite a inclusão de mais de um estado eletrônico excitado na expressão do termo α^A , ou o trabalho de Petrenko e Neese [83], que provê fórmulas para obter este termo fora do short-time limit, ou mesmo o artigo de Gaff e Franzen [90], que representa o primeiro estudo onde as intensidades *absolutas* do efeito Raman ressonante são calculadas. Apesar dos avanços introduzidos por estes autores, ainda não existe um estudo sistemático onde os principais aspectos envolvidos na expressão do efeito Raman ressonante são avaliados e onde os estados eletrônicos excitados são descritos por métodos de estrutura eletrônica cuja qualidade é reconhecida neste tipo de aplicação, como os MCSCF ou Coupled Cluster. Portanto, é objetivo deste capítulo apresentar uma contribuição original para o estudo do efeito Raman ressonante, baseado na teoria de Albrecht, onde os valores absolutos das seções de choque Raman são modeladas para incluir os seguintes aspectos: (1) O tratamento de vários estados eletrônicos excitados, onde, além do estado eletrônico ressonante, outros estados excitados são incluídos na expressão da polarizabilidade, (2) O acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller de primeira ordem (termos $\boldsymbol{\alpha}^B$ e $\boldsymbol{\alpha}^C$ de Albrecht), (3) O efeito da temperatura finita, (4) As mundanças na frequência e na composição dos modos normais dos estados excitados (efeito Duschinsky) e (5) O efeito do alargamento homogêneo de banda Γ_r . Além disso, os estados eletrônicos fundamental e excitados são descritos com o uso dos métodos *ab initio* para o tratamento da correlação eletrônica estática CASSCF e dinâmica CCSD e as intensidades Raman são calculadas em condições de préressonância $(E_{ex} < E_r - E_i)$ e ressonância discreta $(E_{ex} \approx E_r - E_i)$.

A seguir, a teoria da polarizabilidade de Placzek é abordada de maneira suscinta e seus limites de validade são pontuados. Ao final da seção, é apresentada uma nova expressão para a polarizabilidade que será o ponto de partida para a dedução da fórmula usada no estudo do efeito Raman ressonante.

4.1 Polarizabilidade de Placzek

A forma (4.1) da polarizabilidade é importante para discutir aspectos fundamentais do efeito Raman, no entanto, para fins práticos, aproximações devem ser introduzidas nesta equação a fim de que a mesma possa ser utilizada com os métodos de estrutura eletrônica existentes. A teoria de Placzek fornece uma expressão para a polarizabilidade dinâmica $(E_{ex} \neq 0)$ que é apropriada para o estudo do efeito Raman normal e que encontram-se implementada em muitos programas de estrutura eletrônica [8,10,20,91]. Nela, a expressão (4.1) é

sujeita a uma série de aproximações e a primeira delas é a separação de Born-Opperheimer, em que $|i\rangle = |\psi_{e_i}^e\rangle|\psi_{e_i,v_i}^v\rangle|\psi_{e_i,R_i}^R\rangle$, $|f\rangle = |\psi_{e_f}^e\rangle|\psi_{e_f,v_f}^v\rangle|\psi_{e_f,R_f}^R\rangle$, $|r\rangle = |\psi_{e_r}^e\rangle|\psi_{e_r,v_r}^v\rangle|\psi_{e_r,R_r}^R\rangle$, com $|\psi_{e_s}^e\rangle$ representando a função de onda eletrônica no estado eletrônico e_s , $|\psi_{e_s,v_s}^v\rangle$ a função de onda vibracional no estado vibracional v_s e $|\psi_{e_s,R_s}^R\rangle$ a função de onda rotacional no estado rotacional R_s , e s = i, f ou r. Como as funções de onda vibracionais e rotacionais dependem do potencial eletrônico e da configuração nuclear de equilíbrio e estas quantidades, por sua vez, dependem do estado eletrônico em questão, um sub-índide adicional é usado nas funções vibracionais e rotacionais (o índice e_s) para deixar claro a qual estado eletrônico as mesmas se referem. No efeito Raman roto-vibracional, $|\psi_{e_f}^e\rangle = |\psi_{e_i}^e\rangle = |\psi_{e_g}^e\rangle$, sendo e_g o estado eletrônico fundamental, e a equação (4.1) assume a forma particular dada por:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_{e_{r}} \sum_{v_{r}} \sum_{R_{r}} \left(\frac{\langle \psi_{e_{g},R_{f}}^{R} | \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \langle \psi_{e_{g}}^{e} | \mu_{\rho} | \psi_{e_{r}}^{e} \rangle | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle | \psi_{e_{r},R_{r}}^{R} \rangle \langle \psi_{e_{r},R_{r}}^{R} | \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \langle \psi_{e_{g}}^{e} | \mu_{\sigma} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{e} \rangle | \psi_{e_{g},R_{i}}^{R} \rangle}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} + E_{e_{r},R_{r}}^{R} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{e_{g},R_{i}}^{R} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r},v_{r},R_{r}}} + \frac{\langle \psi_{e_{g},R_{f}}^{R} | \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{e} | \psi_{e_{g}}^{e} | \psi_{e_{g}}^{v} | \psi_{e_{r}}^{v} \rangle | \psi_{e_{r},v_{r}}^{R} \rangle \langle \psi_{e_{r},R_{r}}^{R} | \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{e} | \langle \psi_{e_{g},v_{i}}^{e} \rangle | \psi_{e_{g},R_{i}}^{e} \rangle}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} + E_{e_{r},R_{r}}^{R} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{f}}^{v} - E_{e_{g},R_{f}}^{R} + E_{ex} + i\Gamma_{e_{r},v_{r},R_{r}}} \right)$$

As energias dos estados eletrônicos, vibracionais e rotacionais são representadas acima por $E_{e_s}^e$, E_{e_s,v_t}^v e E_{e_s,R_t}^R (com s = g ou r e t = i, f ou r) respectivamente. Na segunda aproximação, as energias rotacionais e vibracionais em (4.5), por serem muito menores que as energias eletrônicas, são eliminadas desta expressão. Além disso, o fator de alargamento rotovibrônico Γ_{e_r,v_r,R_r} , pela mesma razão, é assumido como zero. Fazendo isso, é possível efetuar o fechamento sobre os estados intermediários rotacionais $|\psi_{e_r,R_r}^R\rangle$ e vibracionais $|\psi_{e_r,v_r}^v\rangle$, devido a propriedade de fechamento dos operadores de projeção em que $\sum_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| = \hat{1}$, válida quando $|\psi_i\rangle$ forma uma base ortonormal completa. Quando isso é feito, chega-se a expressão conhecida como polarizabilidade de Placzek:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \left\langle \psi_{e_g,R_f}^R \left| \left\langle \psi_{e_g,v_f}^v \left| \alpha_{\rho\sigma}^{\text{Placzek}} \right| \psi_{e_g,v_i}^v \right\rangle \right| \psi_{e_g,R_i}^R \right\rangle$$

$$\alpha_{\rho\sigma}^{\text{Placzek}} = \sum_{e_r} \left(\frac{\left\langle \psi_{e_g}^e \left| \mu_{\rho} \right| \psi_{e_r}^e \right\rangle \left\langle \psi_{e_r}^e \left| \mu_{\sigma} \right| \psi_{e_g}^e \right\rangle}{E_{e_r}^e - E_{e_g}^e - E_{ex}} + \frac{\left\langle \psi_{e_g}^e \left| \mu_{\sigma} \right| \psi_{e_r}^e \right\rangle \left\langle \psi_{e_r}^e \left| \mu_{\rho} \right| \psi_{e_g}^e \right\rangle}{E_{e_r}^e - E_{e_g}^e + E_{ex}} \right)$$

$$(4.6)$$

que é válida quando $E_{ex} \ll E_{e_r}^e - E_{e_g}^e$. Esta polarizabilidade também é conhecida como polarizabilidade eletrônica pois a mesma é expressa somente em termos de funções de onda eletrônicas. Na condição ressonante, o denominador $E_{e_r}^e - E_{e_g}^e - E_{ex}$ torna-se demasiadamente pequeno para que os termos E_{e_g,v_i}^v , E_{e_g,v_f}^v , E_{e_r,v_r}^v , E_{e_g,R_i}^R , E_{e_r,R_r}^R e Γ_{e_r,v_r,R_r} possam ser desprezados e, consequentemente, o fechamento sobre os estados rotacionais e vibracionais

intermediários deixa de ser uma boa aproximação.

No presente estudo, a condição de ressonância refere-se especificamente ao termo eletrônico e a energia de excitação Raman é escolhida de maneira a satisfazer uma das desigualdades:

$$E_{ex} < E^e_{e_r} - E^e_{e_q}$$
 (pré – ressonância) (4.7)

ou

$$E_{ex} \approx E_{e_r}^e - E_{e_g}^e$$
 (ressonância discreta) (4.8)

Os estados eletrônicos excitados e_r que obedecem (4.8) são denominados estados eletrônicos Raman-ressonantes. Estes estados dominam a expressão da polarizabilidade e, por essa razão, a espectroscopia Raman ressonante é comumente utilizada no estudo das propriedades de estados excitados, onde parâmetros geométricos, vibracionais e eletrônicos podem ser obtidos a partir da análise de um espectro Raman em condições ressonantes. Retornando a expressão (4.5), pode-se eliminar sua dependência nos estados rotacionais intermediários fazendo uso das seguintes relações entre as energias rotacionais e vibracionais:

$$E_{e_r,v_r}^v \gg E_{e_r,R_r}^R \tag{4.9}$$

$$E_{e_g,v_i}^v \gg E_{e_g,R_i}^R \tag{4.10}$$

e portanto

$$E_{e_r,v_r}^v + E_{e_r,R_r}^R - E_{e_g,v_i}^v - E_{e_g,R_i}^R \approx E_{e_r,v_r}^v - E_{e_g,v_i}^v$$
(4.11)

Submetendo (4.5) a aproximação (4.11) é possível efetuar o fechamento sobre os estados rotacionais R_r , obtendo:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_{e_{r}} \sum_{v_{r}} \left(\frac{\langle \psi_{e_{g},R_{f}}^{R} | \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \langle \psi_{e_{g}}^{e} | \mu_{\rho} | \psi_{e_{r}}^{e} \rangle | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \langle \psi_{e_{r}}^{e} | \mu_{\sigma} | \psi_{e_{g}}^{e} \rangle | \psi_{e_{g},v_{i}}^{e} \rangle | \psi_{e_{g},R_{i}}^{e} \rangle}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r}}} + \frac{\langle \psi_{e_{g},R_{f}}^{R} | \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \langle \psi_{e_{g}}^{e} | \mu_{\sigma} | \psi_{e_{r}}^{e} \rangle | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \langle \psi_{e_{r}}^{e} | \mu_{\rho} | \psi_{e_{g}}^{e} \rangle | \psi_{e_{g},R_{i}}^{v} \rangle}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{f}}^{v} + E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}} \right)$$

$$(4.12)$$

O parâmetro Γ_{e_r,v_r,R_r} foi simplificado na expressão acima para Γ_{e_r} já que a largura de linha das transições eletrônicas é muito maior que a das transições rotacionais e vibracionais. Como a maioria dos experimentos para observação do espalhamento Raman são realizados em

condições onde a estrutura rotacional não é resolvida, é útil eliminar a dependência de (4.12) nas autofunções rotacionais $|\psi_{e_g,R_i}^R\rangle \in |\psi_{e_g,R_f}^R\rangle$. Para tanto, é necessário assumir que o sistema espalhador é livre para girar em qualquer direção (sistema gasoso), e, assim, as componentes cartesianas $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$ presentes na expressão das intensidades do espalhamento Raman, devem ser substituídas por suas respectivas médias orientacionais isotrópicas. Quando isso é feito, a dependência de (4.12) nas funções de onda rotacionais é removida [1,92], resultado na forma mostrada abaixo:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \sum_{e_r} \sum_{v_r} \left(\frac{\langle \psi_{e_g,v_f}^v | \langle \psi_{e_g}^e | \mu_{\rho} | \psi_{e_r}^e \rangle | \psi_{e_r,v_r}^v \rangle \langle \psi_{e_r,v_r}^v | \langle \psi_{e_r}^e | \mu_{\sigma} | \psi_{e_g}^e \rangle | \psi_{e_g,v_i}^v \rangle}{E_{e_r}^e + E_{e_r,v_r}^v - E_{e_g}^e - E_{e_g,v_i}^v - E_{ex} - i\Gamma_{e_r}} + \frac{\langle \psi_{e_g,v_f}^v | \langle \psi_{e_g}^e | \mu_{\sigma} | \psi_{e_r}^e \rangle | \psi_{e_r,v_r}^v \rangle \langle \psi_{e_r,v_r}^v | \langle \psi_{e_g}^e | \mu_{\rho} | \psi_{e_g}^e \rangle | \psi_{e_g,v_i}^v \rangle}{E_{e_r}^e + E_{e_r,v_r}^v - E_{e_g}^e - E_{e_g,v_f}^v + E_{ex} + i\Gamma_{e_r}} \right)$$

$$(4.13)$$

A forma vibrônica de polarizabilidade que será utilizada na descrição do efeito Raman ressonante é obtida a partir desta equação. Este é o assunto da próxima seção.

4.2 Polarizabilidade Vibrônica

A polarizabilidade (4.13) carrega em si a aproximação de Born-Oppenheimer, que desacopla as funções de onda eletrônica e vibracional. Contudo, estas funções apresentam uma dependência paramétrica nas coordenadas uma da outra, onde, por exemplo, a função eletrônica é afetada pelas coordenadas nucleares devido aos termos de atração núcleo-elétron e de repulsão nuclear, presentes no hamiltoniano eletrônico. Esse acoplamento tem implicações importantes sobre o efeito Raman, permitindo que transições eletrônicas proibidas por simetria espacial também contribuam no processo de espalhamento. Para incluir a interação núcleo-elétron em (4.13), conhecida como acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller, o momento de transição eletrônico é expandido em série de Taylor nas N coordenadas normais de vibração do estado eletrônico fundamental $\mathbf{Q}^{e_g} = (Q_1^{e_g}, Q_2^{e_g} \cdots Q_N^{e_g})$:

$$M_{\rho}^{gr}(\boldsymbol{Q}^{e_g}) = (M_{\rho}^{gr})_{eq} + \sum_{k} (M_{\rho k}^{gr})_{eq} Q_k^{e_g} + \frac{1}{2} \sum_{k} \sum_{l} (M_{\rho kl}^{gr})_{eq} Q_k^{e_g} Q_l^{e_g} + \cdots$$
(4.14)

onde

$$M_{\rho}^{gr}(\boldsymbol{Q}^{e_g}) \equiv \langle \psi_{e_g}^e(\boldsymbol{\xi}, [\boldsymbol{Q}^{e_g}]) | \mu_{\rho}(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{Q}^{e_g}) | \psi_{e_r}^e(\boldsymbol{\xi}, [\boldsymbol{Q}^{e_g}]) \rangle, \qquad (4.15)$$

$$(M^{gr}_{\rho})_{eq} = M^{gr}_{\rho}(\boldsymbol{Q}^{e_g} = \boldsymbol{0})$$
 (4.16)

$$(M_{\rho k}^{gr})_{eq} \equiv \left(\frac{\partial M_{\rho}^{gr}(\boldsymbol{Q}^{e_g})}{\partial Q_k^{e_g}}\right)_{eq}$$
(4.17)

$$(M_{\rho k l}^{gr})_{eq} \equiv \left(\frac{\partial^2 M_{\rho}^{gr}(\boldsymbol{Q}^{e_g})}{\partial Q_k^{e_g} \partial Q_l^{e_g}}\right)_{eq}$$
(4.18)

e $\boldsymbol{\xi} = (\xi_1, \xi_2 \cdots \xi_n)$ são as *n* coordenadas eletrônicas. Os colchetes colocados nas coordenadas normais da função de onda eletrônica indicam que a dependência da mesma neste conjunto de coordenadas é apenas paramétrica. Substituindo a expansão (4.14), truncada nos termos de primeira ordem, em (4.13), obtêm-se a seguinte expressão para a polarizabilidade vibrônica:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = (\alpha_{\rho\sigma})^A_{fi} + (\alpha_{\rho\sigma})^B_{fi} + (\alpha_{\rho\sigma})^C_{fi} + (\alpha_{\rho\sigma})^D_{fi}$$

$$(4.19)$$

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A} = \sum_{e_{r}} \sum_{v_{r}} \left(\frac{(M_{\rho}^{gr})_{eq} (M_{\sigma}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r}}^{e}} + \frac{(M_{\sigma}^{gr})_{eq} (M_{\rho}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{f}}^{v} + E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}^{e}} \right) \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle$$
(4.20)

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{B} = \sum_{e_{r}} \sum_{v_{r}} \sum_{k} \left(\frac{(M_{\rho k}^{gr})_{eq} (M_{\sigma}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r}}^{e}} + \frac{(M_{\sigma k}^{gr})_{eq} (M_{\rho}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{f}}^{v} + E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}^{e}} \right) \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | Q_{k}^{eg} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle$$
(4.21)

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{C} = \sum_{e_{r}} \sum_{v_{r}} \sum_{k} \left(\frac{(M_{\rho}^{gr})_{eq} (M_{\sigma k}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r}}^{e}} + \frac{(M_{\sigma}^{gr})_{eq} (M_{\rho k}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{f}}^{v} + E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}^{e}} \right) \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{e} | Q_{k}^{eg} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle$$
(4.22)

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{D} = \sum_{e_{r}} \sum_{v_{r}} \sum_{k} \sum_{l} \left(\frac{(M_{\rho k}^{gr})_{eq} (M_{\sigma l}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r}}^{e}} + \frac{(M_{\sigma k}^{gr})_{eq} (M_{\rho l}^{rg})_{eq}}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} + E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}^{e}} \right) \langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | Q_{k}^{eg} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{e} | Q_{l}^{eg} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle$$

Agora, a polarizabilidade é uma composição de quatro termos, rotulados de $A \ge D$, que podem ser agrupados em dois conjuntos: (1) Aquele que contém o termo $\boldsymbol{\alpha}^A$, cuja fórmula envolve somente as integrais de Franck-Condon $\langle \psi_{e_g,v_f}^v | \psi_{e_r,v_r}^v \rangle \in \langle \psi_{e_r,v_i}^v | \psi_{e_g,v_i}^v \rangle$ e os termos de ordem zero da expansão de Herzberg-Teller, $(M_{\rho}^{gr})_{eq} \in (M_{\rho}^{rg})_{eq}$, e (2) o que reúne os termos $\boldsymbol{\alpha}^B$, $\boldsymbol{\alpha}^C$ e $\boldsymbol{\alpha}^D$, os quais incluem em sua expressão as integrais de Franck-Condon e de Herzberg-Teller $\langle \psi_{e_g,v_f}^v | Q_k^{e_g} | \psi_{e_r,v_r}^v \rangle \in \langle \psi_{e_r,v_r}^v | Q_k^{e_g} | \psi_{e_g,v_i}^v \rangle$ além dos termos de ordem zero e de primeira ordem $(M_{\rho k}^{gr})_{eq} \in (M_{\rho k}^{rg})_{eq}$ da expansão do momento de transição eletrônico. A análise destes termos mostra que numa situação onde a energia de excitação Raman está próxima da energia de uma transição eletrônica permitida por dipolo, haverá predominância de $\boldsymbol{\alpha}^A$ sobre os demais³, porque este termo não envolve as derivadas de $M_{\sigma}^{gr}(\boldsymbol{Q}^{e_g})$ como os outros. Por outro lado, na situação contrária, onde E_{ex} aproxima-se da energia de uma transição proibida ou fracamente permitida por dipolo, em que $(M_{\rho}^{gr})_{eq} \approx 0$, os demais termos adquirem grande importância na expressão da polarizabilidade e $\boldsymbol{\alpha}^A$ torna-se desprezível.

Nas condições de ressonância definidas pelas relações (4.7) e (4.8), a soma sobre estados eletrônicos nas expressões de $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^A$ à $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^D$ passa a ser dominada pelos termos que envolvem os estados eletrônicos Raman-ressonantes. Portanto, as expressões que definem os termos de A à D podem ser simplificadas eliminado-se os estados eletrônicos não ressonantes da soma sobre os índices e_r . Além disso, a parte que possui no denominador a energia de excitação E_{ex} com sinal positivo, por ser pequena em comparação com a outra, também pode ser desconsiderada em (4.20) – (4.23). A próxima restrição que deve ser imposta à $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$ para tornar seu cálculo computacionalmente factível, diz respeito aos estados vibracionais $|\psi_{e_r,v_r}^v\rangle$. Como o fechamento sobre os estados v_r não é mais possível devido ao denominador E_{e_r,v_r}^v , esta soma deve ser limitada a uma certa faixa de estados vibracionais, que deve ser escolhida de maneira a produzir a convergência desejada em $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$. No tratamento adotado aqui, as funções de onda vibracionais são representadas como um produto de funções do oscilador harmônico unidimensional,

$$|\psi_{e_r,v_r}^v\rangle = |v_1^{e_r}\rangle|v_2^{e_r}\rangle\cdots|v_k^{e_r}\rangle\cdots|v_N^{e_r}\rangle$$
(4.24)

e $v_k^{e_r}$ é o número quântico que define o estado do k-ésimo oscilador harmônico unidimensional $|v_k^{e_r}\rangle$ no estado eletrônico e_r . Dentro desta aproximação, os valores atribuídos para as N variáveis de estado $v_k^{e_r}$ são definidos fixando os valores de v_{\max} e n_{excit} , que determinam, respectivamente, o número de estados vibracionais excitados em cada $|v_k^{e_r}\rangle$ ($v_k^{e_r} = 0, 1, 2 \cdots v_{\max}$) e o número máximo de osciladores harmônicos que podem ser simultaneamente excitados ($n_{\text{excit}} = 0, 1, 2, \cdots N$). Por exemplo, se $n_{\text{excit}} = 3$ e $v_{\max} = 5$, até três números quânticos $v_k^{e_r}$

³Supondo que a série (4.14) seja rapidamente e monotonicamente convergente.

podem ser variados simultaneamente e os valores individuais de $v_k^{e_r}$ variam entre 0 e 5. O número de estados vibracionais que podem ser gerados a partir de um dado valor de v_{max} e n_{excit} é igual a:

$$V(v_{\max}, n_{\text{excit}}) = \sum_{i=0}^{n_{\text{excit}}} (v_{\max})^i \frac{N!}{(N-i)!i!}$$
(4.25)

e portanto cresce muito rapidamente. Numa molécula como benzeno, que possui trinta modos normais, o número de estados vibracionais pode chegar a $(v_{\max} + 1)^{30}$ se n_{excit} incluir todas as excitações possíveis! Felizmente, como será mostrado adiante, testes realizados mostram que, para a molécula que será tratada aqui, que possui 24 modos normais (transbutadieno), $n_{\text{excit}} = 3$ e $v_{\max} = 3$ (V = 57205 estados vibracionais intermediários) produzem uma convergência adequada em $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$.

As integrais de Franck-Condon $\langle \psi_{e_g,v_f}^v | \psi_{e_r,v_r}^v \rangle$ e $\langle \psi_{e_r,v_r}^v | \psi_{e_g,v_i}^v \rangle$, quando as funções de onda multidimensionais vibracionais são aproximadas a forma (4.24), podem ser calculadas usando as fórmulas de recorrência derivadas por Doktorov e outros em [93]. Adotando a notação de Doktorov para representar as funções vibracionais, ou seja,

$$|v_1^{e_s}v_2^{e_s}\cdots v_k^{e_s}\cdots v_N^{e_s}\rangle \equiv |v_1^{e_s}\rangle|v_2^{e_s}\rangle\cdots |v_k^{e_s}\rangle\cdots |v_N^{e_s}\rangle,$$

ou ainda

$$|\boldsymbol{v}^{e_s}\rangle \equiv |v_1^{e_s}\rangle|v_2^{e_s}\rangle\cdots|v_k^{e_s}\rangle\cdots|v_N^{e_s}\rangle,$$

as relações de recorrência para as integrais de Franck-Condon assumem a forma mostrada a seguir:

$$\langle \boldsymbol{v}^{e_s} | \boldsymbol{v}^{e_t}_1 \cdots (\boldsymbol{v}^{e_t}_k + 1) \cdots \boldsymbol{v}^{e_t}_N \rangle = 2 \sum_{l=1}^N (\boldsymbol{R})_{kl} \left(\frac{\boldsymbol{v}^{e_s}_l}{\boldsymbol{v}^{e_t}_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \boldsymbol{v}^{e_s}_1 \cdots (\boldsymbol{v}^{e_s}_l - 1) \cdots \boldsymbol{v}^{e_s}_N | \boldsymbol{v}^{e_t} \rangle$$

$$+ \sum_{l=1}^N (2\boldsymbol{V} - \boldsymbol{1})_{kl} \left(\frac{\boldsymbol{v}^{e_t}_l}{\boldsymbol{v}^{e_t}_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \boldsymbol{v}^{e_s} | \boldsymbol{v}^{e_t}_1 \cdots (\boldsymbol{v}^{e_t}_l - 1) \cdots \boldsymbol{v}^{e_t}_N \rangle$$

$$- \left(\frac{2}{\boldsymbol{v}^{e_t}_k + 1} \right)^{\frac{1}{2}} (\boldsymbol{R}\boldsymbol{\delta})_k \langle \boldsymbol{v}^{e_s} | \boldsymbol{v}^{e_t} \rangle$$

$$(4.26)$$

е

$$\langle v_1^{e_s} \cdots (v_k^{e_s} + 1) \cdots v_N^{e_s} | \boldsymbol{v}^{e_t} \rangle = 2 \sum_{l=1}^N (\boldsymbol{R})_{kl} \left(\frac{v_l^{e_t}}{v_k^{e_s} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle \boldsymbol{v}^{e_s} | v_1^{e_t} \cdots (v_l^{e_t} - 1) \cdots v_N^{e_t} \rangle + \sum_{l=1}^N (2\boldsymbol{P} - 1)_{kl} \left(\frac{v_l^{e_s}}{v_k^{e_s} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \langle v_1^{e_s} \cdots (v_l^{e_s} - 1) \cdots v_N^{e_s} | \boldsymbol{v}^{e_t} \rangle + \left(\frac{2}{v_k^{e_s} + 1} \right)^{\frac{1}{2}} ((1 - \boldsymbol{P})\boldsymbol{\delta})_k \langle \boldsymbol{v}^{e_s} | \boldsymbol{v}^{e_t} \rangle,$$

$$(4.27)$$

permitindo que qualquer integral de Franck-Condon seja obtida a partir de $\langle \mathbf{0}^{e_s} | \mathbf{0}^{e_t} \rangle$, que é a integral envolvendo as funções de onda vibracionais $|\psi_{e_s,v_s}^v\rangle \in |\psi_{e_t,v_t}^v\rangle$ no estado vibracional fundamental. Os valores possíveis para as variáveis $e_s \in e_t$, que definem o estado eletrônico ao qual $|\psi_{e_s,v_s}^v\rangle \in |\psi_{e_t,v_t}^v\rangle$ pertencem, são $e_s = e_g$, quando $e_t = e_r$ e $e_s = e_r$, quando $e_t = e_g$, já que as integrais de Franck-Condon que devem ser calculadas são $\langle \psi_{e_g,v_f}^v | \psi_{e_r,v_r}^v\rangle \in \langle \psi_{e_r,v_r}^v | \psi_{e_g,v_i}^v\rangle$, respectivamente.

Uma vez que as coordenadas normais de estados eletrônicos distintos são diferentes, pois estas coordenadas dependem do campo de força harmônico e da geometria de equilíbrio, que, por sua vez, são dependentes da função de onda eletrônica do estado eletrônico em questão, para utilizar as relações de Doktorov, deve-se estabelecer uma relação entre as coordenadas normais de $|\psi_{e_s,v_s}^v\rangle$ e $|\psi_{e_t,v_t}^v\rangle$ para então poder efetuar a integração sobre Q^{e_s} , por exemplo, supondo que estas coordenadas normais tenham sido escolhidas para expressar estas funções de onda vibracionais. Esta relação entre Q^{e_s} e Q^{e_t} é conhecida como transformação de Duschinsky [93], onde:

$$\boldsymbol{Q}^{e_s} = \boldsymbol{S} \boldsymbol{Q}^{e_t} + \boldsymbol{d}^{e_s} \tag{4.28}$$

A matriz $\mathbf{S} = \widetilde{\mathbf{L}^{e_s}} \mathbf{L}^{e_t}$ é a matriz de rotação de Duschinsky, definida em termos das matrizes $\widetilde{\mathbf{L}^{e_s}}$ (tranposta de \mathbf{L}^{e_s}) e \mathbf{L}^{e_t} (dimensão $(N+6) \times N$, no caso de uma molécula não linear) que transformam as coordenadas cartesianas \mathbf{X} em coordenadas normais, ou seja, $\mathbf{X}^{e_s} = \mathbf{L}^{e_s} \mathbf{Q}^{e_s}$. O vetor $\mathbf{d}^{e_s} = \widetilde{\mathbf{L}^{e_s}} \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \Delta_{\mathbf{X}}$ expressa a diferença entre as geometrias de equilíbrio dos estados eletrônicos e_s e e_t em termos das coordenadas normais do estado e_s , com \mathbf{M} sendo uma matriz diagonal onde a massa de cada átomo aparece três vezes consecutivas, e $\Delta_{\mathbf{X}} = \mathbf{X}^{e_t} - \mathbf{X}^{e_s}$, onde \mathbf{X}^{e_s} e \mathbf{X}^{e_t} são os vetores das coordenadas cartesianas nucleares dos estados eletrônicos e_s e e_t . Conhecendo a matriz \mathbf{S} e o vetor \mathbf{d}^{e_s} , é possível calcular a integral $\langle \mathbf{0}^{e_s} | \mathbf{0}^{e_t} \rangle$, conforme

é mostrado a seguir:

$$\langle \mathbf{0}^{e_s} | \mathbf{0}^{e_t} \rangle = 2^{N/2} \left[\prod_{l=1}^N \left(\frac{\omega_l^{e_s}}{\omega_l^{e_t}} \right)^{\frac{1}{4}} \right] (\det \mathbf{V})^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \boldsymbol{\delta} (\mathbf{1} - \mathbf{P}) \boldsymbol{\delta} \right]$$
(4.29)

 $\operatorname{com} \omega_l^{e_s} \in \omega_l^{e_t}$ sendo as frequências harmônicas do *l*-ésimo modo normal dos estados eletrônicos $e_s \in e_t \in \mathbf{1}$ a matriz identidade de dimensão $N \times N$. As matrizes \mathbf{R} , $\mathbf{P} \in \mathbf{V}$, de dimensão $N \times N$, e o vetor de deslocamento $\boldsymbol{\delta}$ (dimensão N), que aparecem em (4.26), (4.27) e/ou (4.29), são definidos como segue:

$$V = (1 + \tilde{J}J)^{-1}$$
 (4.30)

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{J}\boldsymbol{V}\widetilde{\boldsymbol{J}} \tag{4.31}$$

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{V} \widetilde{\boldsymbol{J}} \tag{4.32}$$

$$\boldsymbol{\delta} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\lambda}_{\boldsymbol{\omega}^{es}} \boldsymbol{d}^{e_s}$$
(4.33)

е

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{\lambda}_{\boldsymbol{\omega}^{e_s}} \boldsymbol{S}(\boldsymbol{\lambda}_{\boldsymbol{\omega}^{e_t}})^{-1}$$
(4.34)

$$\boldsymbol{\lambda}_{\boldsymbol{\omega}^{e_{t}}} = \begin{bmatrix} \sqrt{\omega_{1}^{e_{t}}} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \sqrt{\omega_{2}^{e_{t}}} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \sqrt{\omega_{N}^{e_{t}}} \end{bmatrix}$$
(4.35)

As integrais de Herzberg-Teller podem ser expressas em termos de integrais de Franck-Condon utilizando a relação de recorrência dos polinômios de Hermite [61]:

$$2zH_{v_k^{e_s}}(z) = H_{v_k^{e_s}+1}(z) + 2v_k^{e_s}H_{v_k^{e_s}-1}(z)$$
(4.36)

sendo $z = Q_k^{e_s} \sqrt{4\pi^2 \omega_k^{e_s}/h}$ e *h* a constante de Planck. Para tanto, considere a solução da equação do oscilador harmônico unidimensional:

$$|v_k^{e_s}\rangle = N_{v_k^{e_s}} e^{-\frac{z^2}{2}} H_{v_k^{e_s}}(z)$$
(4.37)

sendo $N_{v_k^{e_s}}$ uma constante de normalização

$$N_{v_k^{e_s}} = \left[\left(\frac{4\pi\omega_k^{e_s}}{h} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^{v_k^{e_s}} v_k^{e_s}!} \right]^{\frac{1}{2}}$$
(4.38)

Multiplicando (4.36) por $N_{v_k^{e_s}}e^{-\frac{z^2}{2}}$ e fazendo algumas manipulações algébricas chega-se a seguinte relação entre as funções de onda do oscilador harmônico:

$$Q_k^{e_s}|v_k^{e_s}\rangle = \left(\frac{h}{8\pi^2\omega_k^{e_s}}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{v_k^{e_s}+1}|v_k^{e_s}+1\rangle + \sqrt{v_k^{e_s}}|v_k^{e_s}-1\rangle\right]$$
(4.39)

Quando esta relação é substituída nas integrais de Herzberg-Teller obtêm-se as expressões mostradas abaixo [94]:

$$\langle \psi_{e_g,v_f}^v | Q_k^{e_g} | \psi_{e_r,v_r}^v \rangle = \left(\frac{h}{8\pi^2 \omega_k^{e_g}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{v_k^{e_g}} \langle v_1^{e_g} \cdots (v_k^{e_g} - 1) \cdots v_N^{e_g} | \boldsymbol{v}^{e_r} \rangle + \sqrt{v_k^{e_g} + 1} \langle v_1^{e_g} \cdots (v_k^{e_g} + 1) \cdots v_N^{e_g} | \boldsymbol{v}^{e_r} \rangle \right]$$

$$(4.40)$$

е

$$\langle \psi_{e_r,v_r}^v | Q_k^{e_g} | \psi_{e_g,v_i}^v \rangle = \left(\frac{\hbar}{8\pi^2 \omega_k^{e_g}} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\sqrt{v_k^{e_g}} \langle \boldsymbol{v}^{e_r} | v_1^{e_g} \cdots (v_k^{e_g} - 1) \cdots v_N^{e_g} \rangle + \sqrt{v_k^{e_g} + 1} \langle \boldsymbol{v}^{e_r} | v_1^{e_g} \cdots (v_k^{e_g} + 1) \cdots v_N^{e_g} \rangle \right]$$

$$(4.41)$$

que podem ser computadas com o uso das relações de Doktorov (4.26) e (4.27).

4.3 Largura de Linha Finita

Na situação ressonante, a aproximação do tempo de vida infinito (ou largura de linha zero) do estado eletrônico Raman-ressonante costuma ser abandonanda, pois o fator de alargamento homogêneo do estado ressonante $\Gamma_{e_r}^e$ não é desprezível quando comparado ao denominador envolvendo as energias vibracionais, $E_{e_r,v_r}^v - E_{e_g,v_i}^v$. Quando $\Gamma_{e_r}^e \neq 0$, a expressão (4.19) deve ser re-escrita separando as partes real e imaginária da polarizabilidade, pois cada uma descreve um fenômeno físico diferente. A porção real está relacionada aos processos de espalhamento de luz Rayleigh e Raman enquanto a porção imaginária descreve o processo de absorção de um fóton com energia E_{ex} , este último resultado sendo conhecido como teorema óptico [73, 95]. Antes de efetuar esta separação no momento de transição Raman, vamos introduzir em (4.19) as restrições nas somas sobre os índices e_r e v_r e também eliminar o termo que envolve $E_{ex} \in \Gamma_{e_r}^e$ com sinais positivos em (4.19). Fazendo isso, a equação (4.20) assume a forma mostrada a seguir:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A} = \sum_{\{e_{r}\}} (M_{\rho}^{gr})_{eq} (M_{\sigma}^{rg})_{eq} \sum_{\{v_{r}\}} \left(\frac{\langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle}{E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} - i\Gamma_{e_{r}}^{e}} \right)$$
(4.42)

As chaves "{" e "}" foram introduzidas nas somas sobre e_r e v_r para ressaltar que estas agora incluem apenas um número finito de termos. Expressões análogas são obtidas para os demais termos (*B* à *D*) quando estas restrições são impostas as equações de (4.21) à (4.23). Para obter uma separação do tipo:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A} = \operatorname{Re}\left[(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A}\right] + i\operatorname{Im}\left[(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A}\right]$$
(4.43)

da equação (4.42), basta multiplicar a mesma pelo complexo conjugado do denominador de energia:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A} \times \frac{(E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}^{e})}{(E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex} + i\Gamma_{e_{r}}^{e})}$$
(4.44)

resultando em

$$\operatorname{Re}\left[(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A}\right] = \sum_{\{e_{r}\}} (M_{\rho}^{gr})_{eq} (M_{\sigma}^{rg})_{eq} \sum_{\{v_{r}\}} \left(\frac{\langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle}{(E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex})^{2} + \Gamma_{e_{r}}^{e}}\right) \times \left(E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex}\right)$$
(4.45)

$$\operatorname{Im}\left[(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}^{A}\right] = \Gamma_{e_{r}}^{e} \sum_{\{e_{r}\}} (M_{\rho}^{gr})_{eq} (M_{\sigma}^{rg})_{eq} \sum_{\{v_{r}\}} \left(\frac{\langle \psi_{e_{g},v_{f}}^{v} | \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} \rangle \langle \psi_{e_{r},v_{r}}^{v} | \psi_{e_{g},v_{i}}^{v} \rangle}{(E_{e_{r}}^{e} + E_{e_{r},v_{r}}^{v} - E_{e_{g}}^{e} - E_{e_{g},v_{i}}^{v} - E_{ex})^{2} + \Gamma_{e_{r}}^{e}}^{2} \right)$$

$$(4.46)$$

Na próxima seção, a relação entre Re $[(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}]$ e as intensidades do espalhamento Raman é estabelecida, na forma de uma seção de choque vibracional diferencial, nas mesmas condições de iluminação e observação em que os valores experimentais considerados neste capítulo foram obtidos.

4.4 Seções de Choque Raman

As seções de choque diferenciais do espalhamento Raman Stokes tratadas aqui são do mesmo tipo daquelas do capítulo 3, onde a geometria de observação é de 90°, a polarização do feixe incidente é linear e ortogonal ao plano que contém as direções de incidência e de observação da luz e a radiação espalhada é medida sem o uso de polarizadores. Nestas condições, a seção de choque molecular da transição vibracional $f \leftarrow i$, na temperatura T, de um sistema composto por moléculas não-interagentes livres para girar em qualquer direção, é dada por [55]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{fi} = (2\pi)^4 (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_{fi})^4 B(\boldsymbol{v}^{e_g}, T) \left[\frac{45(\bar{\alpha}_{fi})^2 + 7(\gamma_{fi})^2}{45}\right]$$
(4.47)

Os números de onda da excitação Raman e da transição vibracional são representados pelos símbolos $\tilde{\nu}_{ex}$ e $\tilde{\nu}_{fi}$, onde:

$$\tilde{\nu}_{ex} = E_{ex}/hc \tag{4.48}$$

$$\tilde{\nu}_{fi} = \frac{1}{hc} \sum_{k} \left[E(u_k^{e_g}) - E(v_k^{e_g}) \right]$$
(4.49)

com $u_k^{e_g}$ e $v_k^{e_g}$ denotando os números quânticos vibracionais final e inicial, respectivamente, do k-ésimo modo normal e c é a velocidade da luz no vácuo. A fração de moléculas no estado inicial *i* é expressa pela função:

$$B(\boldsymbol{v}^{e_g}, T) = \frac{\prod_k \exp\left(-E(v_k^{e_g})/k_B T\right)}{\prod_k q_v(\omega_k^{e_g}, T)}$$
(4.50)

sendo $q_v(\omega_k^{e_g}, T)$ a função de partição vibracional do oscilador harmônico unidimensional do k-ésimo modo normal de vibração do estado eletrônico fundamental e $E(v_k^{e_g})$ é a energia deste oscilador no estado $v_k^{e_g}$, ou seja:

$$q_v(\omega_k^{e_g}, T) = \frac{\exp\left(-h\omega_k^{e_g}/2k_BT\right)}{1 - \exp\left(-h\omega_k^{e_g}/k_BT\right)}$$
(4.51)

$$E(v_k^{e_g}) = h\omega_k^{e_g}\left(v_k^{e_g} + \frac{1}{2}\right)$$

$$(4.52)$$

e k_B é a constante de Boltzmann. Os invariantes rotacionais da polarizabilidade estão relacionados com as respectivas componentes $(\alpha_{\rho\sigma})_{fi}$ da maneira mostrada a seguir:

$$\bar{\alpha}_{fi} = \frac{1}{3} \sum_{\rho} \operatorname{Re}\left[(\alpha_{\rho\rho})_{fi} \right]$$
(4.53)

$$(\gamma_{fi})^2 = \frac{1}{4} \sum_{\rho} \sum_{\sigma \neq \rho} \left\{ \operatorname{Re}\left[(\alpha_{\rho\rho})_{fi} \right] - \operatorname{Re}\left[(\alpha_{\sigma\sigma})_{fi} \right] \right\}^2 + 6 \left\{ \operatorname{Re}\left[(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} \right] \right\}^2$$
(4.54)

em que $\bar{\alpha}_{fi}$ é a média e γ_{fi} a anisotropia do tensor Re $[\alpha_{fi}]$, definido pela equação (4.19) sujeita as restrições mencionadas na seção anterior. As transições vibracionais tratadas neste capítulo são do tipo fundamental onde $u_k^{eg} = v_k^{eg} + 1$ quando todos os demais $u_l^{eg} = v_l^{eg}$ e $l \neq k$. O efeito da temperatura sobre as seções de choque Raman é introduzido segundo a metodologia descrita no apêndice D. Na seção seguinte são dadas as informações relativas à implementação computacional das equações necessárias ao cálculo das intensidades Raman ressonantes.

4.5 Implementação e Detalhes Computacionais

Com base nas equações apresentadas nas seções anteriores, é possível estudar as intensidades Raman vibracionais nas vizinhanças de uma transição eletrônica se as geometrias e os campos de força harmônicos puderem ser determinados para os estados eletrônicos fundamental e ressonantes, além dos momentos de transição eletrônicos envolvendo estes estados eletrônicos. Para computar a seção de choque (4.47) e a demais propriedades que são seus prérequisitos, um módulo adicional foi desenvolvido e incorporado ao programa PLACZEK [25,26]. Esta nova subrotina foi escrita em linguagem Fortran 77, com excessão da função para o cálculo das integrais de Franck-Condon, que está escrita em linguagem Fortran 95 para permitir que estas integrais sejam calculadas recursivamente, evitando que as mesmas tenham que ser armazenadas no disco rígido, tarefa esta que tornaria seu cálculo mais demorado [94]. Diferentemente da maioria das propriedades que podem ser calculadas pelos programas de estrutura eletrônica existentes, onde o procedimento para obtenção destas propriedades está totalmente automatizado, as intensidades Raman deste capítulo requerem a execução de uma série de etapas isoladas que exigem bastante atenção e interferência do usuário do programa para assegurar que os parâmetros de entrada do programa estejam corretos. Muita atenção deve ser dispensada, por exemplo, na análise de coordenadas normais, onde as coordenadas nucleares devem ser referenciadas ao sistema de eixos de Eckart para que a transformação de Duschinsky seja válida [96], ou mesmo com relação aos autovetores dos modos normais de estados eletrônicos diferentes, que devem ser comparados para avaliar se não houve troca

na ordem das coordenadas normais, um problema que é latente em sistemas que possuem vibrações degeneradas, como foi observado em testes realizados com a molécula de amônia. Além disso, como os momentos de transição eletrônica são obtidos separadamente do cálculo de otimização de geometria e análise de coordenadas normais do estado eletrônico excitado, bastante cuidado deve ser tomado para atribuir um dado momento de transição e suas derivadas ao estado excitado cuja geometria foi otimizada e as constantes de força calculadas. Estes momentos de transição referem-se a um processo de excitação vertical, enquanto a geometria e o campo de força molecular do estado excitado são adiabáticos e portanto critérios de energia não podem ser usados para relacionar os cálculos verticais com os adiabáticos. Critérios de simetria espacial são utilizados para classificar os estados excitados e estabelecer a relação entre os estados excitados verticais e adiabáticos. No processo de diferenciação numérica dos momentos de transição, onde as derivadas de primeira ordem com respeito às coordenadas normais é estimada com o uso da equação (3.18), observou-se com uma certa frequência uma mudança no sinal da função de onda do estado fundamental quando a geometria de equilíbrio era deformada para obter os pontos usados em (3.18). Para evitar este tipo de erro nas derivadas do momento de transição, o programa PLACZEK avalia os sinais do momento de transição na geometria de equilíbrio e toma estes sinais como referência para os momentos de transição das geometrias fora do equilíbrio.

Os cálculos de otimização de geometria e das constantes de força harmônicas analíticas nos estados eletrônicos fundamental e excitados foram executados ao nível CASSCF utilizando o programa de estrutura eletrônica *ab initio* DALTON [8]. As energias de excitação eletrônica vertical e os momentos de transição eletrônica foram computados através das funções de resposta linear CCSD. As de funções de base Sadlej-pVTZ [12] foram usadas nestes cálculos.

A molécula adotada para este estudo é o trans-butadieno e as principais razões para sua escolha são a existência de valores experimentais em meio gasoso das intensidades Raman ressonantes medidas em diversas frequências de excitação [97] e também o número relativamente reduzido de átomos (dez), tornando factível o cálculo das integrais de Franck-Condon e de Herzberg-Teller, cuja quantidade cresce geometricamente com o número de modos normais. O espaço ativo dos cálculos CASSCF é similar ao empregado por Roos em [98] no estudo das transições $\pi - \pi * e \pi - \sigma *$ do espectro eletrônico desta molécula, onde até quatro elétrons são excitados e doze orbitais $(2a_g 2b_u 4a_u 4b_g)$ são usados no espaço ativo. Os demais orbitais ocupados são mantidos inativos.

4.6 Resultados e Discussão

O trans-butadieno é uma molécula de simetria C_{2h} com vinte e quatro modos normais de vibração, sendo dezoito no plano molecular, $9a_g e 9b_u$, e sete fora do plano, $4a_u e 3b_g$. Por razões de simetria, somente doze modos possuem transições fundamentais ativas no Raman $(9a_g e 3b_g)$. O espectro Raman ressonante desta molécula foi medido nos arredores da transição eletrônica fortemente permitida por dipolo elétrico $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$, observada em 216 nm [97]. Este espectro foi obtido em condições pré-ressonantes, $\lambda_{ex} = 223$, 220 e 218 nm, rigorosamente ressonante, $\lambda_{ex} = 216$ nm, e em ressonância discreta, $\lambda_{ex} = 215$ e 214 nm. Os valores absolutos das intensidades Raman foram reportados no comprimento de onda de excitação de 215 nm enquanto nos demais λ_{ex} apenas valores relativos de intensidades são relatados. O fator de alargamento de banda homogêneo $\Gamma_{e_r}^e$ (meia-largura à meia-altura) da transição $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$ é igual a 500 cm⁻¹ e foi obtido através de medidas de absorção em fase gasosa [97]. Este é o valor que foi utilizado nos cálculos das intensidades Raman. Os demais parâmetros são todos obtidos através de cálculos *ab initio* CASSCF e CCSD, conforme detalhado na seção anterior.

No estudo do efeito Raman ressonante o primeiro aspecto que deve ser investigado é o espectro eletrônico do sistema. Conhecendo-se as energias das transições eletrônicas e suas respectivas intensidades é possível determinar quais energias de excitação podem ser usadas para se obter um espectro Raman ressonante. As energias de excitação vertical do transbutadieno, calculadas em diversos níveis de teoria, são listadas na Tabela 4.1 juntamente com os valores experimentais disponíveis. A comparação com os dados experimentais, feita através do erro RMS, mostra que as energias do espectro eletrônico são melhores descritas nos níveis CCSD/Sadlej-pVTZ e CCSD/Sadlej-pVTZ com orbitais de Rydberg, onde os erros são respectivamente 0,31 e 0,24 eV. A análise em maior detalhe dos valores nesta tabela também mostra que o ganho em exatidão com o uso das funções de Rydberg vem através da melhor descrição dos estados de maior energia, principalmente do $2^1 B_u$. Como este estado não foi incluído nos cálculos das intensidades Raman do trans-butadieno, as energias de excitação e os momentos de transição eletrônicos foram então obtidos ao nível CCSD/Sadlej-pVTZ para poupar tempo e recursos computacionais. Além do estado eletrônico ressonante Raman 1^1B_u , em alguns dos resultados que serão discutidos mais adiante, outros estados excitados com energias próximas à do estado 1^1B_u também foram incluídos nas expressões da polarizabilidade (4.20) à (4.23). Portando, existem dois regimes de cálculo que foram escolhidos para determinar as seções de choque do trans-butadieno: O primeiro deles é referenciado como A nas tabelas deste capítulo e significa que somente o estado 1^1B_u é usado na cálculo das intensidades Raman e no outro, denominado ABCD, os estados $2^{1}A_{q}$, $1^{1}A_{u}$, $1^{1}B_{u}$ e

 1^1B_g também são incluídos na soma sobre estados da polarizabilidade. Quando estes quatro estados estão envolvidos na expressão da polarizabilidade, os termos $\boldsymbol{\alpha}^B$, $\boldsymbol{\alpha}^C$ e $\boldsymbol{\alpha}^D$, que descrevem o acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller, são então utilizados no cálculo das polarizabilidades pois através deles (em particular do termo $\boldsymbol{\alpha}^D$) as transições eletricamente proibidas dos estados 2^1A_g e 1^1B_g podem contribuir para o espalhamento Raman.

7 0	3		()					
	2^1A_g	3^1A_g	1^1B_g	2^1B_g	1^1A_u	2^1A_u	1^1B_u	2^1B_u	RMS^{a}
CAS(4,12)/Sadlej-pVTZ	$6,\!98$	$7,\!91$	$6,\!69$	8,00	$7,\!10$	$7,\!23$	6,63	$7,\!91$	$0,\!62$
$\mathrm{CCSD}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$6,\!99$	$7,\!98$	6,29	$7,\!51$	$6,\!59$	$6,\!75$	6,31	$7,\!67$	0,31
$\mathrm{CCSD}/\mathrm{aug} ext{-cc-pVTZ}$	$7,\!05$	8,00	$6,\!38$	$7,\!57$	$6,\!68$	$6,\!84$	$6,\!30$	7,74	$0,\!34$
$\mathrm{CCSD}/\mathrm{ANO}^{b}$	$7,\!19$	8,21	$6,\!42$	$7,\!69$	6,71	$6,\!88$	$6,\!33$	8,13	$0,\!50$
$\mathrm{CCSD}/(\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ} ext{-}\mathrm{Ryd})^c$	$6,\!98$	$7,\!87$	6,27	$7,\!43$	$6,\!57$	$6,\!73$	6,31	$7,\!45$	$0,\!24$
Experimental [98]			6,27	$7,\!28$	$6,\!66$	$6,\!80$	5,92	$7,\!07$	
Experimental [97]							5,73		

Tabela 4.1: Energias de excitação vertical (em eV) da molécula de trans-butadieno.

^aErro RMS tomando como referências os valores experimentais da referência [98].

^bHidrogênio: $(8s4p) \rightarrow [3s2p]$, Carbono: $(14s9p4d) \rightarrow [5s3p2d]$. As funções de base primitivas são aquelas reportadas por B. O. Roos em [99].

^cAdição das funções gaussianas primitivas (11s11p11d) para representar os orbitais de Rydberg. Estas funções foram geradas segundo os critérios de Kaufmann *et al.* em [100].

Para computar a parte vibracional da polarizabilidade, os parâmetros de entrada necessários são a geometria de equilíbrio e o campo de força molecular dos estados eletrônicos fundamental e excitados. Estas propriedades foram obtidas ao nível CAS(4,12)/Sadlej-pVTZutilizando métodos de otimização de geometria de segunda ordem baseados em gradientes e Hessianas analíticos. A partir destas propriedades as integrais de Franck-Condon e de Herzberg-Teller foram calculadas para um certo conjunto de estados vibracionais intermediários que, conforme explicado anteriormente, são gerados definindo-se valores para $v_{\rm max}$ e n_{excit} . O critério de escolha destes valores foi o melhor compromisso entre o número de estados vibracionais gerados e a convergência observada nas seções de choque. Dentro do intervalo [1-5], o número de configurações vibracionais e as respectivas seções de choque do modo Raman mais intenso do trans-butadieno (ν_4 , estiramento C=C) foram calculadas e reunidas nas Tabelas 4.2 e 4.3. Como pode ser observado na Tabela 4.2, o número de estados vibracionais cresce muito rapidamente com o aumento no número de osciladores harmônicos que são simultaneamente excitados (n_{excit}) . Uma vez que as integrais vibracionais são obtidas por fórmulas de recorrência, o limite prático para o número de estados intermediários usados no cálculo da polarizabilidade é de apenas algumas dezenas de milhares. Por exemplo, quando $v_{\rm max} = 3$ e $n_{\rm excit} = 3$, o número de configurações geradas é 57205 mas, devido a recursividade das fórmulas de integrais, a rotina que as calcula é chamada mais de oitenta milhões de vezes! Esta é certamente a principal limitação da metodologia adotada para o

estudo do efeito Raman ressonante. Felizmente, com um número de configurações desta ordem já se observa uma boa convergência nas seções de choque Raman. Os valores dispostos na Tabela 4.3 sugerem que a seção de choque do modo ν_4 converge para algo em torno de $278 \times 10^{-32} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$. Portanto, a maioria dos resultados que serão discutidos adiante foram obtidos com o par $v_{\text{max}} = 3$ e $n_{\text{excit}} = 3$, pois ele representa o melhor compromisso entre o número de estados intermediários, o tempo de processamento computacional e a convergência nas seções de choque.

	* 1112	ix - ···excit	= 4·(-·=-) P·		
	$n_{\rm excit} = 1$	$n_{\text{excit}} = 2$	$n_{\text{excit}} = 3$	$n_{\text{excit}} = 4$	$n_{\text{excit}} = 5$
$v_{\rm max} = 1$	25	301	2325	12951	55455
$v_{\rm max} = 2$	49	1153	17345	187361	1547489
$v_{\rm max} = 3$	73	2557	57205	917911	
$v_{\rm max} = 4$	97	4513	134049	2854305	
$v_{\rm max} = 5$	121	7021			

Tabela 4.2: Número de estados vibracionais intermediários gerados em função dos valores das variáveis v_{max} e n_{excit} da Eq.(4.25) para a molécula de trans-butadieno.

Tabela 4.3: Convergência na seção de choque Raman do modo ν_4 do trans-butadieno em função dos valores de v_{max} e n_{excit} da Eq.(4.25).

	$n_{\rm excit} = 1$	$n_{\rm excit} = 2$	$n_{\text{excit}} = 3$	$n_{\rm excit} = 4$	$n_{\rm excit} = 5$
$v_{\rm max} = 1$	$265,\! 6$	292,2	$279,\!5$	279,7	279,7
$v_{\rm max} = 2$	$314,\!9$	$291,\!3$	$278,\!4$	$277,\!5$	277,4
$v_{\rm max} = 3$	$313,\!9$	291,1	$277,\!5$	$276,\!5$	
$v_{\rm max} = 4$	$316,\! 3$	291,7	$278,\! 0$	$277,\! 0$	
$v_{\rm max} = 5$	$316,\!3$	291,7			

Condições de cálculo: $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^A$; $e_r = 1^1 B_u$; $\Gamma_{e_r}^e = 500 \text{ cm}^{-1}$; T = 0 K. Seções de choque em $10^{-32} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$ e $\lambda_{ex} = 203 \text{ nm}$.

Dentre as muitas aproximações utilizadas nos estudos teóricos do efeito Raman ressonante, as consequências das principais aproximações sobre as intensidades Raman ressonantes da molécula de trans-butadieno serão agora quantificadas e analisadas. Dois comprimentos de onda de excitação Raman foram selecionados para esta finalidade, um deles com energia inferior a energia da transição $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$ ($\lambda_{ex} = 203$ nm), para representar a condição de pré-ressonância, e o outro ($\lambda_{ex} = 195$ nm), com energia ligeiramente superior a energia desta transição, para representar a situação de ressonância discreta. Observe que estas energias foram selecionadas tomando como referência os valores CCSD/Sadlej-pVTZ do comprimento de onda da transição para o estado 1^1B_u , que é prevista em 196 nm. **Estes valores de** λ_{ex} **foram escolhidos para reproduzir a mesma separação energética entre a energia da excitação Raman e a energia da transição eletrônica para estado** 1^1B_u . Manter a mesma diferença energética entre os valores calculados e os medidos é muito importante porque ela aparece na expressão da polarizabilidade como um denominador muito pequeno de energia $(E_{e_r}^e - E_{e_q}^e - E_{e_x})$ que tem um papel crucial no cálculo desta propriedade.

A primeira aproximação a ser avaliada é a influência do parâmetro fenomenológico de alargamento homogêneo de banda $\Gamma_{e_r}^e$ sobre as seções de choque Raman ressonantes. Para tal propósito, as seções de choque do trans-butadieno foram computadas desprezando-se este fator ($\Gamma_{e_r}^e = 0$) e com $\Gamma_{e_r}^e = 500 \text{ cm}^{-1}$ (veja Tabela 4.4) que é o valor experimental reclamado por Phillips e outros em [97]. Tomando como referência as seções de choque com $\Gamma_{e_r}^e = 500$ cm⁻¹, que refletem a condição experimental, observa-se que na pré-ressonância a seção de choque do modo Raman mais intenso é superestimada em 21% quando a largura de linha é negligencida. Observe também que esta diferença é aumentada em várias ordens de grandeza quando as seções de choque são obtidas em ressonância discreta, de onde concluí-se que o conhecimento do tempo de vida do estado eletrônico Raman ressonante é imprescindível quando se deseja calcular as intensidades em regiões muito próximas a uma ressonância eletrônica. Portanto, qualquer modelo que vise descrever as intensidades Raman nestas condições não pode prescindir do fator de alargamento $\Gamma_{e_r}^e$. Infelizmente, por ser um parâmetro fenomenológico, esta grandeza só pode ser estimada experimentalmente.

Tabela 4.4: Seções de choque Raman pré-ressonantes ($\lambda_{ex} = 203 \text{ nm}$) e em ressonância discreta ($\lambda_{ex} = 195 \text{ nm}$) computadas com o parâmentro de alargamento homogêneo $\Gamma^e_{e_r} = 0$ e $\Gamma^e_{e_r} = 500 \text{ cm}^{-1}$.

		$\lambda_{ex} =$	203 nm	λ_{ex} =	= 195 nm
Modo	$\widetilde{ u_k}/\mathrm{cm}^{-1}$	$\Gamma^e_{e_r} = 0$	$\Gamma^e_{e_r} = 500$	$\Gamma^e_{e_r} = 0$	$\Gamma^e_{e_r} = 500$
$\nu_1(a_g)$	3087	0	0	13	0
$\nu_2(a_g)$	3003	1	1	2545	0
$\nu_3(a_g)$	2992	2	2	3196	0
$\nu_4(a_g)$	1643	336	277	947439	91
$\nu_5(a_g)$	1440	27	23	68427	2
$\nu_6(a_g)$	1283	46	37	212994	169
$\nu_7(a_g)$	1203	91	75	278617	53
$\nu_8(a_g)$	884	50	41	143801	21
$\nu_9(a_g)$	510	7	6	39761	64

Condições de cálculo: $\boldsymbol{\alpha} = \overline{\boldsymbol{\alpha}^A}$; $e_r = 1^1 B_u$; T = 0 K; $v_{\text{max}} = 3$ e $n_{\text{excit}} = 3$. Seções de choque em 10^{-32} m²sr⁻¹.

O segundo aspecto investigado foi a consequência do uso da aproximação IMDHO (Independent Mode, Displaced Harmonic Oscillator) sobre as intensidades Raman ressonantes. Os valores das seções de choque computadas com e sem o uso desta aproximação são mostrados na Tabela 4.5. Nas colunas identificadas com o rótulo IMDHO, a única diferença entre o estado excitado Raman ressonante $1^{1}B_{u}$ e o estado eletrônico fundamental é a posição da energia mínima, ou seja, o campo de força molecular do estado 1^1B_u é idêntico ao do estado fundamental. Por outro lado, nas colunas identificadas por DSCK, além das alterações nas geometrias de equilíbrio, as matrizes Hessianas são as respectivas de cada estado eletrônico e as diferenças entre as frequências vibracionais e entre os modos normais destes dois estados eletrônicos é denominado aqui como "efeito Duschinsky" ⁴. Conforme ilustram os resultados da Tabela 4.5, o uso do modelo IMDHO provoca alterações significativas nas intensidades Raman do trans-butadieno, principalmente em regiões muito próximas da absorção eletrônica, onde as seções de choque são superestimadas em várias ordens de grandeza. Consequentemente, esta aproximação deve ser abandonada no tratamento do efeito Raman em regiões ressonantes, em especial se os valores absolutos das seções de choque forem objetivo do estudo.

Tabela 4.5:	Seções de choque	Raman	computadas	sem ·	o efeito d	e Duschinsky	(colunas	IMDHO
	e com este efeito	(colunas $)$	DSCK).					

		$\lambda_{ex} = 2$	03 nm	$\lambda_{ex}=1$	95 nm
Modo	$\tilde{ u_k}/\mathrm{cm}^{-1}$	IMDHO	DSCK	IMDHO	DSCK
$\nu_1(a_g)$	3087	0	0	0	0
$\nu_2(a_g)$	3003	3	1	50	0
$\nu_3(a_g)$	2992	3	2	51	0
$\nu_4(a_g)$	1643	596	277	24001	91
$\nu_5(a_g)$	1440	31	23	1571	2
$\nu_6(a_g)$	1283	120	37	7876	169
$\nu_7(a_g)$	1203	105	75	7756	53
$\nu_8(a_g)$	884	28	41	3665	21
$\nu_9(a_g)$	510	4	6	861	64

Condições de cálculo: $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^A$; $e_r = 1^1 B_u$; $\Gamma_{e_r}^e = 500 \text{ cm}^{-1}$; T = 0 K; $v_{\text{max}} = 3 \text{ e } n_{\text{excit}} = 3$. Seções de choque em $10^{-32} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$.

Também foi avaliado como as intensidades Raman ressonantes se comportam quando elas são obtidas por modelos distintos de polarizabilidade. Na Tabela 4.6 estão dispostas estas propriedades, derivadas do termo $\boldsymbol{\alpha}^A$, juntamente com as seções de choque obtidas através do modelo de polarizabilidade de Placzek. Também foram incluídas as seções de choque provenientes da teoria de Placzek acrescida do termo $\Gamma_{e_r}^e$ (coluna PLACZEK+ Γ), cuja implementação está disponível no programa DALTON para funções de onda HF e MCSCF [101]. Os cálculos de estrutura eletrônica desta tabela foram executados no nível CAS(4,12)/SadlejpVTZ e o comprimento de onda de excitação foi escolhido para estar na região de ressonância discreta da função de onda CASSCF ($\lambda_{ex} = 188$ nm), a qual preve a transição $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$

⁴Normalmente, a terminologia "efeito Duschinsky" refere-se especificamente à rotação nos modos normais, sejam as frequências vibracionais iguais ou não.

em 189 nm. Do ponto de vista teórico, as intensidades Raman ressonantes são melhores descritas pelo termo α^A . Portanto, os resultados provenientes da polarizabilidade α^A serão tomados como referência na análise dos dados da Tabela 4.6. Comparando os valores obtidos pelas duas versões da teoria de Placzek com os respectivos resultados provenientes do termo α^A , vemos que estas propriedades são superestimadas em várias ordens de grandeza mesmo quando a largura de linha é introduzida na expressão da polarizabilidade. A conclusão possível é que, com a inclusão do termo $\Gamma_{e_r}^e$ na expressão de Placzek, apesar das intensidades Raman não divergirem quando estas são computadas em regiões ressonantes, os valores calculados das seções de choque ainda são superestimados pelo modelo de Placzek.

	r			
		PLACZEK	$PLACZEK+\Gamma$	A^a
Modo	$ ilde{ u_k}/\mathrm{cm}^{-1}$		$\Gamma^e_{e_r} = 500 \text{ cm}^1$	$\Gamma^e_{e_r} = 500 \text{ cm}^1$
$\nu_1(a_g)$	3087	53146	275	0
$\nu_2(a_g)$	3003	790132	5578	0
$\nu_3(a_g)$	2992	1843103	12557	0
$\nu_4(a_g)$	1643	166378388	1218849	638
$\nu_5(a_g)$	1440	7013772	47606	29
$\nu_6(a_g)$	1283	21088032	152090	478
$\nu_7(a_g)$	1203	28166957	210489	260
$\nu_8(a_g)$	884	4784218	35781	117
$\nu_9(a_g)$	510	399513	4066	147
Seções de	choque em 1	$10^{-32} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$.		

Tabela 4.6: Seções de choque Raman em ressonância discreta ($\lambda_{ex} = 188 \text{ nm}$) derivadas de modelos de polarizabilidade distintos.

 ${}^{a}\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^{A}; e_{r} = 1^{1}B_{u}; \Gamma_{e_{r}}^{e} = 500 \text{ cm}^{-1}; T = 0 \text{ K}; v_{\text{max}} = 3 \text{ e } n_{\text{excit}} = 3.$

Em moléculas que possuem modos normais de vibração com frequência muito baixa, como o modo $\nu_{13}(a_u)$ em 162 cm⁻¹ do trans-butadieno (torsão C-C), sabe-se que em temperatura ambiente muitos estados excitados deste modo apresentam uma população apreciável. Na temperatura de 300 K, o estado vibracional fundamental do trans-butadieno ($v^{e_g} = 0$), obtido no nível CAS(4,12)/Sadlej-pVTZ, responde somente por 37% da população total dos estados vibracionais. Como consequência, as seções de choque derivadas assumindo $v^{e_g} = 0$ como o único estado vibracional inicial possível, podem ser muito diferentes dos seus respectivos calculados levando em consideração o efeito da temperatura. Para efetuar a correção térmica nas intensidades Raman, outras configurações vibracionais iniciais devem ser incluídas nos cálculos das seções de choque e a intensidade total será obtida computando uma média ponderada pelos pesos estatísticos de cada estado vibracional. A implementação da teoria do efeito Raman ressonante no programa PLACZEK permite que esta correção seja introduzida, bastando definir uma temperatura e os valores para os parâmetros $v_{max}^i e n_{excit}^i$ que serão

agora empregados na geração de configurações vibracionais iniciais. Ademais, um parâmetro adicional (opção POPLIMIT) definindo um valor mínimo de ocupação para cada estado inicial também é usado evitando que estados com populações desprezíveis sejam incluidos nestes cálculos, o que resultaria num tempo adicional de processamento computacional sem alterações relevantes nos valores das seções de choque. Os valores desta propriedade sem o efeito da temperatura e com T = 300 K, POPLIMIT=1%, $v_{\text{max}}^i = 3$ e $n_{\text{excit}}^i = 3$, são exibidos na Tabela 4.7. Observa-se que a correção de temperatura introduz alterações importantes nos valores desta propriedade, onde a seção de choque do modo ν_4 , por exemplo, é reduzida em 21% em $\lambda_{ex} = 203$ nm e cresce de 91×10^{-32} para $260 \times 10^{-32} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$ em $\lambda_{ex} = 195$ nm, devido ao efeito térmico. Também é importante destacar que a correção de temperatura sobre as seções de choque da ressonância discreta ($\lambda_{ex} = 195 \text{ nm}$), coloca o modo ν_4 como o mais intenso. Conforme será mostrado mais adiante, este é o comportamento observado experimentalmente. Desta forma, apesar do efeito da temperatura não produzir alterações tão acentuadas nas seções de choque como os apectos discutidos anteriormente, ela é muito importante pois torna os resultados teóricos consistentes com as condições em que o espectro Raman é medido. Contudo, vale ressaltar que o custo computacional desta correção é imenso porque cada cálculo de seção de choque é executado inúmeras vezes devido aos vários estados vibracionais iniciais, permitinto somente que um número bastante modesto destes estados sejam utilizados. Nos resultados da Tabela 4.7, apenas onze estados iniciais foram empregados e a população total obtida é de 81%.

		$\lambda_{ex} =$	203 nm	$\lambda_{ex} =$	195 nm
Modo	$\tilde{ u_k}/{ m cm}^{-1}$	T = 0K	T = 300K	T = 0K	T = 300K
$\nu_1(a_g)$	3087	0	0	0	0
$\nu_2(a_g)$	3003	1	1	0	0
$\nu_3(a_g)$	2992	2	1	0	0
$\nu_4(a_g)$	1643	278	219	91	260
$\nu_5(a_q)$	1440	23	18	2	13
$\nu_6(a_g)$	1283	37	30	169	198
$\nu_7(a_q)$	1203	75	60	53	102
$\nu_8(a_q)$	884	41	34	21	45
$\nu_9(a_a)$	510	6	5	64	65

 $\pmb{Tabela \ 4.7:}$ Seções de choque Raman calculadas nas temperaturas T=0 eT=300 K. Pop=81% , 11 estados

Condições de cálculo: $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^A$; $e_r = 1^1 B_u$; $\Gamma_{e_r}^e = 500 \text{ cm}^{-1}$; $v_{\text{max}} = 2 \text{ e } n_{\text{excit}} = 3$. Seções de choque em $10^{-32} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$.

No efeito Raman normal, onde a polarizabilidade é apropriadamente descrita pelo modelo de Placzek, *todos* os estados eletronicamente excitados são incluídos na expressão da polari-

zabilidade e esta propriedade pode ser obtida por métodos de estrutura eletrônica através das funções de resposta linear dos mesmos. Tal abordagem é possível porque é suficiente conhecer apenas as energias e os momentos de transição das excitações verticais do sistema para computar a polarizabilidade de Placzek. Por outro lado, no efeito Raman ressoante, além do espectro eletrônico, deve-se conhecer também as geometrias de equilíbrio e o campo de força molecular de cada estado eletrônico excitado. Assim, a inclusão de muitos estados excitados no estudo do efeito Raman ressonante é impraticável. Todavia, devido ao denominador de energia muito pequeno, um (ou poucos) estados eletrônicos dominam a expressão da polarizabilidade e portanto é suficiente conhecer as propriedades somente deste(s) estado(s). Na maioria dos estudos teóricos desta natureza, apenas o estado ressonante Raman é empregado na expressão da polarizabilidade, porém, é possível que outros estados com energias próximas do ressonante também sejam relevantes na descrição desta propriedade. Para avaliar a importância destes outros estados no espectro Raman do trans-butadieno, além do estado 1^1B_u , os estados excitados 2^1A_g , $1^1A_u \in 1^1B_g$ foram incluídos na fórmula da polarizabilidade. Como as transições para os estados 2^1A_g e 1^1B_g são eletricamente proibidas por simetria, para que eles possam contribuir para o espalhamento Raman, o acoplamento de Herzberg-Teller deve ser levado em consideração (termo α^D). O efeito da adição destes três estados sobre as seções de choque do trans-butadieno é ilustrado na Tabela 4.8. Verifica-se que o acréscimo destes estados altera muito o perfil de intensidades no espectro Raman, seja na região pré-ressonante ou de ressonância discreta. Os valores das derivadas dos momentos de transição eletrônica destes quatro estados excitados mostram que os principais responsáveis por estas alterações nas intensidades Raman são os estados $1^1A_u \in 1^1B_u$ enquanto os estados 2^1A_g e 1^1B_g praticamente não contribuem para o espalhamento nesta molécula.

Por fim, as seções de choque do trans-butadieno, calculadas com diferentes modelos de polarizabilidade, foram reunidas na Tabela 4.9 junto dos valores absolutos medidos na condição de ressonância discreta. A observação dos dados desta tabela mostra que o modelo de Placzek, mesmo com o termo de amortecimento $\Gamma_{e_r}^e$, continua a superestimar as intensidades Raman ressonantes e os valores obtidos são aproximadamente duas vezes maiores que os experimentais. Contudo, o resultado que mais chama a atenção nesta tabela são aqueles provenientes do termo α^A com $\Gamma_{e_r}^e = 500 \text{ cm}^{-1}$, cujas seções de choque são cerca de três ordens de grandeza inferiores aos experimentais, fomentando a seguinte questão: O valor de 500 cm⁻¹ da meia-largura à meia-altura estaria de fato relacionado a um processo de alargamento puramente homogêneo? Tome como exemplo os valores de $\Gamma_{e_r}^e$ reportados para as moléculas trans e cis-hexatrieno, polienos conjugados como o trans-butadieno, cujos fatores de alargamanto homogêneo foram estimados em 80 e 174 cm⁻¹, respectivamente [102]. Portanto, é possível que outros mecanismos (não homogêneos) tenham contribuído para o

		$\lambda_{ex} = 203 { m nm}$		λ_{ex} =	= 195 nm
Modo	$\widetilde{ u_k}/\mathrm{cm}^{-1}$	A	ABCD	A	ABCD
$\nu_1(a_g)$	3087	0	6	0	0
$\nu_2(a_g)$	3003	1	0	0	5
$\nu_3(a_g)$	2992	2	2	0	2
$\nu_4(a_g)$	1643	278	59	91	475
$\nu_5(a_g)$	1440	23	1	2	14
$\nu_6(a_g)$	1283	37	8	169	199
$\nu_7(a_g)$	1203	75	9	53	196
$\nu_8(a_g)$	884	41	91	21	60
$\nu_9(a_g)$	510	6	15	64	286

Tabela 4.8: Seções de choque Raman calculadas sem o acoplamento de Herzberg-Teller (colunasA) e com este acoplamento (colunas ABCD).

Columas A: $\alpha = \alpha^{A}$; $e_r = 1^{1} B_u$; $\Gamma^{e}_{e_r} = 500 \text{ cm}^{-1}$; T = 0 K; $v_{\text{max}} = 2 \text{ e } n_{\text{excit}} = 3$;

Colunas *ABCD*: $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^{A} + \boldsymbol{\alpha}^{B} + \boldsymbol{\alpha}^{C} + \boldsymbol{\alpha}^{D}$; $e_{r} = \{2^{1}A_{g}, 1^{1}A_{u}, 1^{1}B_{u}, 1^{1}B_{g}\}$; $\Gamma_{e_{r}}^{e} = 500 \text{ cm}^{-1}$ se $e_{r} = 1^{1}B_{u}$, caso contrário, $\Gamma_{e_{r}}^{e} = 0 \text{ cm}^{-1}$; T = 0 K; $v_{\text{max}} = 2 \text{ e } n_{\text{excit}} = 3$. Seções de choque em $10^{-32} \text{ m}^{2}\text{sr}^{-1}$.

alargamento da banda de absorção medida do trans-butadieno. Os valores das seções de choque computadas com $\Gamma_{e_r}^e = 50 \text{ cm}^{-1}$ foram então incluídos na Tabela 4.9 para avaliar o comportamento desta propriedade frente ao novo valor do termo de decaimento $\Gamma_{e_r}^e$ do estado 1^1B_u . Os resultados obtidos agora concordam em ordem de grandeza com os experimentais e, além disso, estão em boa concordância com os mesmos. Assim, este estudo teórico das intensidades Raman ressonantes sugere que a largura de banda homogênea desta molécula tem um valor cerca de dez vezes inferior ao que foi atribuido por Phillips e outros em [97].

4.7 Conclusões

Neste estudo pioneiro sobre intensidades Raman ressonantes absolutas, as aproximações usadas com maior frequência nos estudos teóricos desta propriedade foram criticamente analisadas para a molécula de trans-butadieno. Os resultados obtidos mostram que todas estas aproximações trazem grandes consequências para as intensidades Raman desta molécula e portanto devem ser evitadas em estudos futuros desta natureza. Por exemplo, o modelo IMDHO, tão popular em estudos do efeito Raman ressonante, produziu seções de choque ressonantes ordens de grandeza maiores que aquelas obtidas sem o uso desta aproximação e a correção para temperatura finita, raramente introduzida no estudo desta propriedade, tornou as seções de choque deste sistema mais concordantes com o que é verificado experimentalmente. Portanto, um estudo quantitativo do espalhamento Raman ressonante deve englobar todos os aspectos considerados neste trabalho.

	1			1		
		$\Gamma^e_{e_r} = 500 \text{ cm}$	m^{-1}	$\Gamma^e_{e_r} = 5$	$0~{ m cm^{-1}}$	
λ_{i}	ex =	188 nm^a	195 nm^{b}	195 nm^a	195 nm^a	215 nm^c
Modo	$\tilde{ u_k}/\mathrm{cm}^{-1}$	$PLACZEK+\Gamma^{d}$	A^b	A^b	$ABCD^{b}$	$\operatorname{Exp.}^{a}[97]$
$\nu_1(a_g)$	3087	3	$0,\!00$	0	14	
$\nu_2(a_q)$	3003	56	$0,\!00$	9	4	
$\nu_3(a_q)$	2992	126	$0,\!00$	12	11	
$\nu_4(a_q)$	1643	12189	$2,\!60$	3415	2338	5100
$\nu_5(a_q)$	1440	476	$0,\!13$	247	140	200
$\nu_6(a_q)$	1283	1521	$1,\!98$	755	560	1020
$\nu_7(a_g)$	1203	2105	$1,\!02$	1002	634	920
$\nu_8(a_q)$	884	358	$0,\!45$	518	670	40
$\nu_9(a_g)$	510	41	$0,\!65$	150	34	130
$\nu_{14}(b_g)$	976	0	$0,\!00$	0	0	
$\nu_{15}(b_{q})$	912	2	$0,\!00$	0	0	
$\nu_{16}(b_g)$	770	0	$0,\!00$	0	0	

Tabela 4.9: Seções de choque Raman em ressonância discreta calculadas com diversos modelos de polarizabilidade e também seus valores experimentais.

Colunas A: $\alpha = \alpha^A$; $e_r = 1^1 B_u$; T = 300 K e PopLimit=1% -> Pop=81% com 11 estados iniciais; $v_{\text{max}} = 1$ e $n_{\text{excit}} = 3$;

Coluna *ABCD*: $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}^A + \boldsymbol{\alpha}^B + \boldsymbol{\alpha}^C + \boldsymbol{\alpha}^D$; $e_r = \{2^1 A_g, 1^1 A_u, 1^1 B_u, 1^1 B_g\}$; $\Gamma_{e_r}^e = 0 \text{ cm}^{-1}$ para os estados $2^1 A_g, 1^1 A_u \in 1^1 B_g$; $T = 300 \text{ K} \in \text{PopLimit} = 1\% \rightarrow \text{Pop} = 81\%$ com 11 estados iniciais; $v_{\text{max}} = 1$ e $n_{\text{excit}} = 3$.

 d Seções de choque em $10^{-30} \text{ m}^2 \text{sr}^{-1}$.

^{*a*}A comprimento de onde $\lambda_{ex} = 188$ nm corresponde a situação de ressonanância discreta no nível de teoria CAS(4,12)/Sadlej-pVTZ, onde a transição $1^1B_u \leftarrow 1^1A_g$ é prevista em 189 nm.

 $^{{}^{}b}\lambda_{ex} = 195$ nm corresponde a situação de ressonanância discreta no nível de teoria CCSD/SadlejpVTZ, onde a transição $1^{1}B_{u} \leftarrow 1^{1}A_{g}$ é prevista em 196 nm.

 $[^]c\lambda_{ex}=215$ nm corresponde a situação de ressonanância discreta experimental, onde a transição $1^1B_u \leftarrow 1^1A_q$ é observada em 216 nm.

Capítulo 5

Conclusões Gerais e Perspectivas

Os fundamentos teóricos para o entendimento do efeito Raman normal e ressoante foram estabelecidos há bastante tempo atrás por Kramers, Heisenberg e Dirac [2, 103], que derivaram uma fórmula geral para os processos de espalhamento. Algum tempo depois, em 1934, Placzek apresentou a teoria atualmente em uso para o tratamento do efeito Raman normal [16] e, posteriormente, na década de 60, Albrecht estabeleceu as bases teóricas do efeito Raman ressonante vibrônico [66]. Por outro lado, a extensão destas teorias para funções de onda aproximadas de modelos pós-Hartree-Fock teve início há pouco mais de uma década atrás [104] e encontra-se ainda em fase de desenvolvimento e implementação. Em se tratando do efeito Raman normal, nos dias atuais é possível obter as seções de choque das transições fundamentais, rigorosamente dentro do modelo de Placzek, em diversos níveis de teoria, como o HF, MCSCF, MP2, Coupled Cluster [15] ou DFT [22]. Porém, a tecnologia atual dos computadores limita a aplicabilidade dos modelos de correlação mais sofisticados à sistemas de pequeno porte (pouco mais que uma dezena de átomos leves). Para contornar esta limitação, foram desenvolvidos novos conjuntos de funções de base compactos, para uso com potenciais efetivos de caroço, denominados pSBKJC e pStuttgart. Conforme foi mostrado no capítulo 2, as bases pSBKJC e pStuttgart produzem polarizabilidades e intensidades Raman com qualidade muito similar ao que é conseguido com o uso das bases all-electron Sadlej-pVTZ, que são referência neste tipo de aplicação, porém a um custo computacional sensivelmente menor.

A maioria dos resultados apresentados no capítulo 2 foram calculados no nível HF de teoria ou em seu equivalente relativístico DHF. Naturalmente, o efeito da correlação eletrônica sobre as intensidades Raman é importante e deve ser levado em consideração [15]. Nesse sentido, é necessário o desenvolvimento de um estudo onde as intensidades Raman sejam obtidas com as bases pSBKJC e pStuttgart utilizando métodos correlacionados, para avaliar a qualidade das intensidades e a economia em recursos computacionais. Os resultados CCSD para C_6H_6 mostrados no capítulo 2 sugerem que estas novas bases são muito promissoras, tanto na qualidade das propriedades Raman como em termos computacionais. Felizmente, já existe um estudo de doutoramento em andamento no nosso grupo onde as bases pSBKJC e pStuttgart estão sendo empregadas com métodos DFT para o tratamento da correlação eletrônica. Este trabalho, que está sendo conduzido por Alamgir Khan, busca avaliar se esta nova metodologia pode produzir resultados satisfatórios para sistemas de médio porte compostos de algumas dezenas de átomos (pesticidas).

No que diz respeito aos efeitos da anarmonicidade mecânica sobre as seções de choque das transições fundamentais, de combinação e sobretom do efeito Raman normal, foi mostrado no capítulo 3 que as correções de anarmonicidade introduzidas nestas propriedades por meio de uma transformação de contato capaz de eliminar os termos cúbicos do potencial, geralmente aproxima os valores calculados dos medidos. Porém o custo computacional deste procedimento é uma ordem de grandeza superior àquele requerido para computar as intensidades Raman fundamentais dentro da aproximação duplamente harmônica. Como as seções de choque, em particular aquelas das transições fundamentais, podem ser obtidas em boa concordância com seus valores medidos através de um campo de força hamônico [15], do ponto de vista computacional, é preferível restringir o uso destas correções às situações onde os efeitos da anarmonicidade são muito pronunciados, como em sistemas que apresentam ressonância de Fermi [105].

No capítulo 4, foi apresentado um estudo do efeito Raman em condições ressonantes. Ao contrário do espalhamento Raman normal, onde a polarizabilidade é determinada a partir das energias e dos momentos de transição eletrônicos das excitações verticais, no efeito Raman ressonante é necessário um maior número de informações sobre os estados eletrônicos excitados para que as intensidades possam ser conhecidas. Devido as dificuldades para se obter estas propriedades, muitas aproximações costumam ser introduzidas para simplificar a expressão da polarizabilidade e reduzir a quantidade de propriedades dos estados excitados que devem ser calculadas. As principais aproximações utilizadas nestes estudos, como a rotação de modos normais (efeito Duschinsky) e o acomplamento vibrônico de Herzberg-Teller, foram avaliadas para a molécula de trans-butadieno, nas vizinhanças de sua transição eletrônica 1^1B_u . Mostrou-se que estas aproximações afetam significativamante as seções de choque desta molécula, o que indica que as mesmas devem ser evitadas em estudos desta natureza.

Algumas questões não consideradas no capítulo 4, como o efeito da anarmonicidade mecânica e da correlação eletrônica dinâmica sobre as propriedades dos estados eletrônicos excitados, podem ter um papel importante sobre as intensidades Raman ressonantes e é importante que as mesmas sejam alvo de estudos futuros para que se possa precisar o efeito destas correções sobre as intensidades do espalhamento Raman ressonante.

Apêndice A

Polarizabilidades de Placzek Estáticas e Dinâmicas

Este apêndice contém os valores calculados da polarizabilidade média $\bar{\alpha}$ e da anisotropia da polarizabilidade γ do efeito Raman normal, onde:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$
(A.1)
$$(\gamma)^{2} = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^{2} + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^{2} + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^{2} \right] + 3 (\alpha_{xy}^{2} + \alpha_{xz}^{2} + \alpha_{yz}^{2})$$
(A.2)

 $\alpha_{\rho\sigma}$ ($\rho, \sigma = x, y$ ou z) são as componentes do tensor polarizabilidade e λ_{ex} é o comprimento de onda de excitação Raman. Estas propriedades foram computadas nos níveis de teoria Hartree-Fock (HF), Dirac-Hartee-Fock com o hamiltoniano *Spin-Free* (DHF-SF) e também no nível Dirac-Hartree-Fock com o hamiltoniano Dirac-Coulomb (DHF-DC), utilizando as funções de base *Sadlej-pVTZ* e as novas bases *pSBKJC*, *pStuttgart* e *pStuttgart+8e*, para as moléculas das famílias dos metais alcalinos XH (X=Li, Na, K, Rb ou Cs), dos alcalinoterrosos XH₂ (X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba) e também para compostos das famílias 14, 15, 16 e 17, XH₄ (X=C, Si, Ge, Sn ou Pb), XH₃ (X=N, P, As, Sb ou Bi), H₂X (X=O, S, Se, Te ou Po) e HX (X=F, Cl, Br, I ou At).

		λ	ex = está	tico	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
HF/Sadlej-pVTZ	24,312	34,339	43,022	46,047	50,407
DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$24,\!313$	$34,\!347$	$43,\!149$	$46,\!605$	$51,\!826$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$24,\!313$	$34,\!347$	$43,\!150$	$46,\!618$	$51,\!916$
HF/pSBKJC	24,841	$35,\!013$	$45,\!275$	47,810	$54,\!176$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	24,797	$34,\!861$	$45,\!608$	$49,\!826$	$55,\!953$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$42,\!381$	46,744	$50,\!119$
		λ_e	x = 632,8	8 nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	27,863	40,781	$53,\!347$	$56,\!530$	$59,\!250$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$27,\!864$	40,781	$53,\!497$	$57,\!315$	61,718
$_{ m DHF-DC/Sadlej-pVTZ}$	$27,\!864$	40,781	$53,\!497$	$57,\!322$	$61,\!845$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	28,551	$42,\!031$	$60,\!444$	$66,\!032$	$80,\!834$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$28,\!499$	41,713	$60,\!940$	$69,\!204$	$82,\!356$
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$54,\!367$	$58,\!567$	$61,\!017$
		λ_e	x = 514, 3	5 nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	30,307	$45,\!528$	$62,\!486$	$66,\!134$	67,210
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	30,308	$45,\!519$	$62,\!634$	$67,\!081$	$70,\!872$
$_{ m DHF-DC/Sadlej-pVTZ}$	30,308	$45,\!519$	$62,\!634$	$67,\!085$	$70,\!919$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$31,\!120$	$47,\!298$	$75,\!975$	$86,\!622$	120,205
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$31,\!061$	$46,\!817$	$76,\!533$	$91,\!284$	$121,\!108$
$ m HF/pStuttgart{+}8e$			$65,\!643$	$69,\!651$	$71,\!678$
		λ_e	x = 488,0) nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	31,248	47,432	$66,\!675$	$70,\!674$	$70,\!987$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$31,\!249$	$47,\!419$	$66,\!815$	$71,\!673$	$75,\!295$
$_{\rm DHF-DC/Sadlej-pVTZ}$	31,249	$47,\!419$	$66,\!814$	$71,\!674$	$75,\!332$
$\mathrm{HF}/\mathrm{\overline{pSBKJC}}$	$\overline{32,113}$	$49,\!437$	$8\overline{4,}07\overline{7}$	$\overline{98,\!362}$	$1\overline{50,950}$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$32,\!052$	$48,\!880$	$84,\!609$	$104,\!000$	151,738
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$71,\!086$	$74,\!969$	$77,\!046$

Tabela A.1: Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr³) dos hidretos de metais alcalinos, computadas em diversos comprimentos de onda de excitação λ_{ex} .

Tabela A.2: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) dos hidretos
de metais alcalinos, computadas em diversos comprimentos de onda de excitação
 λ_{ex} .

		λ	$_{ex} = \text{está}$	tico	
	${ m LiH}$	NaH	KH	m RbH	CsH
HF/Sadlej-pVTZ	3,216	7,286	$11,\!549$	$16,\!894$	23,614
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	3,210	$7,\!379$	$11,\!930$	18,148	$25,\!091$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	3,210	$7,\!379$	$11,\!932$	18, 181	$25,\!237$
HF/pSBKJC	4,880	$5,\!933$	8,289	19,874	22,232
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$4,\!933$	$7,\!898$	8,592	$12,\!814$	$17,\!899$
$_{\rm HF/pStuttgart+8e}$			$10,\!547$	$16,\!811$	23,169
		λ_e	x = 632,8	8 nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
HF/Sadlej-pVTZ	2,984	$11,\!995$	19,166	25,299	30,148
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!975$	$12,\!108$	19,738	27,417	$33,\!971$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!975$	$12,\!108$	19,740	27,463	$34,\!085$
HF/pSBKJC	4,584	$11,\!024$	21,568	41,106	54,519
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$4,\!656$	$13,\!291$	$21,\!996$	$32,\!355$	$47,\!277$
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8e}$			$20,\!235$	27,428	$33,\!979$
		λ_e	x = 514,	5 nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
HF/Sadlej-pVTZ	2,448	$16,\!397$	$28,\!546$	$35,\!800$	37,632
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!438$	$16,\!517$	$29,\!259$	38,704	$44,\!581$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$2,\!438$	$16,\!517$	$29,\!261$	38,749	$44,\!800$
HF/pSBKJC	$3,\!930$	$16,\!013$	42,181	74,862	127,070
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	4,018	$18,\!404$	$42,\!447$	$65,\!628$	$115,\!995$
$\mathrm{HF/pStuttgart}{+8e}$			$33,\!361$	40,885	$47,\!925$
		λ_e	x = 488,0	0 nm	
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
HF/Sadlej-pVTZ	2,147	$18,\!389$	33,700	41,745	41,928
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	2,137	$18,\!510$	$34,\!459$	$44,\!974$	$50,\!681$
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	2,137	$18,\!510$	$34,\!460$	45,016	50,891
HF/pSBKJC	3,566	$18,\!330$	$55,\!481$	97,898	$197,\!444$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	3,660	20,736	$55,\!516$	89,245	$185,\!042$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$41,\!066$	48,535	56,267

	HF	HCl	HBr	HI	HAt
HF/Sadlej-pVTZ	$4,\!807$	16,724	23,119	$35,\!367$	42,860
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$4,\!814$	16,750	23,136	$35,\!006$	$41,\!544$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!814$	16,751	23,161	$35,\!160$	42,406
HF/pSBKJC	4,805	$16,\!612$	22,828	$33,\!935$	39,318
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$4,\!638$	$16,\!035$	$22,\!850$	$27,\!817$	$41,\!216$
	$\rm H_2O$	H_2S	H_2Se	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{Te}$	H_2Po
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}$	8,352	$23,\!927$	30,256	$43,\!297$	50,897
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,361	$23,\!960$	30,227	$42,\!945$	$49,\!658$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	8,361	$23,\!961$	30,242	$43,\!024$	$50,\!049$
HF/pSBKJC	8,404	23,848	30,027	43,484	49,978
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	8,247	$23,\!513$	30,166	$42,\!340$	50,199
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
HF/Sadlej-pVTZ	12,785	$30,\!027$	34,757	$46,\!905$	$52,\!855$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	12,795	$30,\!044$	34,713	$46,\!365$	$52,\!386$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	12,795	$30,\!044$	34,717	$46,\!395$	$52,\!578$
HF/pSBKJC	12,572	$29,\!663$	34,267	$45,\!464$	50,989
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$12,\!813$	$29,\!993$	$34,\!836$	$46,\!754$	52,784
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4
HF/Sadlej-pVTZ	$16,\!013$	$30,\!174$	33,304	42,113	47,210
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!019$	$30,\!218$	$33,\!628$	$43,\!063$	50,402
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!019$	$30,\!218$	$33,\!632$	$43,\!091$	50,589
HF/pSBKJC	$16,\!124$	$29,\!965$	$33,\!633$	42,575	50,555
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$16,\!089$	$30,\!068$	33,760	42,764	50,702

Tabela A.3: Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr³) dos compostos das famílias 14, 15, 16 e 17, computadas no limite estático.

· · ·	1		3	ea	,
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	4,849	$17,\!039$	$23,\!657$	$36,\!523$	44,456
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!856$	$17,\!066$	$23,\!681$	$36,\!152$	43,101
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!856$	$17,\!067$	23,709	$36,\!330$	44,128
HF/pSBKJC	4,847	$16,\!929$	23,401	$35,\!094$	40,828
HF/pStuttgart	$4,\!680$	$16,\!321$	23,405	$28,\!835$	$42,\!882$
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
HF/Sadlej-pVTZ	8,471	$24,\!589$	31,247	$45,\!178$	53,363
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,481	$24,\!626$	$31,\!224$	$44,\!804$	$52,\!060$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,481	$24,\!626$	$31,\!243$	$44,\!907$	$52,\!621$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	8,525	$24,\!525$	$31,\!060$	$45,\!528$	$52,\!607$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	8,369	$24,\!153$	$31,\!182$	$44,\!187$	52,779
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
HF/Sadlej-pVTZ	$13,\!046$	$31,\!038$	36,028	$49,\!158$	56,492
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!056$	$31,\!056$	$35,\!971$	$48,\!498$	$54,\!879$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!056$	$31,\!056$	$35,\!977$	$48,\!536$	$55,\!118$
HF/pSBKJC	$12,\!835$	$30,\!687$	35,527	$47,\!536$	53,323
HF/pStuttgart	$13,\!073$	$31,\!001$	$36,\!072$	$48,\!879$	$55,\!254$
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4
HF/Sadlej-pVTZ	16,288	$30,\!974$	34,242	$43,\!519$	48,917
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!294$	$31,\!021$	34,587	$44,\!536$	$52,\!387$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!294$	$31,\!021$	$34,\!591$	$44,\!566$	52,599
HF/pSBKJC	$16,\!403$	30,765	34,600	44,032	52,597
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$16,\!366$	$30,\!868$	34,732	$44,\!233$	52,722

Tabela A.4: Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr³) dos compostos das famílias 14, 15, 16 e17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 632.8$ nm.

, 1	I		د	Ca	,
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}$	4,872	$17,\!206$	$23,\!946$	$37,\!154$	$45,\!333$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!879$	$17,\!235$	$23,\!974$	$36,\!779$	$43,\!963$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!879$	$17,\!236$	$24,\!005$	$36,\!972$	$45,\!097$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$4,\!870$	$17,\!098$	23,711	35,730	$41,\!668$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	4,702	$16,\!474$	23,705	$29,\!396$	$43,\!821$
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}$	8,534	$24,\!951$	31,793	$46,\!233$	54,758
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,544	$24,\!989$	31,776	$45,\!851$	$53,\!438$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,545	$24,\!990$	31,796	$45,\!972$	$54,\!148$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	8,589	$24,\!894$	$31,\!634$	$46,\!691$	$54,\!144$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	8,434	$24,\!503$	31,747	$45,\!238$	$54,\!317$
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
HF/Sadlej-pVTZ	$13,\!188$	$31,\!596$	36,733	$50,\!443$	58,141
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!198$	$31,\!614$	$36,\!668$	49,705	56,289
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!198$	$31,\!614$	$36,\!675$	49,748	56,560
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$12,\!977$	$31,\!254$	36,226	48,708	$54,\!637$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$13,\!215$	$31,\!557$	36,756	$50,\!079$	$56,\!649$
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4
HF/Sadlej-pVTZ	$16,\!434$	$31,\!403$	34,747	44,282	49,849
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!440$	$31,\!451$	35,103	$45,\!337$	$53,\!479$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!440$	$31,\!451$	$35,\!108$	$45,\!369$	53,705
HF/pSBKJC	$16,\!550$	$31,\!194$	35,122	44,823	53,721
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$16,\!513$	$31,\!296$	$35,\!256$	$45,\!032$	$53,\!834$

Tabela A.5: Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr³) dos compostos das famílias 14, 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514.5$ nm.

	-	3 (22)			
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
HF/Sadlej-pVTZ	$4,\!879$	$17,\!262$	24,044	$37,\!368$	$45,\!631$
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$4,\!886$	$17,\!291$	$24,\!073$	$36,\!991$	44,257
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$4,\!886$	$17,\!293$	24,104	$37,\!190$	$45,\!431$
HF/pSBKJC	4,877	$17,\!155$	$23,\!815$	$35,\!945$	$41,\!955$
HF/pStuttgart	4,709	$16,\!525$	$23,\!806$	$29,\!587$	$44,\!145$
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2 Te	H_2Po
HF/Sadlej-pVTZ	8,556	$25,\!073$	$31,\!979$	$46,\!596$	55,240
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,566	$25,\!112$	$31,\!964$	$46,\!212$	$53,\!918$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,566	$25,\!113$	$31,\!985$	$46,\!340$	$54,\!696$
HF/pSBKJC	8,611	$25,\!020$	$31,\!830$	$47,\!094$	$54,\!685$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	8,456	$24,\!622$	$31,\!940$	$45,\!602$	$54,\!867$
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!236$	31,786	$36,\!973$	$50,\!888$	58,716
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!246$	$31,\!804$	$36,\!906$	$50,\!122$	56,776
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$13,\!246$	$31,\!804$	$36,\!913$	$50,\!167$	$57,\!059$
HF/pSBKJC	$13,\!026$	$31,\!447$	36,464	49,112	55,089
HF/pStuttgart	$13,\!263$	$31,\!746$	$36,\!990$	$50,\!494$	$57,\!130$
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4
HF/Sadlej-pVTZ	$16,\!483$	$31,\!547$	34,916	44,540	50,164
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$16,\!489$	$31,\!596$	$35,\!277$	$45,\!608$	$53,\!850$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$16,\!489$	$31,\!596$	$35,\!282$	$45,\!640$	$54,\!081$
HF/pSBKJC	$16,\!599$	$31,\!338$	35,297	$45,\!091$	54,103
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$16,\!562$	$31,\!441$	$35,\!433$	$45,\!301$	54,212

Tabela A.6: Polarizabilidades média $\bar{\alpha}$ (em bohr³) dos compostos das famílias 14, 15, 16 e17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
HF/Sadlej-pVTZ	$1,\!174$	$1,\!973$	2,018	2,532	2,891
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!177$	$1,\!967$	2,027	2,585	$3,\!040$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!177$	$1,\!968$	$2,\!040$	$2,\!630$	3,219
HF/pSBKJC	$1,\!190$	2,048	$2,\!681$	3,838	5,449
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!168$	$1,\!834$	$1,\!978$	$7,\!932$	2,944
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{Po}$
HF/Sadlej-pVTZ	1,022	$0,\!477$	0,928	1,432	1,702
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!024$	$0,\!474$	0,913	1,298	1,416
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!024$	$0,\!474$	$0,\!903$	1,240	$0,\!992$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$1,\!009$	$0,\!580$	$0,\!982$	$1,\!151$	1,177
$_{ m HF}/_{ m pStuttgart}$	$0,\!954$	$0,\!608$	$0,\!999$	1,735	4,163
	$\rm NH_3$	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH ₃
HF/Sadlej-pVTZ	$0,\!628$	$0,\!977$	0,930	0,404	1,167
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!630$	$1,\!001$	$0,\!946$	0,235	$0,\!392$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!630$	$1,\!001$	$0,\!940$	0,263	$0,\!417$
HF/pSBKJC	$0,\!370$	$0,\!587$	0,204	1,126	1,360
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!647$	$0,\!802$	$0,\!687$	$0,\!398$	$0,\!458$

Tabela A.7: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) dos compostos
das famílias 15, 16 e 17, computadas no limite estático.

Tabela A.8: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) dos compostos das famílias 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 632,8$ nm.

	HF	HCl	HBr	HI	HAt
HF/Sadlej-pVTZ	$1,\!183$	$1,\!960$	1,962	2,377	2,663
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!186$	$1,\!953$	$1,\!963$	2,416	2,757
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!186$	$1,\!954$	$1,\!978$	2,474	$2,\!995$
HF/pSBKJC	$1,\!199$	2,029	$2,\!610$	$3,\!670$	5,269
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!177$	$1,\!829$	$1,\!904$	$7,\!832$	2,503
	$\rm H_2O$	H_2S	H_2Se	H_2Te	$\mathrm{H}_{2}\mathrm{Po}$
HF/Sadlej-pVTZ	$0,\!994$	0,563	1,359	2,137	2,609
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!996$	$0,\!575$	1,368	2,082	$2,\!613$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!996$	$0,\!574$	$1,\!354$	$1,\!996$	$1,\!906$
HF/pSBKJC	$0,\!977$	$0,\!558$	0,836	1,892	2,352
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!922$	0,700	$1,\!474$	$2,\!693$	6,259
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
HF/Sadlej-pVTZ	0,821	1,194	1,179	0,398	1,321
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!824$	$1,\!223$	1,214	$0,\!128$	$0,\!154$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!824$	$1,\!222$	1,207	0,161	0,277
HF/pSBKJC	$0,\!571$	0,796	0,424	1,103	1,221
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!847$	$1,\!012$	$0,\!941$	$0,\!607$	0,983

Tabela A.9: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) dos compostos das famílias 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514,5$ nm.

	HF	HCl	HBr	HI	HAt
HF/Sadlej-pVTZ	$1,\!187$	$1,\!951$	1,927	2,279	2,518
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!190$	$1,\!943$	1,923	2,309	2,572
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!190$	$1,\!944$	$1,\!939$	$2,\!376$	$2,\!850$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$1,\!203$	$2,\!017$	2,565	3,563	5,141
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!181$	$1,\!824$	$1,\!857$	7,760	2,214
	$\rm H_2O$	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
HF/Sadlej-pVTZ	$0,\!978$	$0,\!667$	$1,\!639$	2,614	3,237
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!979$	$0,\!687$	$1,\!666$	$2,\!616$	3,472
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!979$	$0,\!686$	$1,\!651$	2,511	2,577
HF/pSBKJC	$0,\!959$	$0,\!621$	0,888	2,507	3,360
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!904$	0,795	1,788	3,340	7,753
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
HF/Sadlej-pVTZ	$0,\!934$	$1,\!324$	1,331	0,401	1,432
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!937$	$1,\!356$	$1,\!378$	$0,\!062$	$0,\!005$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!937$	$1,\!356$	$1,\!371$	$0,\!099$	0,183
$\mathrm{HF/pSBKJC}$	$0,\!689$	0,922	0,562	1,083	1,119
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!964$	$1,\!138$	$1,\!098$	0,738	1,333

Tabela A.10: Anisotropias da polarizabilidade $|\gamma|$ (em bohr³, valores absolutos) dos compostos das famílias 15, 16 e 17, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.

	HF	HCl	HBr	HI	HAt
HF/Sadlej-pVTZ	$1,\!189$	$1,\!947$	1,914	2,244	2,465
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!192$	$1,\!940$	$1,\!908$	2,270	2,505
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!192$	$1,\!941$	$1,\!925$	$2,\!341$	2,797
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$1,\!204$	$2,\!012$	2,549	3,523	5,093
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!183$	$1,\!822$	$1,\!841$	7,732	2,107
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
HF/Sadlej-pVTZ	$0,\!972$	0,710	1,741	2,791	3,471
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!973$	0,732	1,775	2,815	$3,\!801$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!973$	0,732	1,759	2,702	$2,\!822$
HF/pSBKJC	$0,\!953$	$0,\!654$	0,934	2,744	3,759
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!898$	$0,\!834$	$1,\!904$	3,581	8,335
	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
HF/Sadlej-pVTZ	$0,\!973$	$1,\!370$	1,385	0,404	1,475
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!977$	$1,\!403$	$1,\!437$	0,038	$0,\!064$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!977$	$1,\!403$	$1,\!429$	$0,\!077$	$0,\!148$
HF/pSBKJC	0,730	$0,\!967$	$0,\!611$	1,076	1,079
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$1,\!005$	$1,\!183$	$1,\!154$	0,785	1,463

Apêndice B

Atividades de Espalhamento Raman Estáticas e Dinâmicas

Este apêndice contém os valores calculados da função Atividade de espalhamento Raman do efeito Raman normal cuja definição é mostrada a seguir:

$$S_{k} = \left[45\left(\frac{\partial\bar{\alpha}}{\partial Q_{k}}\right)^{2} + 7\left(\frac{\partial\gamma}{\partial Q_{k}}\right)^{2}\right]g_{k}$$
(B.1)

onde Q_k é a coordenada normal da k-ésima vibração com degenerescência g_k e a polarizabilidade média e a anisotropia da polarizabilidade são representadas por $\bar{\alpha} \in \gamma$, respectivamente. As atividades S_k foram computadas nos níveis de teoria Hartree-Fock (HF), Dirac-Hartee-Fock com o hamiltoniano Spin-Free (DHF-SF) e também no nível Dirac-Hartree-Fock com o hamiltoniano Dirac-Coulomb (DHF-DC), utilizando as funções de base Sadlej-pVTZ e as novas bases pSBKJC, pStuttgart e pStuttgart+8e. Estas propriedades foram calculadas para as moléculas das famílias dos metais alcalinos XH (X=Li, Na, K, Rb ou Cs), dos alcalinoterrosos XH₂ (X=Be, Mg, Ca, Sr, Ba) e também para compostos das famílias 14, 15, 16 e 17, XH₄ (X=C, Si, Ge, Sn ou Pb), XH₃ (X=N, P, As, Sb ou Bi), H₂X (X=O, S, Se, Te ou Po) e HX (X=F, Cl, Br, I ou At). As números de onda vibracionais que são listados em algumas das tabelas deste apêndice foram tomados da referência [106].

		λ	ex = está	$\lambda_{ex}=\mathrm{est}cutatico}$					
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH				
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	378,4	328,1	260,4	225,5	174,7				
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	378, 5	$330,\!0$	$264,\!8$	238,2	$181,\!9$				
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	378, 5	$330,\!0$	$264,\!8$	$238,\! 3$	182,0				
HF/pSBKJC	333,2	295,2	122,7	77,4	37,5				
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$336,\! 6$	$294,\!3$	158,7	49,2	2,7				
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			280,2	224,9	$157,\!8$				
		λ_e	x = 632,8	3 nm					
	LiH	NaH	KH	RbH	CsH				
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	649, 1	740,8	787,2	709,8	461,0				
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$649,\!3$	$744,\!8$	$804,\!3$	$769,\!9$	$549,\!9$				
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$649,\!3$	$744,\!8$	$804,\!3$	$771,\!8$	$572,\! 0$				
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$582,\! 0$	$707,\!3$	636,7	624,1	$201,\!8$				
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$585,\! 0$	$707,\! 6$	821,4	570,7	$387,\!3$				
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}{+8\mathrm{e}}$			$974,\! 6$	$769,\!9$	524,7				
	$\lambda_{er} = 514.5 \text{ nm}$								
		λ_e	x = 514, 3	5 nm					
	LiH	$\frac{\lambda_e}{\text{NaH}}$	$\frac{x = 514,5}{\text{KH}}$	5 nm RbH	CsH				
HF/Sadlej-pVTZ	LiH 926,0	$\frac{\lambda_e}{\text{NaH}} \\ 1295,7$	$\frac{x = 514,5}{\text{KH}}$ $\frac{1935,6}{1935,6}$	$\frac{5 \text{ nm}}{\text{RbH}}$ $1865,4$	CsH 1116,7				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ	LiH 926,0 926,3	$\frac{\lambda_e}{\text{NaH}} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ \end{array}$	$\frac{x = 514,8}{\text{KH}}$ $\frac{1935,6}{1977,7}$	$\frac{5 \text{ nm}}{\text{RbH}}$ 1865,4 2041,3	CsH 1116,7 1491,5				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ	LiH 926,0 926,3 926,3	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \end{array}$	$\frac{x = 514,8}{\text{KH}}$ $\frac{1935,6}{1977,7}$ $1977,8$		CsH 1116,7 1491,5 1496,9				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \end{array}$	$\frac{x = 514,8}{\text{KH}}$ $\frac{1935,6}{1977,7}$ $\frac{1977,8}{2851,5}$		CsH 1116,7 1491,5 1496,9 8321,0				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \end{array}$	$\begin{array}{r} x = 514, \\ \hline KH \\ 1935, \\ 6 \\ 1977, \\ 7 \\ 1977, \\ 8 \\ \hline 2851, \\ 5 \\ 3443, \\ 5 \end{array}$		CsH 1116,7 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \end{array}$	x = 514,8 KH 1935,6 1977,7 1977,8 2851,5 3443,5 2807,7	$\begin{array}{r} 5 \text{ nm} \\ \hline \text{RbH} \\ 1865,4 \\ 2041,3 \\ 2041,9 \\ 4356,6 \\ 4360,6 \\ 2193,0 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm CsH} \\ 1116,7 \\ 1491,5 \\ 1496,9 \\ 8321,0 \\ 10449,8 \\ 1621,5 \end{array}$				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \lambda_e \end{array}$	$\frac{x = 514,8}{\text{KH}}$ $\frac{1935,6}{1977,7}$ $1977,8$ $2851,5$ $3443,5$ $2807,7$ $x = 488,0$	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0) nm	$\begin{array}{c} \text{CsH} \\ 1116,7 \\ 1491,5 \\ 1496,9 \\ 8321,0 \\ 10449,8 \\ 1621,5 \end{array}$				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0 LiH	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \\ \lambda_e \\ \hline \\ \text{NaH} \end{array}$	$\frac{x = 514,\xi}{\text{KH}}$ $\frac{1935,6}{1977,7}$ $\frac{1977,8}{2851,5}$ $\frac{2851,5}{3443,5}$ $\frac{2807,7}{x} = 488,0$ KH	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0 0 nm RbH	CsH 1116,7 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8 1621,5 CsH				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e HF/pStuttgart+8e	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0 LiH 1059,3	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \\ \hline \\ \lambda_e \\ \hline \\ \text{NaH} \\ 1607,9 \\ \end{array}$	x = 514,8 KH 1935,6 1977,7 1977,8 2851,5 3443,5 2807,7 x = 488,0 KH 2862,2	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0 0 nm RbH 2871,4	CsH 1116,7 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8 1621,5 CsH 1706,5				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0 LiH 1059,3 1059,6	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \\ \hline \\ \lambda_e \\ \hline \\ \hline \\ 1607,9 \\ 1614,5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} x = 514, \xi \\ \hline \mathrm{KH} \\ 1935, 6 \\ 1977, 7 \\ 1977, 8 \\ 2851, 5 \\ 3443, 5 \\ 2807, 7 \\ \hline x = 488, 0 \\ \hline \mathrm{KH} \\ 2862, 2 \\ 2920, 8 \end{array}$	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0 0 nm RbH 2871,4 3138,2	$\frac{\text{CsH}}{1116,7}$ 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8 1621,5 $\frac{\text{CsH}}{1706,5}$ 2379,1				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0 LiH 1059,3 1059,6 1059,6	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \\ \hline \\ \lambda_e \\ \hline \\ \hline \\ 1607,9 \\ 1614,5 \\ 1614,5 \\ 1614,5 \\ \end{array}$	$ x = 514, \xi KH 1935, 6 1977, 7 1977, 8 2851, 5 3443, 5 2807, 7 x = 488, 0 KH 2862, 2 2920, 8 2920, 9 $	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0 0 nm RbH 2871,4 3138,2 3138,3	$\frac{\text{CsH}}{1116,7}$ 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8 1621,5 CsH 1706,5 2379,1 2381,1				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC	LiH 926,0 926,3 926,3 842,9 846,0 LiH 1059,3 1059,6 1059,6 971,5	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \\ \lambda_e \\ \hline \\ \text{NaH} \\ 1607,9 \\ 1614,5 \\ 1614,5 \\ 1614,5 \\ 1653,5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} x = 514, \\ \hline \text{KH} \\ \hline 1935, \\ 6 \\ 1977, \\ 7 \\ 1977, \\ 8 \\ 2851, \\ 5 \\ 3443, \\ 5 \\ 2807, \\ 7 \\ \hline x = 488, \\ \hline \text{KH} \\ 2862, \\ 2920, \\ 8 \\ 2920, \\ 9 \\ 5714, \\ 1 \end{array}$	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0 0 nm RbH 2871,4 3138,2 3138,3 10681,3	$\frac{\text{CsH}}{1116,7}$ 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8 1621,5 CsH 1706,5 2379,1 2381,1 47274,3				
HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pStuttgart HF/pStuttgart+8e HF/Sadlej-pVTZ DHF-SF/Sadlej-pVTZ DHF-DC/Sadlej-pVTZ HF/pSBKJC HF/pSBKJC HF/pStuttgart	$\begin{array}{r} {\rm LiH} \\ 926,0 \\ 926,3 \\ 926,3 \\ 842,9 \\ 846,0 \\ \hline \\ {\rm LiH} \\ 1059,3 \\ 1059,6 \\ 1059,6 \\ 971,5 \\ 974,3 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} \lambda_e \\ \hline \text{NaH} \\ 1295,7 \\ 1301,6 \\ 1301,6 \\ 1302,6 \\ 1297,3 \\ \hline \\ \hline \\ \lambda_e \\ \hline \\ \hline \\ 1607,9 \\ 1614,5 \\ 1614,5 \\ 1614,5 \\ 1653,5 \\ 1640,2 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} x = 514, \xi \\ \hline \mathrm{KH} \\ \hline 1935, 6 \\ 1977, 7 \\ 1977, 8 \\ \hline 2851, 5 \\ 3443, 5 \\ 2807, 7 \\ \hline x = 488, 0 \\ \hline \mathrm{KH} \\ 2862, 2 \\ 2920, 8 \\ 2920, 8 \\ 2920, 9 \\ 5714, 1 \\ 6648, 8 \\ \end{array}$	5 nm RbH 1865,4 2041,3 2041,9 4356,6 4360,6 2193,0 0 nm RbH 2871,4 3138,2 3138,3 10681,3 11084,3	$\frac{\text{CsH}}{1116,7}$ 1491,5 1496,9 8321,0 10449,8 1621,5 $\frac{\text{CsH}}{1706,5}$ 2379,1 2381,1 47274,3 54517,8				

Tabela B.1: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos hidretos de metais alcalinos,
computadas em diversos comprimentos de onda de excitação λ_{ex} .

 $\lambda_{ex} = \text{estático}$ MgH_2 CaH_2 SrH_2 BaH_2 BeH_2 HF/Sadlej-pVTZ 282,1249,7449,5481,5414,9DHF-SF/Sadlej-pVTZ 249,6 $452,\! 6$ 488,1429,6 235,1DHF-DC/Sadlej-pVTZ 249,6 $452,\! 6$ 488,1429,6151,2HF/pSBKJC 246,5455,2495,1495,1439,3HF/pStuttgart 456, 6247,5469,0445,3469,0HF/pStuttgart+8e 488,5445,5326,5 $\lambda_{ex} = 632.8 \text{ nm}$ $\overline{\mathrm{MgH}}_2$ BeH_2 CaH_2 SrH_2 BaH_2 627,9 HF/Sadlej-pVTZ 283,2562,0687,8 $425,\! 6$ DHF-SF/Sadlej-pVTZ 283,0696,7565,1652,4350,2DHF-DC/Sadlej-pVTZ 283,0652,4222.7565.1696,7HF/pSBKJC 569,5279,5702,5 668,3630,0HF/pStuttgart 280,2571,3668,7703,2694,6 HF/pStuttgart+8e 702,4 682,5502,8 $\lambda_{ex} = 514.5 \text{ nm}$ BeH_2 MgH_2 CaH_2 SrH_2 BaH_2 HF/Sadlej-pVTZ 302,8 847,2 812,9 548,7634,6 DHF-SF/Sadlej-pVTZ 302,5857,5 637,7846,1449,0DHF-DC/Sadlej-pVTZ 846,2 302,5637,7857,5 282,7HF/pSBKJC 298,8643,3859,5 866,0 949.5HF/pStuttgart 299,5645,3819,1 929,41047,3HF/pStuttgart+8e 868,6 892,1663,3 $\lambda_{ex} = 488,0$ nm BeH_2 MgH_2 CaH_2 BaH_2 SrH_2 HF/Sadlej-pVTZ 309,6 661,2911,7 893,7 601,9 DHF-SF/Sadlej-pVTZ 309,3 664,3922,5 930,8 491,7DHF-DC/Sadlej-pVTZ 309,3664,3922,5931,0308,4HF/pSBKJC 305,6670,4922,1951,6 1117,7HF/pStuttgart 878,9 1028,01230,5306,3672,4HF/pStuttgart+8e 936,0 984,8 735,5

Tabela B.2: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) do modo de estiramento simé-
trico dos hidretos de metais alcalino-terrosos, computadas em diversos compri-
mentos de onda de excitação λ_{ex} .

		λ_e	x = estát	ico	
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	$3958,\! 6$	2885,3	$2558,\!5$	2229,7	$2164, 1^{a}$
HF/Sadlej-pVTZ	31,9	97,9	130,6	180,3	212,5
DHF-SF/Sadlej-pVTZ	32,1	98,7	$134,\! 6$	192,1	247,0
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	32,1	98,7	135,4	$195,\!8$	264,8
HF/pSBKJC	31,1	94,1	133,2	187,4	230,0
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$33,\!3$	106, 3	134,4	155,2	235,4
		λ_{ex}	$_{2} = 632,8$	nm	
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	$3958,\! 6$	2885,3	2558,5	2229,7	2304,1
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}$	$33,\!2$	104,9	$141,\! 6$	199,4	237,9
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$33,\!4$	$105,\!8$	$146,\! 1$	$213,\!2$	279,7
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$33,\!4$	$105,\!8$	$147,\!3$	219,2	$312,\!9$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$32,\!4$	100,8	144,7	$206,\!6$	$261,\!3$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$34,\! 6$	$113,\!8$	146, 1	$175,\!0$	268, 1
		λ_{ex}	$_{2} = 514,5$	nm	
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	$3958,\! 6$	2885,3	2558,5	2229,7	2304,1
HF/Sadlej-pVTZ	$33,\!9$	108,8	147,8	210,2	252,4
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	34,1	109,7	$152,\! 6$	$225,\!2$	$298,\!8$
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	34,1	109,7	$154,\! 0$	$233,\!0$	$344,\!9$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	33,1	104,5	151,1	$218,\!0$	279,5
HF/pStuttgart	$35,\!4$	118,0	$152,\! 6$	186, 4	287,5
		λ_{ex}	= 488,0	nm	
	HF	HCl	HBr	HI	HAt
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	$3958,\! 6$	2885,3	2558,5	2229,7	2304,1
HF/Sadlej-pVTZ	34,2	110,1	149,9	214,0	257,4
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	34,3	$111,\! 0$	$154,\!8$	$229,\!3$	$305,\!4$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	34,3	111, 1	$156,\!3$	$237,\!8$	$356,\!9$
$\rm HF/pSBKJC$	$33,\!3$	105,7	$153,\!3$	$221,\!9$	$285,\!8$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$35,\!6$	119,4	$154,\!8$	$190,\!3$	294,4

Tabela B.3: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos halogenetos de hidrogênio,
computadas em diversos comprimentos de onda de excitação λ_{ex} .

 ${}^{a}\tilde{\nu}_{k}$ harmônico nível B3LYP/Sadlej-pVTZ.

	Modo $\mu(a_i)$					
	H ₂ O	H ₂ S	$\frac{1040 \nu_1}{H_2Se}$	$\frac{(\alpha_1)}{H_2 Te^a}$	H ₂ Po ^b	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3657	$26\bar{1}5$	2345	2065	2014	
HF/Sadlej-pVTZ	87,5	188,2	228,7	$280,\!6$	318,1	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	87,8	189,4	$235,\! 6$	302,2	379,2	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$87,\!9$	189,4	236, 1	$303,\!8$	387,1	
HF/pSBKJC	85,4	185,8	$215,\! 6$	$278,\!9$	370,0	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$86,\! 6$	197,5	$233,\!5$	$265,\!0$	337,2	
		N	Iodo ν_2	(a_1)		
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	1595	1183	1034	861	809	
HF/Sadlej-pVTZ	0,8	4,6	6,6	11,4	15,0	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!8$	4,6	$6,\!8$	$12,\!4$	18,7	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,8	4,6	$6,\!8$	$12,\! 6$	20,5	
HF/pSBKJC	0,8	4,8	8,6	$15,\!1$	24,9	
HF/pStuttgart	0,6	4,1	6,6	$13,\!3$	19,2	
		Ν	Iodo ν_3	(b_2)		
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3756	2626	2358	2072	2018	
HF/Sadlej-pVTZ	24,2	80,2	102,9	142,9	167,8	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$24,\!3$	80,7	$105,\!3$	$151,\!4$	191,1	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$24,\!3$	80,7	105,7	153,7	204,4	
HF/pSBKJC	23,4	76,0	99,2	$149,\!3$	203,2	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	26,2	82,2	103,7	$134,\!4$	166,4	

Tabela B.4: Atividades de espalhamento Raman (em Å $^4u^{-1}$) dos calcogenetos de hidrogênio,
computadas no limite estático.

		N	Iodo ν_1	(a_1)	
	H_2O	H_2S	H_2Se	$H_2 Te^a$	H_2Po^b
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	3657	2615	2345	2065	2014
HF/Sadlej-pVTZ	92,3	204,3	250,8	314,0	360,4
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$92,\! 6$	205,7	$258,\!8$	$339,\!1$	$434,\!4$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$92,\! 6$	$205,\!8$	$259,\!6$	$_{343,5}$	$467,\!8$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$90,\! 0$	201,5	237,4	$313,\!2$	423,2
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$91,\!4$	$214,\! 6$	$256,\! 6$	$295,\!5$	$385,\!8$
		N	Iodo ν_2	(a_1)	
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	1595	1183	1034	861	809
HF/Sadlej-pVTZ	0,8	4,7	6,8	12,0	15,8
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!8$	4,8	7,0	$12,\!9$	$19,\! 6$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!8$	4,8	7,0	$13,\!2$	$21,\!8$
HF/pSBKJC	0,8	5,0	8,9	$15,\!8$	26,1
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$0,\!6$	4,2	6,8	$13,\!9$	20,1
		Ν	Iodo ν_3	(b_2)	
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3756	2626	2358	2072	2018
HF/Sadlej-pVTZ	25,8	88,9	115,9	166, 5	199,5
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$25,\!9$	89,5	$118,\!8$	$176,\! 6$	$227,\!9$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$25,\!9$	89,5	$119,\!4$	$180,\!9$	$259,\!8$
HF/pSBKJC	24,9	84,3	112,2	174,5	242,9
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	27,9	91,0	116, 9	$156,\!8$	198,7

Tabela B.5: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos calcogenetos de hidrogênio,
computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 632,8$ nm.

	M_{-}						
			$\frac{1000 \nu_1}{100}$	$\frac{(a_1)}{\prod T_a}$	II D-b		
~ / 1	H_2O	п25	п25е	п ₂ те"	$\Pi_2 P0^{\circ}$		
$\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =$	3657	2615	2345	2065	2014		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$94,\!9$	213,4	263,4	$333,\!2$	385,1		
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	92,6	205,7	$258,\!8$	$339,\!1$	$434,\!4$		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	92,6	$205,\!8$	$259,\!6$	343,5	$467,\!8$		
HF/pSBKJC	92,6	$210,\!3$	$249,\!8$	$332,\!9$	$454,\! 6$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	94,1	224,2	269,8	$313,\!0$	$416,\! 0$		
		N	Iodo ν_2	(a_1)			
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H ₂ Po		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	1595	1183	1034	861	809		
HF/Sadlej-pVTZ	0,8	4,8	6,9	12,3	16,2		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!8$	4,8	7,0	$12,\!9$	$19,\! 6$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,8	4,8	7,0	$13,\!2$	$21,\!8$		
HF/pSBKJC	0,8	5,1	9,1	16,2	26,8		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	0,6	4,2	6,9	$14,\!2$	$20,\!6$		
		Ν	Iodo ν_3	(b_2)			
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3756	2626	2358	2072	2018		
HF/Sadlej-pVTZ	26,7	93,9	123,4	180,6	218,7		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$25,\!9$	89,5	$118,\!8$	$176,\! 6$	$227,\!9$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$25,\!9$	89,5	119,4	$180,\!9$	259,8		
HF/pSBKJC	25,8	89,0	$119,\! 6$	189,5	267,0		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	28,8	96,0	$124,\! 6$	170,2	$218,\!3$		

Tabela B.6: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos calcogenetos de hidrogênio,
computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514,5$ nm.

		N	Iodo ν_1	(a_1)	
	H ₂ O	H_2S	H_2Se	$H_2 Te^a$	$H_2 Po^b$
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	3657	2615	2345	2065	2014
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	95,7	216,5	267,7	$339,\!9$	393,7
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	96, 1	218,1	$276,\!5$	$367,\!9$	479,0
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	96, 1	218,1	277,7	$376,\!8$	568,3
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$93,\!4$	$213,\!3$	254,1	$339,\!8$	$465,\! 6$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$95,\! 0$	227,5	274,4	$319,\!1$	427,1
		N	Iodo ν_2	(a_1)	
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	1595	1183	1034	861	809
HF/Sadlej-pVTZ	0,8	4,8	6,9	12,4	16,4
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!8$	4,8	7,1	$13,\!3$	20,1
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$0,\!8$	4,8	7,1	13,5	$22,\!8$
HF/pSBKJC	0,8	5,1	9,1	$16,\!3$	27,0
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	0,6	4,3	7,0	$14,\!3$	20,7
		Ν	Iodo ν_3	(b_2)	
	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te	H_2Po
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	3756	2626	2358	2072	2018
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	27,0	$95,\! 6$	126,0	185,5	$225,\! 6$
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	27,1	96, 3	$129,\!3$	$196,\!9$	258,3
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	27,1	96, 3	130, 1	$204,\!5$	328,0
HF/pSBKJC	26,1	$90,\! 6$	122,2	$194,\!8$	$275,\! 6$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	29,1	97,7	127,2	$174,\!9$	225,2

Tabela B.7: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos calcogenetos de hidrogênio,
computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.

		М	odo ν_1	a_1)	
	NH ₃	PH_3	AsH ₃	SbH ₃	$\operatorname{BiH}_3{}^a$
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	3337	2323	2116	1891	1733
HF/Sadlej-pVTZ	155,3	290,8	$350,\!6$	407,7	454,3
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$155,\!8$	292,7	$362,\!3$	$443,\! 6$	562,7
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$155,\!8$	292,7	$362,\!4$	$443,\!8$	$564,\! 0$
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$145,\!8$	$274,\! 6$	$344,\!3$	$441,\!9$	612,4
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$151,\! 6$	297,0	$358,\! 6$	412,0	518, 5
		М	odo $\nu_2($	$a_1)$	
	NH ₃	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}= ilde{ u}_k$	950	992	906	782	727
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	0,7	2,2	1,9	3,7	5,8
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,7	2,3	2,1	4,6	$10,\!3$
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	0,7	2,3	2,1	4,7	10,7
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	0,2	2,2	3,9	$10,\!0$	19,3
HF/pStuttgart	0,7	2,4	2,8	5,2	10,5
		N	Iodo ν_3	(e)	
	$\rm NH_3$	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3444	2328	2123	1894	1735
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	81,0	$230,\!5$	$275,\!3$	$_{368,5}$	426,7
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	81,2	231,7	$281,\!8$	389,4	481,4
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	81,2	231,7	282,1	390,8	487,2
m HF/pSBKJC	81,3	$219,\! 6$	$274,\! 6$	388,3	$503,\! 0$
IIE / Ctasttast					
HF/pStuttgart	84,0	236,1	287,6	367,2	447,5
HF/pStuttgart	84,0	236,1 N	$\frac{287,6}{\text{Iodo }\nu_4($	$\frac{367,2}{(e)}$	447,5
HF/pStuttgart	84,0 	236,1 N PH ₃	$\frac{287,6}{\text{Iodo }\nu_4(}$	$\frac{367,2}{(e)}$ SbH ₃	447,5 BiH ₃
$\tilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1} =$	84,0 NH ₃ 1627	236,1 N PH ₃ 1118	$\frac{287,6}{\text{Iodo }\nu_4(}$ $\frac{\text{AsH}_3}{1003}$	$ \begin{array}{r} 367,2 \\ (e) \\ SbH_3 \\ 831 \end{array} $	447,5 BiH ₃ 751
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1}}{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej-pVTZ}}$	84,0 NH ₃ 1627 2,1	236,1 N PH ₃ 1118 9,9	$ \begin{array}{r} 287,6 \\ Iodo \nu_4(\\ AsH_3 \\ 1003 \\ \overline{15,4} \end{array} $	$ \begin{array}{r} 367,2 \\ \hline (e) \\ 831 \\ \hline 24,0 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 447,5 \\ \overline{ BiH_3} \\ 751 \\ \overline{ 32,0} \\ \end{array} $
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$	$ \begin{array}{r} $	236,1 PH ₃ 1118 9,9 10,0	$ \begin{array}{r} 287,6 \\ \hline Iodo \ \nu_4 \\ \hline AsH_3 \\ 1003 \\ \hline 15,4 \\ 16,2 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{r} 367,2 \\ \hline (e) \\ \hline SbH_3 \\ 831 \\ \hline 24,0 \\ 28,5 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{r} 447,5 \\ BiH_3 \\ 751 \\ 32,0 \\ 48,2 \\ \end{array} $
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$	$ \begin{array}{r} 84,0 \\ \hline \\ 1627 \\ \hline \\ 2,1 \\ 2,1 \\ 2,1 \\ 2,1 \end{array} $	236,1 PH ₃ 1118 9,9 10,0 10,0	$ \begin{array}{r} 287,6 \\ \hline \text{Iodo } \nu_4(\\ \hline \text{AsH}_3 \\ 1003 \\ \hline 15,4 \\ 16,2 \\ 16,2 \\ 16,2 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{r} 367,2 \\ \hline (e) \\ 831 \\ \hline 24,0 \\ 28,5 \\ 28,7 \\ \end{array} $	$ \begin{array}{r} 447,5 \\ \hline BiH_3 \\ 751 \\ 32,0 \\ 48,2 \\ 49,5 \\ \end{array} $
$\frac{\tilde{\nu}_k/\text{cm}^{-1} =}{\frac{\text{HF/Sadlej-pVTZ}}{\text{DHF-SF/Sadlej-pVTZ}}}$ $\frac{\text{DHF-DC/Sadlej-pVTZ}}{\text{HF/pSBKJC}}$	$ \begin{array}{r} $	236,1 PH ₃ 1118 9,9 10,0 10,0 13,6	$\begin{array}{c} 287,6\\ \hline \text{Iodo} \ \nu_4(\\ AsH_3\\ 1003\\ \hline 15,4\\ 16,2\\ 16,2\\ 27,4\\ \end{array}$	$ \begin{array}{r} 367,2 \\ \hline (e) \\ \hline SbH_3 \\ 831 \\ \hline 24,0 \\ 28,5 \\ 28,7 \\ \hline 42,9 \end{array} $	$ \begin{array}{r} 447,5 \\ \hline BiH_3 \\ 751 \\ \hline 32,0 \\ 48,2 \\ 49,5 \\ \hline 76,6 \\ \end{array} $

Tabela B.8: Atividades de espalhamento Raman (em Å $^4u^{-1}$) dos compostos da família 15,
computadas no limite estático.

	MIT		$\frac{000 \nu_1}{100}$	$\frac{a_1}{CLII}$			
~ / _1	NH_3	PH_3	ASH_3	SDH_3	$B1H_3$ "		
$ \nu_k/\mathrm{cm}^{-1} = $	3337	2323	2116	1891	1733		
m HF/Sadlej-p $ m VTZ$	$165,\! 6$	$321,\!9$	392,5	$468,\! 6$	$530,\!9$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	166, 1	324,0	406,1	$511,\!3$	$662,\!8$		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	166, 1	$324,\! 0$	406,3	$512,\! 0$	668,0		
HF/pSBKJC	155,4	$_{303,5}$	$387,\!8$	510,2	$720,\!6$		
HF/pStuttgart	$161,\! 6$	328,7	399,4	470,5	610,7		
		М	odo ν_2	$a_1)$			
	NH ₃	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH ₃		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	950	992	906	782	727		
HF/Sadlej-pVTZ	$1,\!0$	3,5	2,9	5,1	7,2		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	1,0	3,5	3,1	$5,\!8$	11,2		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$1,\!0$	3,5	3,1	$5,\!9$	$11,\!8$		
HF/pSBKJC	0,4	3,1	4,4	10,8	20,5		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	1,0	3,5	4,4	6,8	10,9		
		N	fodo ν_3	(e)			
	$\rm NH_3$	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3		
$ ilde{ u_k}/{ m cm^{-1}} =$	3444	2328	2123	1894	1735		
HF/Sadlej-pVTZ	88,4	269,9	328,0	$463,\! 6$	552,4		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	88,6	271,4	$335,\!8$	$487,\! 6$	614,7		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	88,6	271,4	336,1	489,7	624,7		
HF/pSBKJC	88,8	258,1	328,4	487,1	639,3		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$91,\!8$	$276,\!9$	$341,\! 5$	$461,\!3$	$573,\! 6$		
		N	fodo ν_4	(e)			
	NH ₃	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	1627	1118	1003	831	751		
HF/Sadlej-pVTZ	2,0	9,9	15,3	23,2	30,6		
DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$2,\!0$	$9,\!9$	16, 1	28,1	$49,\!3$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	2,0	9,9	16,2	28,4	$51,\! 0$		
HF/pSBKJC	2,6	13,6	27,8	43,3	80,5		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	2,0	$11,\!8$	16,4	$_{30,6}$	$53,\! 0$		

Tabela B.9: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos compostos da família 15,
computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 632,8$ nm.

	Modo $\nu_1(a_1)$					
	NH_3	PH_3	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃ ^a	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3337	2323	2116	1891	1733	
HF/Sadlej-pVTZ	171,3	339,9	417,1	505,7	578,5	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$171,\!9$	342,2	$431,\!8$	$552,\!3$	724,3	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$171,\!9$	342,2	$432,\!0$	$553,\!4$	$733,\! 0$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	160,8	320,2	$413,\!3$	551,7	$786,\!8$	
HF/pStuttgart	167,3	347,2	423,1	$505,\!5$	667,2	
		М	odo $\nu_2($	$a_1)$		
	$\rm NH_3$	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	950	992	906	782	727	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}$	1,2	4,4	3,8	6,4	8,5	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	1,2	4,5	3,9	6,9	$12,\! 0$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	1,2	4,5	3,9	7,0	12,8	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$0,\!6$	3,8	4,9	11,4	21,2	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	1,2	4,4	5,6	8,1	11,5	
	Modo $\nu_3(e)$					
		N	Iodo ν_3	(e)		
	NH ₃	N PH ₃	lodo $ u_3()$ AsH ₃	(e) SbH ₃	BiH ₃	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	NH ₃ 3444	N PH ₃ 2328	lodo ν ₃ (AsH ₃ 2123	$(e) \\ SbH_3 \\ 1894$	BiH ₃ 1735	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1}}{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej-pVTZ}}$	NH ₃ 3444 92,6	N PH ₃ 2328 294,1	$ \begin{array}{r} $	(e) SbH ₃ 1894 526,9	BiH ₃ 1735 638,6	
$\widetilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \ \mathbf{HF}/\mathbf{Sadlej}\mathbf{-}\mathbf{pVTZ} \ \mathbf{DHF}\mathbf{-}\mathbf{SF}/\mathbf{Sadlej}\mathbf{-}\mathbf{pVTZ}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9	N PH ₃ 2328 294,1 295,7		(e) SbH ₃ 1894 526,9 552,2	BiH ₃ 1735 638,6 703,0	
$rac{ ilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1}=}{\mathrm{HF/Sadlej-pVTZ}} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \end{cases}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9	N PH ₃ 2328 294,1 295,7 295,7	$\begin{array}{c} \text{Iodo} \ \nu_3(\\ \text{AsH}_3\\ 2123\\ \hline 360,8\\ 369,4\\ 369,8\\ \end{array}$	$(e) \\ SbH_3 \\ 1894 \\ 526,9 \\ 552,2 \\ 554,9 \\ (e)$	BiH ₃ 1735 638,6 703,0 716,4	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 92,9 93,0	N PH ₃ 2328 294,1 295,7 295,7 281,8	$\begin{array}{c} \text{Iodo} \ \nu_3(\\ \text{AsH}_3 \\ 2123 \\ \hline 360,8 \\ 369,4 \\ 369,8 \\ \hline 361,9 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} (e) \\ SbH_3 \\ 1894 \\ 526,9 \\ 552,2 \\ 554,9 \\ 552,0 \end{array}$	$\begin{array}{r} {\rm BiH_3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 92,9 93,0 96,3	$\begin{array}{c} M \\ PH_3 \\ 2328 \\ 294,1 \\ 295,7 \\ 295,7 \\ 281,8 \\ 301,9 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm Iodo} \ \nu_3(\\ {\rm AsH}_3\\ 2123\\ 360,8\\ 369,4\\ 369,8\\ 361,9\\ 374,9\\ \end{array}$	$(e) \\ SbH_3 \\ 1894 \\ 526,9 \\ 552,2 \\ 554,9 \\ 552,0 \\ 523,3 \\ (e)$	$\begin{array}{r} {\rm BiH_3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\mathrm{HF/Sadlej-pVTZ}} \\ \mathrm{DHF}\mathrm{-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF}\mathrm{-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \end{array}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 93,0 96,3	M PH ₃ 2328 294,1 295,7 295,7 281,8 301,9 M	$\begin{array}{c} \text{Iodo} \ \nu_3(\\ \text{AsH}_3 \\ 2123 \\ \hline 360,8 \\ 369,4 \\ 369,8 \\ \hline 361,9 \\ 374,9 \\ \hline \text{Iodo} \ \nu_4(\end{array}$	$\begin{array}{c} (e) \\ & \mathrm{SbH}_3 \\ & 1894 \\ \hline 526,9 \\ 552,2 \\ 554,9 \\ \hline 552,0 \\ 523,3 \\ \hline (e) \end{array}$	$\begin{array}{r} {\rm BiH_3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$ $\frac{\mathrm{DHF}\mathrm{-DC}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}}$ $\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}}{\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 93,0 96,3 NH ₃	M PH ₃ 2328 294,1 295,7 295,7 281,8 301,9 W PH ₃	$\begin{array}{c} \text{Iodo} \ \nu_3(\\ \hline \text{AsH}_3 \\ 2123 \\ \hline 360,8 \\ 369,4 \\ 369,8 \\ \hline 361,9 \\ 374,9 \\ \hline \text{Iodo} \ \nu_4(\\ \hline \text{AsH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 1894 \\ \hline 526,9 \\ & 552,2 \\ & 552,0 \\ & 552,0 \\ & 523,3 \\ \hline (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm BiH_3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \\ \\ {\rm BiH_3} \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ & \mathrm{HF/Sadlej\text{-}pVTZ} \\ & \mathrm{DHF\text{-}SF/Sadlej\text{-}pVTZ} \\ & \mathrm{DHF\text{-}DC/Sadlej\text{-}pVTZ} \\ & \mathrm{HF/pSBKJC} \\ & \mathrm{HF/pSBKJC} \\ & \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \end{split}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 93,0 96,3 NH ₃ 1627	M PH3 2328 294,1 295,7 295,7 281,8 301,9 M PH3 1118	$\begin{array}{c} \mbox{Iodo} \ \nu_3(\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $	$\begin{array}{c} (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 1894 \\ \hline 526,9 \\ 552,2 \\ 554,9 \\ \hline 552,0 \\ 523,3 \\ \hline (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 831 \end{array}$	$\begin{array}{r} {\rm BiH_3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \\ \\ {\rm BiH_3} \\ 751 \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \\ \hline \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \end{split}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 93,0 96,3 NH ₃ 1627 2,0	M PH ₃ 2328 294,1 295,7 295,7 281,8 301,9 M PH ₃ 1118 9,8	$\begin{array}{c} \mbox{Iodo} \ \nu_3(\\ \mbox{AsH}_3\\ \ 2123\\ \ 360,8\\ \ 369,4\\ \ 369,8\\ \ 369,8\\ \ 361,9\\ \ 374,9\\ \ Iodo \ \nu_4(\\ \ \ AsH_3\\ \ 1003\\ \ 15,1\\ \end{array}$	(e) SbH ₃ 1894 526,9 552,2 554,9 552,0 523,3 (e) SbH ₃ 831 22,2	$\begin{array}{c} \text{BiH}_{3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \\ \hline \\ \text{BiH}_{3} \\ 751 \\ \hline \\ 29,0 \\ \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \\ \hline \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \end{split}$	NH ₃ 3444 92,6 92,9 92,9 93,0 96,3 NH ₃ 1627 2,0 2,0	M PH3 2328 294,1 295,7 295,7 281,8 301,9 M PH3 1118 9,8 9,9	$\begin{array}{c} \mbox{Iodo} \ \nu_3(\\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	$\begin{array}{c} (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 1894 \\ \hline 526,9 \\ & 552,2 \\ & 552,0 \\ & 552,0 \\ & 523,3 \\ \hline (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 831 \\ \hline 22,2 \\ & 27,5 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} \text{BiH}_{3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \\ \hline \\ \text{BiH}_{3} \\ 751 \\ \hline \\ 29,0 \\ 49,4 \\ \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \end{split}$	$\begin{tabular}{ c c c c c } \hline NH_3 \\ \hline 3444 \\ \hline 92,6 \\ 92,9 \\ 92,9 \\ 93,0 \\ 96,3 \\ \hline 0.0 \\ 96,3 \\ \hline NH_3 \\ 1627 \\ \hline 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ \hline 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ \hline 0.0 \\ 1000 \\ \hline 0.0 \\ \hline 0.0 \\ 1000 \\ \hline 0.0 \\ 1000 \\ \hline 0.0 \\ 1000 \\ \hline 0.0 \\ \hline 0.0 \\ 1000 \\ \hline 0.0 \\ \hline 0.0 \\ 1000 \\ \hline 0.0 \\ \hline$	M PH3 2328 294,1 295,7 281,8 301,9 M PH3 1118 9,8 9,9 9,9	$\begin{array}{c} {\rm Iodo} \ \nu_3(\\ {\rm AsH}_3\\ 2123\\ 360,8\\ 369,4\\ 369,8\\ 361,9\\ 374,9\\ {\rm Iodo} \ \nu_4(\\ {\rm AsH}_3\\ 1003\\ 15,1\\ 16,0\\ 16,0\\ 16,0\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 1894 \\ \hline 526,9 \\ & 552,2 \\ & 552,0 \\ \hline 523,3 \\ \hline (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 831 \\ \hline & 22,2 \\ & 27,5 \\ & 27,7 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm BiH_3}\\ 1735\\ 638,6\\ 703,0\\ 716,4\\ 728,7\\ 657,1\\ \\ {\rm BiH_3}\\ 751\\ \\ 29,0\\ 49,4\\ 51,2\\ \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ & \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ & \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ & \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ & \mathrm{HF/pSBKJC} \\ & \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \end{split}$	$\begin{tabular}{ c c c c c } \hline NH_3 \\ \hline 3444 \\ \hline 92,6 \\ 92,9 \\ 92,9 \\ 93,0 \\ 96,3 \\ \hline 0000000000000000000000000000000000$	$\begin{array}{c} & M \\ & \mathrm{PH_3} \\ & 2328 \\ & 294,1 \\ & 295,7 \\ & 295,7 \\ & 281,8 \\ & 301,9 \\ \hline & & \\ & 301,9 \\ \hline & & \\ & & $	$\begin{array}{c} \mbox{Iodo} \ \nu_3(\\ \mbox{AsH}_3\\ \ 2123\\ \ 360,8\\ \ 369,4\\ \ 369,8\\ \ 369,8\\ \ 361,9\\ \ 374,9\\ \ Iodo \ \nu_4(\\ \ \ AsH_3\\ \ 1003\\ \ \ 15,1\\ \ 16,0\\ \ 16,0\\ \ \ 27,9\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 1894 \\ \hline 526,9 \\ & 552,2 \\ & 552,2 \\ & 552,0 \\ & 552,0 \\ & 523,3 \\ \hline \\ (e) \\ & \mathrm{SbH_3} \\ & 831 \\ \hline \\ & 22,2 \\ & 27,5 \\ & 27,7 \\ & 42,9 \\ \end{array}$	$\begin{array}{r} \text{BiH}_{3} \\ 1735 \\ 638,6 \\ 703,0 \\ 716,4 \\ 728,7 \\ 657,1 \\ \hline \\ \text{BiH}_{3} \\ 751 \\ \hline \\ 29,0 \\ 49,4 \\ 51,2 \\ 82,2 \\ \end{array}$	

Tabela B.10: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos compostos da família 15,
computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514,5$ nm.

	$Modo \nu_1(q_1)$					
	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	$\frac{1}{\text{SbH}_3}$	BiH ₃ ^a	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3337	2323	2116	1891	1733	
HF/Sadlej-pVTZ	173,3	346,2	425,7	519,0	595,7	
DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$173,\!9$	$348,\!5$	$440,\!8$	567,0	$746,\!5$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$173,\!9$	348,5	$441,\! 0$	568,3	756,7	
HF/pSBKJC	162,7	326,0	422,3	566, 5	810,5	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	169,2	$353,\!6$	$431,\!4$	$517,\!9$	687,4	
		М	odo ν_2	$a_1)$		
	NH ₃	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	950	992	906	782	727	
HF/Sadlej-pVTZ	1,3	4,8	4,1	6,9	9,0	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	1,3	4,9	4,3	7,4	12,4	
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	1,3	4,9	4,3	7,5	13,2	
HF/pSBKJC	$0,\!6$	4,1	5,2	11,7	21,5	
HF/pStuttgart	$1,\!3$	4,7	6,1	8,7	11,8	
		N	Iodo ν_3	(e)		
	$\rm NH_3$	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3	
$ ilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1} =$	3444	2328	2123	1894	1735	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	94,1	$302,\!8$	372,7	550,5	671,4	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	94,4	304,4	381,5	576,2	$735,\!9$	
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	94,4	304,4	$381,\!9$	579,1	$750,\! 6$	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	94,5	290,4	374,1	$576,\! 0$	761,7	
HF/pStuttgart	97,9	$310,\!9$	386,9	546,3	688,1	
	Modo $\nu_4(e)$					
	$\rm NH_3$	PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	1627	1118	1003	831	751	
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}$ -pVTZ	2,0	9,8	15,0	21,8	28,3	
m DHF-SF/Sadlej-pVTZ	2,0	9,8	$15,\!9$	27,2	49,3	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	2,0	9,8	16,0	27,4	51,2	
HF/pSBKJC	2,5	13,5	27,9	42,7	82,6	
HF /nStuttgart	1.9	11.7	16,3	29,9	53.2	

Tabela B.11: Atividades de espalhamento Raman (em Å⁴u⁻¹) dos compostos da família 15,
computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.

	Modo $\nu_1(a_1)$						
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	$\mathrm{SnH}_4{}^a$	$\mathrm{PbH}_4{}^b$		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	2917	2187	2106	1955	1881		
HF/Sadlej-pVTZ	236,3	410,2	463,5	533,0	579,5		
DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$236,\! 6$	$412,\! 6$	485,4	$598,\! 0$	826, 4		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$236,\! 6$	412,7	485,5	598, 5	830,7		
HF/pSBKJC	232,2	$403,\!6$	486,8	$615,\! 6$	$944,\! 6$		
HF/pStuttgart	233,1	412,4	$482,\! 6$	598, 4	938,1		
		l	Modo ν_2	(e)			
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4		
$ ilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1} =$	1534	975	931	758	741		
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	8,0	19,2	28,4	$44,\!0$	57,2		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,0	$19,\!3$	$29,\!8$	$50,\!1$	$77,\!9$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,0	$19,\!3$	$29,\!8$	$50,\!2$	$79,\! 0$		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	7,9	19,2	31,7	$53,\! 0$	88,6		
HF/pStuttgart	6,6	18,0	29,0	$51,\!4$	82,5		
		Ν	Iodo ν_3	(f_2)			
	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4		
$ ilde{ u_k}/ ext{cm}^{-1} =$	3019	2191	2114	1901	1815		
$\rm HF/Sadlej-pVTZ$	152,7	186,9	230,9	262,9	$295,\!8$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$153,\! 0$	188,5	$246,\!5$	310,3	471,5		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	$153,\! 0$	188,5	246,7	$311,\!0$	478,5		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$151,\!3$	188,7	254,1	$328,\!1$	$556,\!8$		
HF/pStuttgart	156,0	187,2	237,9	292,9	488,0		
	Modo $\nu_4(f_2)$						
	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4		
$ ilde{ u_k}/ ext{cm}^{-1} =$	1306	914	819	677	670		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,1	2,0	2,4	5,8	8,1		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,1	2,1	2,8	8,1	17,1		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	$0,\!1$	2,1	2,8	8,2	17,6		
HF/pSBKJC	$\overline{0,1}$	$\overline{1,7}$	$\overline{3,1}$	$9,\!5$	$2\overline{4,1}$		
/ 1							

Tabela B.12: Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos compostos da família 14, computadas no limite estático.

 ${}^{a}\tilde{\nu}_{k}$ experimental de E. Eliav and U. Kaldor, Chem. Phys. Lett., 248, 405, (1996) e I. W. Levin, J. Chem. Phys., 46(3), 1176, (1967). ${}^{b}\tilde{\nu}_{k}$ experimental de X. Wang, L. Andrews, JACS, 125, 6581, (2003).

	Modo $u_1(a_1)$					
	CH4	SiH	GeH4	$\frac{(a_1)}{\operatorname{SnH}_4^a}$	PbH₄ ^b	
$\tilde{\nu}_{h}/\mathrm{cm}^{-1} =$	2917	2187	2106	1955	1881	
HF/Sadlei-pVTZ	252.5	453.8	517.5	608.8	671.1	
DHF-SF/Sadlei-pVTZ	252,0 252.8	456.6	543.1	686 8	978.6	
DHF-DC/Sadlei-pVTZ	252,8	456.7	543.2	687.5	985.3	
HF/pSBKJC	$\frac{232,3}{248.2}$	446.7	545.1	706.6	$\frac{1126.5}{1126.5}$	
HF/pStuttgart	249.1	456.3	540.4	686,4	1115,8	
/ 1 0	,	, 	Vodo va	(e)	,	
	CH4	SiH	$\frac{10 \text{ d} 0 \nu_2}{\text{GeH}_4}$	SnH ₄	PbH₄	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	1534	975	931	758	741	
HF/Sadlej-pVTZ	8,0	20,7	30,5	48,6	63,7	
DHF-SF/Sadlej-pVTZ	8,0	20,8	$31,\!9$	$55,\!1$	$85,\!6$	
$\rm DHF\text{-}DC/Sadlej\text{-}pVTZ$	8,0	20,8	$31,\!9$	$55,\!2$	86,8	
HF/pSBKJC	$7,\!9$	20,8	34,0	$58,\!3$	97,1	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	$6,\! 6$	19,4	$31,\! 0$	56, 4	89,4	
		Ν	Iodo ν_3	(f_2)		
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	3019	2191	2114	1901	1815	
HF/Sadlej-pVTZ	166,4	211,5	264,0	307,8	351,7	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	166,7	213,4	$282,\!8$	$366,\! 0$	$574,\!9$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	166,7	213,4	$282,\!9$	$366,\!9$	584,5	
HF/pSBKJC	165,0	213,2	291,2	385,7	681,7	
HF/pStuttgart	$169,\!9$	211,7	273,1	$345,\!4$	598,4	
	Modo $\nu_4(f_2)$					
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	1306	914	819	677	670	
HF/Sadlej-pVTZ	0,2	2,0	2,3	6,0	8,5	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,2	2,1	2,7	8,4	18, 1	
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	0,2	2,1	2,7	8,5	$18,\!6$	
HF/pSBKJC	0,1	1,7	3,0	9,9	25,6	
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	0,2	$1,\!9$	2,1	7,9	20, 1	

 ${\it Tabela~B.13:}$ Atividades de espalhamento Raman (em Å^4u^{-1}) dos compostos da família 14, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 632.8$ nm.

 $\tilde{\nu}_k$ experimental de E. Eliav and U. Kaldor, Chem. Phys. Lett., 248, 405, (1996) e I. W. Levin, J. Chem. Phys., 46(3), 1176, (1967). ${}^{b}\tilde{\nu}_{k}$ experimental de X. Wang, L. Andrews, JACS, 125, 6581, (2003).

	Modo $\nu_1(a_1)$					
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	$\mathrm{SnH}_4{}^a$	$\mathrm{PbH}_4{}^b$	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	2917	2187	2106	1955	1881	
HF/Sadlej-pVTZ	261,4	$478,\! 6$	548,5	653,2	725,5	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$261,\!8$	481,7	576, 4	$739,\!1$	$1071,\!3$	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$261,\!8$	481,7	$576,\! 5$	$740,\!0$	1079,7	
$\mathrm{HF/pSBKJC}$	$257,\!0$	471,2	$578,\!8$	760,2	1238,2	
HF/pStuttgart	$257,\!9$	481,3	573,7	738,2	1224,7	
		l	Modo ν_2	(e)		
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4	
$ ilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1} =$	1534	975	931	758	741	
HF/Sadlej-pVTZ	8,0	21,5	$31,\!6$	$51,\!3$	67,5	
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,0	$21,\!6$	33,0	$57,\!9$	89,8	
$_{ m DHF-DC/Sadlej-pVTZ}$	8,0	$21,\!6$	$33,\!1$	$58,\! 0$	91,2	
$\mathrm{HF/pSBKJC}$	7,9	$21,\!6$	$35,\!3$	$61,\!3$	101,7	
HF/pStuttgart	6,5	20,2	32,1	$59,\!3$	93,1	
	Modo $\nu_3(f_2)$					
		Ν	Iodo ν_3	(f_2)		
	CH_4	N SiH ₄	$\frac{\text{fodo }\nu_3}{\text{GeH}_4}$	$\frac{(f_2)}{\mathrm{SnH}_4}$	PbH_4	
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	$\begin{array}{c} \mathrm{CH}_{4} \\ \mathrm{3019} \end{array}$	$\frac{N}{\text{SiH}_4}$ 2191	$\frac{\text{fodo }\nu_3}{\text{GeH}_4}$ 2114	$\frac{(f_2)}{\operatorname{SnH}_4}$ 1901	PbH ₄ 1815	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1}=}{\mathrm{HF/Sadlej-pVTZ}}$	$ \begin{array}{r} CH_4 \\ 3019 \\ 174,0 \end{array} $	N SiH ₄ 2191 225,8	$\frac{\text{Iodo }\nu_3}{\text{GeH}_4}$ $\frac{2114}{283,5}$	(f_2) SnH ₄ 1901 334,7	$ PbH_4 \\ 1815 \\ 385,5 $	
$rac{ ilde{ u}_k/\mathrm{cm}^{-1}=}{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}$ DHF-SF/Sadlej-pVTZ	$ \begin{array}{r} CH_4 \\ 3019 \\ 174,0 \\ 174,3 \\ \end{array} $		$\frac{\text{Iodo }\nu_{3}}{\text{GeH}_{4}}$ $\frac{2114}{283,5}$ $304,1$	$(f_2) \\ SnH_4 \\ 1901 \\ 334,7 \\ 399,6 \\$	$\begin{array}{c} {\rm PbH}_4 \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$	$\begin{array}{r} \hline CH_4 \\ 3019 \\ \hline 174,0 \\ 174,3 \\ 174,3 \\ 174,3 \\ \end{array}$	N SiH ₄ 2191 225,8 227,8 227,8	$\frac{\text{fodo }\nu_{3}}{\text{GeH}_{4}}$ $\frac{2114}{283,5}$ $304,1$ $304,2$	$(f_2) \\ SnH_4 \\ 1901 \\ 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ \end{cases}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \end{array}$	
$ \begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF}\mathrm{-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF}\mathrm{-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \end{split} $	$\begin{array}{r} CH_4\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ \end{array}$	N SiH ₄ 2191 225,8 227,8 227,8 227,3	$\begin{array}{c} {\rm fodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ \hline 313,1 \end{array}$	$(f_2) \\ SnH_4 \\ 1901 \\ 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ 420,2 \\ \end{cases}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ \hline 759,6 \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$	$\begin{array}{r} CH_4\\ 3019\\ \hline 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \end{array}$	N SiH ₄ 2191 225,8 227,8 227,8 227,3 225,9	$\begin{array}{c} {\rm fodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ \hline 313,1 \\ 293,7 \\ \end{array}$	$(f_2) \\ SnH_4 \\ 1901 \\ 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ 420,2 \\ 376,9 \\ \end{cases}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ \hline 759,6 \\ 667,3 \\ \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$ $\frac{\mathrm{DHF}\mathrm{-DC}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}}$ $\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}}{\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}}$	$\begin{array}{r} CH_4\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \end{array}$	N SiH ₄ 2191 225,8 227,8 227,8 227,3 225,9 N	$\begin{array}{c} {\rm Iodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ 313,1 \\ 293,7 \\ \hline {\rm Iodo} \ \nu_4 \end{array}$	$(f_2) \\ SnH_4 \\ 1901 \\ 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ 420,2 \\ 376,9 \\ (f_2) \\ (f_2)$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ \hline 759,6 \\ 667,3 \\ \end{array}$	
$\frac{\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =}{\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{DHF}\mathrm{-SF}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}}$ $\frac{\mathrm{DHF}\mathrm{-DC}/\mathrm{Sadlej}\mathrm{-pVTZ}}{\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}}$ $\frac{\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}}{\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}}$	$\begin{array}{c} CH_4\\ 3019\\ \hline 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \hline CH_4\\ \end{array}$	N SiH ₄ 2191 225,8 227,8 227,8 227,8 227,3 225,9 N SiH ₄	$\begin{array}{c} {\rm fodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ \hline 313,1 \\ 293,7 \\ \hline {\rm fodo} \ \nu_4 \\ \hline {\rm GeH}_4 \end{array}$	$(f_2) \\ SnH_4 \\ 1901 \\ 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ 420,2 \\ 376,9 \\ (f_2) \\ SnH_4$	PbH ₄ 1815 385,5 639,2 650,5 759,6 667,3 PbH ₄	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ & \\ \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ & \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ & \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ & \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \\ & \\ \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \end{split}$	$\begin{array}{c} CH_4\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \hline \\ CH_4\\ 1306\\ \end{array}$	$\begin{tabular}{c} & & & \\ &$	$\begin{array}{c} {\rm fodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ 313,1 \\ 293,7 \\ \hline {\rm fodo} \ \nu_4 \\ {\rm GeH}_4 \\ 819 \end{array}$	$\begin{array}{c} (f_2) \\ \hline SnH_4 \\ 1901 \\ \hline 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ \hline 420,2 \\ 376,9 \\ \hline (f_2) \\ SnH_4 \\ 677 \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH}_4 \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ \hline 759,6 \\ 667,3 \\ \hline {\rm PbH}_4 \\ 670 \\ \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \\ \hline \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \end{split}$	$\begin{array}{c} CH_4\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \hline CH_4\\ 1306\\ 0,2\\ \end{array}$	N SiH ₄ 2191 225,8 227,8 227,8 227,3 225,9 N SiH ₄ 914 2,0	$\begin{array}{c} \mbox{Iodo} \ \nu_3 \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	$\begin{array}{c} (f_2) \\ & \operatorname{SnH}_4 \\ 1901 \\ & 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ & 420,2 \\ & 376,9 \\ \hline (f_2) \\ & \operatorname{SnH}_4 \\ & 677 \\ \hline & 6,1 \end{array}$	PbH ₄ 1815 385,5 639,2 650,5 759,6 667,3 PbH ₄ 670 8,7	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \\ \hline \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \end{split}$	$\begin{array}{c} CH_4\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \hline \\ CH_4\\ 1306\\ 0,2\\ 0,2\\ \end{array}$	$\begin{tabular}{ c c c c c } \hline N \\ \hline SiH_4 \\ 2191 \\ \hline 225,8 \\ 227,8 \\ 227,8 \\ 227,3 \\ 225,9 \\ \hline N \\ SiH_4 \\ 914 \\ \hline 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \end{tabular}$	$\begin{array}{c} {\rm Iodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ \hline 313,1 \\ 293,7 \\ \hline {\rm Iodo} \ \nu_4 \\ {\rm GeH}_4 \\ \hline 819 \\ \hline 2,2 \\ 2,6 \end{array}$	$\begin{array}{c} (f_2) \\ \hline {\rm SnH}_4 \\ 1901 \\ \hline 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ \hline 420,2 \\ 376,9 \\ \hline (f_2) \\ \hline {\rm SnH}_4 \\ 677 \\ \hline 6,1 \\ 8,6 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ \hline 759,6 \\ 667,3 \\ \hline \\ {\rm PbH_4} \\ 670 \\ \hline \\ 8,7 \\ 18,5 \\ \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline & \mathrm{HF/Sadlej\text{-}pVTZ} \\ & \mathrm{DHF\text{-}SF/Sadlej\text{-}pVTZ} \\ & \mathrm{DHF\text{-}DC/Sadlej\text{-}pVTZ} \\ & \mathrm{HF/pSBKJC} \\ & \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \hline & \\ \hline \\ \hline$	$\begin{array}{c} CH_4\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \hline \\ CH_4\\ 1306\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ \end{array}$	$\begin{tabular}{c} & & & \\ &$	$\begin{array}{c} {\rm fodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ \hline 313,1 \\ 293,7 \\ \hline {\rm fodo} \ \nu_4 \\ {\rm GeH}_4 \\ 819 \\ \hline 2,2 \\ 2,6 \\ 2,6 \\ 2,6 \end{array}$	$\begin{array}{c} (f_2) \\ & \operatorname{SnH}_4 \\ 1901 \\ & 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ & 420,2 \\ & 376,9 \\ \hline (f_2) \\ & \operatorname{SnH}_4 \\ & 677 \\ \hline & 6,1 \\ & 8,6 \\ & 8,6 \\ & 8,6 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ 759,6 \\ 667,3 \\ \hline \\ {\rm PbH_4} \\ 670 \\ \hline \\ 8,7 \\ 18,5 \\ 19,1 \\ \end{array}$	
$\begin{split} \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \mathrm{HF/pStuttgart} \\ \\ \hline \tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} = \\ \hline \\ \hline \mathrm{HF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-SF/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{DHF-DC/Sadlej-pVTZ} \\ \mathrm{HF/pSBKJC} \\ \end{split}$	$\begin{array}{c} {\rm CH_4}\\ 3019\\ 174,0\\ 174,3\\ 174,3\\ 172,6\\ 177,7\\ \hline\\ {\rm CH_4}\\ 1306\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ \end{array}$	$\begin{tabular}{ c c c c c c } \hline N \\ \hline SiH_4 \\ 2191 \\ \hline 225,8 \\ 227,8 \\ 227,8 \\ 227,3 \\ 225,9 \\ \hline N \\ SiH_4 \\ 914 \\ \hline 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ 2,0 \\ 1,6 \\ \hline \end{tabular}$	$\begin{array}{c} {\rm Iodo} \ \nu_3 \\ {\rm GeH}_4 \\ 2114 \\ \hline 283,5 \\ 304,1 \\ 304,2 \\ 313,1 \\ 293,7 \\ \hline {\rm Iodo} \ \nu_4 \\ {\rm GeH}_4 \\ 819 \\ \hline 2,2 \\ 2,6 \\ 2,6 \\ 2,9 \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} (f_2) \\ \hline SnH_4 \\ 1901 \\ \hline 334,7 \\ 399,6 \\ 400,6 \\ \hline 420,2 \\ 376,9 \\ \hline (f_2) \\ \hline SnH_4 \\ 677 \\ \hline 6,1 \\ 8,6 \\ 8,6 \\ \hline 10,1 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} {\rm PbH_4} \\ 1815 \\ \hline 385,5 \\ 639,2 \\ 650,5 \\ \hline 759,6 \\ 667,3 \\ \hline \\ {\rm PbH_4} \\ 670 \\ \hline \\ 8,7 \\ 18,5 \\ 19,1 \\ 26,3 \\ \end{array}$	

Tabela B.14: Atividades de espalhamento Raman (em $Å^4u^{-1}$) dos compostos da família 14, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 514,5$ nm.

 $\overline{\tilde{\nu}_k}$ experimental de E. Eliav and U. Kaldor, Chem. Phys. Lett., 248, 405, (1996) e I. W. Levin, J. Chem. Phys., 46(3), 1176, (1967). ${}^b\tilde{\nu}_k$ experimental de X. Wang, L. Andrews, JACS, 125, 6581, (2003).

	Modo v ₁ (a ₁)						
	CH4	SiH	GeH ₄	$\frac{\alpha_1}{\operatorname{SnH}_4^a}$	PbH ₄ ^b		
$\tilde{\nu}_k/\mathrm{cm}^{-1} =$	2917	2187	2106	1955	1881		
HF/Sadlei-pVTZ	264.5	487.2	559.3	668.8	744 6		
DHF-SF/Sadlei-pVTZ	264.8	490.4	587.9	757.5	1104.4		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	264.8	490.4	588.1	758.4	1113,4		
HF/pSBKJC	260,0	479,7	590,4	779,0	1278,1		
$\mathrm{HF/pStuttgart}$	260,9	489,9	585,2	$757,\! 6$	1263,7		
		l	Modo ν_2	(e)			
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH ₄	PbH_4		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1} =$	1534	975	931	758	741		
HF/Sadlej-pVTZ	8,0	21,8	32,0	52,2	68,8		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,0	$21,\!9$	33,4	$58,\!9$	91,2		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	8,0	$21,\!9$	33,4	$59,\! 0$	$92,\! 6$		
HF/pSBKJC	$7,\!9$	21,9	35,7	$62,\!3$	103,3		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	6,5	20,5	32,4	60,7	$94,\!3$		
		Ν	Iodo ν_3	(f_2)			
	CH_4	SiH_4	${\rm GeH}_4$	SnH_4	PbH_4		
$ ilde{ u}_k/{ m cm}^{-1}=$	3019	2191	2114	1901	1815		
$\mathrm{HF}/\mathrm{Sadlej}\operatorname{-pVTZ}$	$176,\! 6$	230,7	290,3	344,2	$397,\! 6$		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	$176,\!9$	$232,\!9$	311,5	$411,\!5$	$662,\!3$		
DHF-DC/Sadlej-pVTZ	$176,\!9$	$232,\!9$	$311,\!6$	$412,\!6$	674,2		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	$175,\!3$	$232,\!3$	320,7	$432,\!4$	787,7		
HF/pStuttgart	180,4	$230,\!9$	$301,\!0$	$388,\!1$	692,2		
	Modo $\nu_4(f_2)$						
	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4	PbH_4		
$ ilde{ u_k}/ ext{cm}^{-1} =$	1306	914	819	677	670		
$\overline{\mathrm{HF}}/\mathrm{Sadlej}$ -pVTZ	0,2	2,0	2,2	6,2	8,8		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{SF}/\mathrm{Sadlej} ext{-}\mathrm{pVTZ}$	0,2	2,0	2,6	8,6	18,7		
$\mathrm{DHF} ext{-}\mathrm{DC}/\mathrm{Sadlej ext{-}}\mathrm{pVTZ}$	0,2	2,0	2,6	8,7	19,3		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pSBKJC}$	0,2	1,6	2,9	10,2	26, 5		
$\mathrm{HF}/\mathrm{pStuttgart}$	0,3	1,8	2,0	8,0	20,5		

 ${\it Tabela~B.15:}$ Atividades de espalhamento Raman (em ${\rm \AA^4u^{-1}})$ dos compostos da família 14, computadas no comprimento de onda de excitação $\lambda_{ex} = 488,0$ nm.

 $\tilde{\nu}_k$ experimental de E. Eliav and U. Kaldor, Chem. Phys. Lett., 248, 405, (1996) e I. W. Levin, J. Chem. Phys., 46(3), 1176, (1967). ${}^{b}\tilde{\nu}_{k}$ experimental de X. Wang, L. Andrews, JACS, 125, 6581, (2003).

Apêndice C

A Transformação de Contato: Um Método Alternativo à Teoria de Perturbação

Em química quântica, a equação de Schrödinger da maioria dos problemas de interesse não possue uma solução exata. Porém, soluções aproximadas podem ser obtidas através de métodos de aproximações sucessivas, como a *teoria de perturbação* [107]. A partir de um sistema modelo semelhante, denominado sistema de ordem zero, cuja solução da equação de Schrödinger é conhecida (a solução de ordem zero), a teoria de perturbação permite calcular correções sucessivas para as autofunções de ordem zero e seus autovalores. Se o sistema de ordem zero for propriamente escolhido, a medida que mais termos da série perturbativa são adicionados, as autofunções e suas propriedades corrigidas tornam-se mais próximas daquelas do sistema de interesse, também chamado de sistema perturbado. Neste apêndice será apresentada uma alternativa à teoria de perturbação para corrigir a energia e outras propriedades do problema de ordem zero, conhecida como transformação canônica de operadores ou transformação de contato [108, 109]. Esta transformação, quando aplicada sobre o operador hamiltoniano do sistema de interesse, permite obter, assim como na teoria de perturbação, energias corretas até uma certa ordem na série perturbativa, a partir das soluções do problema de ordem zero.

C.1 A transformação de representação e a transformação de contato

A representação matricial da equação de Schrödinger independente do tempo, expressa numa base ortonormal arbitrária A das funções $|a_i\rangle$, assume a seguinte forma:

$$[a|H|a] = \boldsymbol{E} \tag{C.1}$$

onde

$$E_{ij} = \langle a_i | H | a_j \rangle \tag{C.2}$$

Se as funções $|a_i\rangle$ não são autofunções do operador hamiltoniano H, a matriz de energia E apresentará elementos do tipo:

$$E_{ij} \neq 0$$
, quando $i \neq j$

Assim, a resolução da Eq. (C.1) consiste em encontrar uma representação ortonormal A^X onde a matriz E assume a forma diagonal:

$$\begin{bmatrix} a^X | H | a^X \end{bmatrix} = \mathbf{E}^X \tag{C.3}$$
e
$$E_{ij}^X = 0, \quad \text{se } i \neq j$$

Assume-se aqui que a base A é a solução para o problema de ordem zero:

$$[a|H^{(0)}|a] = \mathbf{E}^{(0)}$$
 (C.4)
e
 $E_{ij}^{(0)} = 0, \quad \text{se } i \neq j$

onde o operador $H^{(0)}$ é o primeiro termo da expansão perturbativa do hamiltoniano H da Eq. (C.1) na variável λ , conhecida como parâmetro de perturbação, ou seja,

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \cdots$$
 (C.5)

sendo $0 \le \lambda \le 1$.

Se $[a^X|a]$ e $[a|a^X]$ são as matrizes de transformação compostas dos elementos

$$\left[a^X|a\right]_{ij} = \langle a_i^X|a_j\rangle \tag{C.6}$$

$$\left[a|a^X\right]_{ij} = \langle a_i|a_j^X \rangle, \tag{C.7}$$

a transformação de representação da forma matricial da equação de Schrödinger da base A para A^X será dada por:

$$\left[a^{X}|H|a^{X}\right] = \left[a^{X}|a\right]\left[a|H|a\right]\left[a|a^{X}\right]$$
(C.8)

onde

$$\left[a^{X}|H|a^{X}\right]_{ij} = \sum_{m} \sum_{n} \langle a_{i}^{X}|a_{m}\rangle \langle a_{m}|H|a_{n}\rangle \langle a_{n}|a_{j}^{X}\rangle \tag{C.9}$$

As matrizes de passagem $[a|a^X]$ e $[a^X|a]$ são ortogonais, ou seja,

$$[a|a^{X}]^{-1} = [a|a^{X}]^{\dagger} = [a^{X}|a]$$
(C.10)

onde $[a|a^X]^{\dagger}$ é a matriz adjunta de $[a|a^X]$ (complexo cojungada transposta). Elas podem ser escritas como uma expansão de Taylor de uma matriz hermitiana $\lambda[s]$,¹ conforme é mostrado a seguir [108]:

$$[a|a^{X}] = [1] + i\lambda[s] - \frac{1}{2!}\lambda^{2}[s]^{2} - \frac{i}{3!}\lambda^{3}[s]^{3} + \frac{1}{4!}\lambda^{4}[s]^{4} + \cdots$$
(C.11)

$$= \exp\left(i\lambda\left[s\right]\right) \tag{C.12}$$

Nesta expansão, "[1]" é uma matriz identidade. Uma vez que [s] é hermitiana, ela pode ser considerada como a representação matricial de um operador hermitiano S na base A, ou seja,

$$[s] = [a|S|a] \tag{C.13}$$

e, se substituírmos (C.13) em (C.12), obtêm-se

$$[a|a^X] = [a|\exp(i\lambda S)|a]$$
(C.14)

$$\left[a^{X}|a\right] = \left[a|\exp\left(-i\lambda S\right)|a\right] \tag{C.15}$$

¹O parâmetro de perturbação λ , que aparece multiplicando a matriz hermitiana [s], é introduzido por uma questão de conveniência, para permitir que os diversos termos da transformação de contato sejam classificados de acordo com sua potência em λ , assim como é feito na teoria de pertubação.

Definindo $T \equiv \exp(i\lambda S)$, as matrizes de passagem serão escritas como segue:

$$\begin{bmatrix} a|a^X \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a|T|a \end{bmatrix} \tag{C.16}$$

$$\begin{bmatrix} a^X | a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a | T^{-1} | a \end{bmatrix}$$
(C.17)

onde $T^{-1} = \exp(-i\lambda S)$.

Sejam ξ , η , \cdots um conjunto de variáveis dinâmicas, relativas à representação A, que obedecem a álgebra não comutativa da mecânica quântica, possuindo cada uma delas seu respectivo operador hermitiano $\hat{\xi}$, $\hat{\eta}$, \cdots . O operador hamiltoniano expresso em termos destas variáveis será grafado como $H(\hat{\xi}, \hat{\eta}, \cdots)$. Se ξ^X , η^X , \cdots representam outro conjunto de variáveis dinâmicas, que satizfazem as mesmas equações de movimento que ξ , η , \cdots , pode-se definir um novo hamiltoniano $H^X(\hat{\xi}^X, \hat{\eta}^X, \cdots)$ que satisfaça à igualdade:

$$H^X(\hat{\xi}^X, \hat{\eta}^X, \cdots) = H(\hat{\xi}, \hat{\eta}, \cdots)$$
(C.18)

Contanto que a função hamiltoniana H possa ser escrita em termos de monônios em que as variáveis dinâmicas estejam elevadas a expoentes inteiros positivos ou nulos,

$$\mathbf{H} = \xi^r \eta^s \dots + \xi^t \eta^u \dots + \dots, \qquad r, s, t, u \dots = 0, 1, 2 \dots$$
(C.19)

a transformação de contato do operador H será dada por [108]:

$$H^X(\hat{\xi},\hat{\eta},\cdots) = T^{-1}H(\hat{\xi},\hat{\eta},\cdots)T$$
(C.20)

Se reescrevermos a Eq. (C.8) substituindo as matrizes de transformação $[a^X|a]$ e $[a|a^X]$ nela por (C.14) e (C.15), obteremos:

$$\left[a^{X}|H|a^{X}\right] = \left[a|T^{-1}|a][a|H|a][a|T|a\right]$$
(C.21)

É importante ressaltar que na Eq. (C.21), as funções $|a_i\rangle \in |a_i^X\rangle$ estão escritas em termos das variáveis ξ , η , \cdots enquanto $T \in H$ são expressos nos respectivos operadores destas variáveis, ou seja, $T = T(\hat{\xi}, \hat{\eta}, \cdots) \in H = H(\hat{\xi}, \hat{\eta}, \cdots)$. De acordo com (C.8), H = |a][a|H|a][a|, e assim,

$$\left[a^{X}|H|a^{X}\right] = \left[a|T^{-1}HT|a\right] \tag{C.22}$$

Segundo (C.20), a equação acima pode ainda ser escrita como:

$$\left[a^X|H|a^X\right] = \left[a|H^X|a\right] \tag{C.23}$$

Esta equação mostra que o novo operador H^X , gerado através da transformação de contato (C.20), tem uma representação matricial na base A que é idêntica à representação de H na base A^X . No que concerne o problema da determinação do conjunto de funções $|a_i^X\rangle$ que são autofunções do operador H, a Eq. (C.23) nos diz que existe um operador H^X , relacionado com H via (C.20), que tem as $|a_i\rangle$ como suas autofunções e, além disso, seus autovalores são idênticos aos autovalores de H. Portanto, se for possível determinar a forma do operador S da Eq. (C.13) para que (C.23) seja satisfeita, será possível determinar as energias do sistema de interesse. Além disso, se P é um operador que pode ser representado por monômios dos operadores $\hat{\xi}, \hat{\eta}, \cdots$ assim como H, então

$$\left[a^{X}|P|a^{X}\right] = \left[a|P^{X}|a\right],\tag{C.24}$$

ou seja, pode-se obter os valores de quaisquer observáveis para o sistema de interesse, a partir das soluções do problema de ordem zero. O Apêndice D ilustra como as seções de choque Raman das transições fundamentais podem ser corrigidas para anarmonicidade mecânica utilizado a transformação de contato.

C.2 Correções de ordem finita para a energia

Na seção anterior foi mostrado que os autovalores de H podem ser determinados a partir do conjunto de funções ortonormais $|a_i\rangle$ da base A, que são as soluções para o problema de ordem zero, desde que as integrais do tipo $\langle a_i | H^X | a_i \rangle$ possam ser calculadas. Porém, a fim de que H^X possa ser gerado a partir de H via (C.20), ainda é necessário obter uma regra para determinar a forma do operador S.

Reescrevendo (C.20) com H substituído por sua expansão (C.5), o operador H^X assume a forma mostrada a seguir:

$$H^{X} = T^{-1}HT
 (C.25)
 = e^{-i\lambda S}He^{i\lambda S}
 = \left(1 - i\lambda S - \frac{1}{2!}\lambda^{2}S^{2} + \cdots\right)\left(H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^{2}H^{(2)} + \cdots\right)\left(1 + i\lambda S - \frac{1}{2!}\lambda^{2}S^{2} + \cdots\right)$$

Se H^X também for espandido em série de potências do parâmetro de perturbação λ ,

$$H^{X} = (H^{X})^{(0)} + \lambda (H^{X})^{(1)} + \lambda^{2} (H^{X})^{(2)} + \cdots$$
 (C.26)

podemos então igualar H^X nestas duas equações e coletar os termos de mesma ordem em λ ,

obtendo:

$$(H^X)^{(0)} = H^{(0)} \tag{C.27}$$

$$(H^X)^{(1)} = H^{(1)} - i \left[S, H^{(0)} \right]$$
(C.28)

$$(H^X)^{(2)} = H^{(2)} - \frac{i}{2} \left[S, H^{(1)} + (H^X)^{(1)} \right]$$
(C.29)

onde os colchetes denotam a soma antissimétrica do produto de um par de operadores, conhecida como comutador, *e.g.* $[S, H^{(0)}] \equiv SH^{(0)} - H^{(0)}S$. A Eq. (C.28) mostra que, se S for constituído de maneira a satisfazer a igualdade

÷

$$H^{(1)} = i \left[S, H^{(0)} \right] \tag{C.30}$$

então, as energias $\boldsymbol{E}^{(1)}$ da equação

$$[a|H^X|a] = \boldsymbol{E}^{(1)} \tag{C.31}$$

serão iguais \boldsymbol{E}^{X} da Eq. (C.3), a menos de um erro de segunda ordem em λ , pois agora

$$H^X = (H^X)^{(0)} + \lambda^2 (H^X)^{(2)} + \cdots$$
 (C.32)

Portanto, a Eq. (C.30) estabelece a regra para constituir uma transformação de contato que permite obter energias $E_{ii}^X \approx E_{ii}^{(1)} = \langle a_i | H^X | a_i \rangle$ corretas até a primeria ordem na expansão perturbativa. Se o operador S for tal que, além da condição (C.30), a igualdade

$$H^{(2)} = +\frac{i}{2} \left[S, H^{(1)} \right] \tag{C.33}$$

também for verdadeira, então as energias provenientes da integral $\langle a_i | H^X | a_i \rangle$ serão de segunda ordem, ou seja,

$$[a|H^X|a] = \boldsymbol{E}^{(2)} \tag{C.34}$$

se

е

$$H^{(1)} = i \left[S, H^{(0)} \right] \tag{C.35}$$

$$H^{(2)} = +\frac{i}{2} \left[S, H^{(1)} \right] \tag{C.36}$$

Porém, ao invés da forma acima, a maneira mais conveniente de determinar S para produzir energias de 2^a , 3^a , \cdots ordem é o uso de transformações de contato sucessivas, onde

$$T = T_n \cdots T_2 T_1 \tag{C.37}$$

sendo T_n o operador da *n*-ésima transformação, cujo S correspondente é S_n . Para maiores informações sobre as transformações de contato sucessivas, consulte as referências [108, 109].

Apêndice D

Correções de Anarmonicidade via Transformações de Contato

A metodologia adotada no capítulo 3 para o tratamento do efeito da anarmonicidade mecânica sobre as seções de choque Raman das transições fundamentais, de combinação e sobretom, fundamenta-se no uso de uma transformação de contato capaz de remover os termos anarmônicos do hamiltoniano vibracional. Nesta seção é deduzida a expressão utilizada naquele capítulo para o cálculo das seções de choque Raman das transições fundamentais, corrigidas para a anarmonicidade mecânica cúbica e corretas até a segunda ordem na transformação de contato (veja Apêndice C para maiorres detalhes sobre o formalismo da transformação de contato).

O momento de transição transformado do efeito Raman é obtido quando as funções de onda vibracionais anarmônicas ψ^{ana} e a componente $\rho\sigma$ ($\rho, \sigma = x, y$ ou z) da polarizabilidade $\alpha_{\rho\sigma}$ são sujeitas a transformação de contato $T = e^{i\lambda S}$ [110]

$$\langle \psi_f^{\text{ana}} | \alpha_{\rho\sigma} | \psi_i^{\text{ana}} \rangle = \langle \psi_f^{\text{har}} | T \alpha_{\rho\sigma} T^{-1} | T \psi_i^{\text{har}} \rangle = \langle \psi_f^{\text{har}} | \alpha_{\rho\sigma}' | \psi_i^{\text{har}} \rangle \tag{D.1}$$

onde $\psi^{\rm har}$ é dada pelo produto das Nfunções de onda $\psi^{\rm har}_{v_k}$ do oscilador harmônico unidimensional,

$$\psi^{\text{har}} = \psi_{v_1}^{\text{har}} \psi_{v_2}^{\text{har}} \cdots \psi_{v_k}^{\text{har}} \cdots \psi_{v_N}^{\text{har}}$$
(D.2)

sendo N o número de modos normais, e

$$\alpha'_{\rho\sigma} \equiv T\alpha_{\rho\sigma}T^{-1} = e^{i\lambda S}\alpha_{\rho\sigma}e^{-i\lambda S} = (1 + i\lambda S - \lambda^2 S^2/2\cdots)\alpha_{\rho\sigma}(1 - i\lambda S - \lambda^2 S^2/2\cdots)$$
(D.3)

Os operadores para esta transformação foram reportados por Amat e colaboradores em [63] e são expressos em função das coordenadas normais adimensionais¹ q_k e de seus momentos conjugados p_k . Por essa razão, a polarizabilidade é expandida em série de Taylor em torno da geometria de equilíbrio na base de coordenadas normais adimensionais para que a transformação dada pelo Equação D.3 possa ser efetuada:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\boldsymbol{q}) = (\alpha_{\rho\sigma})_{eq} + \sum_{k} \left(\frac{\partial\alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_{k}}\right)_{eq} q_{k} + \lambda \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^{2}\alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_{k}\partial q_{l}}\right)_{eq} q_{k}q_{l} + \lambda^{2} \frac{1}{6} \sum_{k,l,m} \left(\frac{\partial^{3}\alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_{k}\partial q_{l}\partial q_{m}}\right)_{eq} q_{k}q_{l}q_{m} + \cdots$$
(D.4)

Substituindo (D.4) em (D.3) e coletando os termos de mesma ordem de magnitude no parâmetro de perturbação λ , obtêm-se os termos que compõe $\alpha'_{\rho\sigma}$ [111]

$$\alpha_{\rho\sigma}^{\prime(0)} = (\alpha_{\rho\sigma})_{eq} + \sum_{k} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k}\right)_{eq} q_k \tag{D.5}$$

$$\alpha_{\rho\sigma}^{\prime(1)} = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k \partial q_l} \right)_{eq} q_k q_l + i \left[S, \alpha_{\rho\sigma}^{\prime(0)} \right]$$
(D.6)

$$\alpha_{\rho\sigma}^{\prime(2)} = \frac{1}{6} \sum_{k,l,m} \left(\frac{\partial^3 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k \partial q_l \partial q_m} \right)_{eq} + i \left[S, \alpha_{\rho\sigma}^{\prime(1)} \right]$$
(D.7)

onde [a, b] representa o comutador dos operadores $a \in b$. A comutação $[S, \alpha_{\rho\sigma}^{\prime(i)}]$, com $i = 1, 2 \cdots$, aparece na polarizabilidade transformada $\alpha_{\rho\sigma}^{\prime(i)}$ porque o operador S, que é função das coordenadas e dos momentos $S \equiv S(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$, possue termos que não comutam com a polarizabilidade $\alpha_{\rho\sigma}(\boldsymbol{q})$, em virtude da álgebra não-comutativa dos operadores $q_k \in p_k$, $[q_k, p_l] = i\hbar \delta_{kl}$. Substituindo (D.5) – (D.7) em (D.1) e desconsiderando a terceira derivada da polarizabilidade, que aparece em (D.7), bem como termos em λ de ordem superior a dois, chega-se ao momento de transição transformado $M'_{\rho\sigma}$ utilizado nos cálculos do capítulo 3. No caso de uma transição fundamental, $M'_{\rho\sigma}$ assume a forma particular [64]

$$M'_{\rho\sigma} = M'^{(0)}_{\rho\sigma,k}(v_k) + M'^{(1)}_{\rho\sigma,k}(v_k) + M'^{(2)}_{\rho\sigma,klm}(v_k, v_l, v_m) = \langle \psi^{\text{har}}_{v_1} \cdots \psi^{\text{har}}_{v_k} \cdots \psi^{\text{har}}_{v_N} | \alpha'^{(0)}_{\rho\sigma} + \alpha'^{(1)}_{\rho\sigma} + \alpha'^{(2)}_{\rho\sigma} | \psi^{\text{har}}_{v_1} \cdots \psi^{\text{har}}_{(v_k+1)} \cdots \psi^{\text{har}}_{v_N} \rangle$$
(D.8)

¹Utiliza-se coordenadas normais do tipo $q_k = (2\pi c \tilde{\nu}_k/\hbar)^{1/2} Q_k$, sendo Q_k as coordenadas normais com dimensão de massa^{1/2} comprimento, para simplificar o procedimento de manipulação algébrica da expressão (D.3).

onde

$$M_{\rho\sigma,k}^{\prime(0)}(v_k) = \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k}\right)_{eq} \left[\frac{(v_k+1)}{2}\right]^{1/2} \tag{D.9}$$

$$M_{\rho\sigma,klm}^{\prime(1)}(v_k) = \langle \psi_{v_1}^{\text{har}} \cdots \psi_{v_k}^{\text{har}} \cdots \psi_{v_N}^{\text{har}} | \alpha_{\rho\sigma}^{\prime(1)} | \psi_{v_1}^{\text{har}} \cdots \psi_{(v_k+1)}^{\text{har}} \cdots \psi_{v_N}^{\text{har}} \rangle = 0 \quad (D.10)$$
$$M_{\rho\sigma,klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) = \frac{1}{2} \left[\frac{(v_k+1)}{2} \right]^{1/2} \left(A_k^1 + \sum_{\substack{l \ l \neq k}} B_{kl}^1 + \sum_{\substack{l,m \ m,l \neq k \ m < l}} C_{klm}^1 \right) +$$

$$+\frac{1}{4} \left[\frac{(v_k+1)}{2} \right]^{1/2} \left(2A_k^3 + \sum_{\substack{l \ l \neq k}} B_{kl}^3 \sum_{\substack{l,m \\ m,l \neq k} m < l} C_{klm}^3 + \sum_{\substack{l,m,n \\ n \neq m \neq l \neq k} m < l} D_{klmn}^3 \right)$$
(D.11)

As funções A_k^i , B_{kl}^i , C_{klm}^i (i = 1 ou 3) e D_{klmn}^3 estão definidas no trabalho de Wiletts e outros [64] em termos das constantes de força quadráticas e cúbicas, das derivadas primeira e segunda da polarizabilidade e dos números quânticos vibracionais v_k , v_l e v_m . A análise dos termos que compõe $M'_{\rho\sigma}$ mostra que o primeiro momento $M'^{(0)}_{\rho\sigma,k}(v_k)$ está relacionado com as intensidades das transições Raman fundamentais vindas de um potencial mecânico puramente harmônico enquanto as correções de anarmonicidade são introduzidas por $M'^{(2)}_{\rho\sigma,klm}(v_k, v_l, v_m)$.

A expressão para a seção de choque Raman Stokes vibracional nas condições de iluminação e observação descritas no capítulo 3 é dada por [55]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_k} = \frac{(2\pi)^4}{90} (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_k)^4 B(\boldsymbol{v}, T) \left[S_k^{(0)}(v_k) + S_{klm}^{(2)}(v_k, v_l, v_m)\right] g_k \qquad (D.12)$$

onde

$$B(\boldsymbol{v},T) = \frac{\prod_{k} e^{-E_{k}(v_{k})/k_{B}T}}{\prod_{k} \sum_{v_{k}} e^{-E_{k}(v_{k})/k_{B}T}}$$
(D.13)

$$S_k^{(0)}(v_k) = 45 \left[\bar{\alpha}_k^{\prime(0)}(v_k) \right]^2 + 7 \left[\gamma_k^{\prime(0)}(v_k) \right]^2$$
(D.14)

$$S_{klm}^{(2)}(v_k, v_l, v_m) = 45 \left[\bar{\alpha}_{klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) \right]^2 + 7 \left[\gamma_{klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) \right]^2$$
(D.15)

$$\bar{\alpha}_{k}^{\prime(0)}(v_{k}) = \frac{1}{3} \sum_{\rho} \left[M_{\rho\rho,k}^{\prime(0)}(v_{k}) \right]$$
(D.16)

$$\bar{\alpha}_{klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) = \frac{1}{3} \sum_{\rho} \left[M_{\rho\rho,klm}^{\prime(0)}(v_k, v_l, v_m) \right]$$
(D.17)

$$\left[\gamma_{k}^{\prime(0)}(v_{k})\right]^{2} = \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\rho} \sum_{\sigma \neq \rho} \left[M_{\rho\rho,k}^{\prime(0)}(v_{k}) - M_{\sigma\sigma,k}^{\prime(0)}(v_{k}) \right]^{2} + 6 \left[M_{\rho\sigma,k}^{\prime(0)}(v_{k}) \right]^{2} \right\}$$
(D.18)

$$\left[\gamma_{klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) \right]^2 = \frac{1}{4} \left\{ \sum_{\rho} \sum_{\sigma \neq \rho} \left[M_{\rho\rho,klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) - M_{\sigma\sigma,klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) \right]^2 + 6 \left[M_{\rho\sigma,klm}^{\prime(2)}(v_k, v_l, v_m) \right]^2 \right\},$$

$$\rho = x, y, \text{ ou } z$$

$$(D.19)$$

Na expressão (D.12), $\tilde{\nu}_{ex}$ e $\tilde{\nu}_k$ denotam, respectivamente, os números de onda da energia de excitação Raman e da k-ésima vibração (não necessariamente harmônica) e g_k é a degenerescência da vibração k. Em (D.13), $E_k(v_k)$ é a energia do estado vibracional v_k , k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em que o espectro Raman é obtido. No caso de um potencial puramente hamônico, (D.12) assume uma forma mais simples [1]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\nu_k} = \frac{(2\pi)^4}{90} \frac{(\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\omega}_k)^4}{(1 - e^{-hc\tilde{\omega}_k/k_BT})} \left\{ 45 \left[\bar{\alpha}_k^{\prime(0)}\right]^2 + 7 \left[\gamma_k^{\prime(0)}\right]^2 \right\} g_k \tag{D.20}$$

onde os invariantes rotacionais da polarizabilidade $\bar{\alpha}_k'^{(0)}$
e $\gamma_k'^{(0)}$ não dependem mais do número quântic
o v_k

$$\bar{\alpha}_{k}^{\prime(0)} \equiv \left[\bar{\alpha}_{k}^{\prime(0)}(v_{k})\right] \times (v_{k}+1)^{-1/2}$$
 (D.21)

$$\gamma_k^{\prime(0)} \equiv \left[\gamma_k^{\prime(0)}(v_k)\right] \times (v_k + 1)^{-1/2}$$
 (D.22)

Observe que o símbolo $\tilde{\nu}_k$ foi substituído por $\tilde{\omega}_k$ em (D.20) para enfatizar que este número de onda agora corresponde ao de uma vibração harmônica. Esta forma compacta para a seção de choque Raman harmônica é possivel porque a dependência da função $S_k^{(0)}(v_k)$ no número quântico v_k pode ser fatorada e, consequentemente, o produto $B(\boldsymbol{v},T)S_k^{(0)}(v_k)$ pode ser somado exatamente em v_k . Para chegar na forma (D.20) partindo de $B(\boldsymbol{v},T)S_k^{(0)}(v_k)$, basta fazer a soma sobre v_k , e então o produto sobre os modos normais de vibração (variável l abaixo), obtendo [111]

$$B(\boldsymbol{v},T)S_{k}^{(0)}(v_{k}) = \frac{\prod_{l} e^{-E_{l}(v_{l})/k_{B}T}}{\prod_{l} \sum_{v_{l}=0}^{\infty} e^{-E_{l}(v_{l})/k_{B}T}} (v_{k}+1) \left\{ 45 \left[\bar{\alpha}_{k}^{\prime(0)} \right]^{2} + 7 \left[\gamma_{k}^{\prime(0)} \right]^{2} \right\}$$
$$= \frac{1}{(1-e^{-hc\bar{\omega}_{k}/k_{B}T})} \left\{ 45 \left[\bar{\alpha}_{k}^{\prime(0)} \right]^{2} + 7 \left[\gamma_{k}^{\prime(0)} \right]^{2} \right\}$$
(D.23)

Contudo, quando a correção de anarmonicidade dada pela função $S_{klm}^{(2)}(v_k, v_l, v_m)$ é incluída na expressão para o cálculo da seção de choque, a expressão resultante torna-se demasiadamente complexa no que diz respeito a sua dependência nos números quânticos v_k , $v_l e v_m$, tornando difícil determinar uma forma fechada como em (D.23). Portanto, optou-se por um método numérico para incluir o efeito da temperatura sobre as seções de choque Raman anarmônicas, onde o produto $B(\mathbf{v},T) \left[S_k^{(0)}(v_k) + S_{klm}^{(2)}(v_k,v_l,v_m) \right]$ é computado explicitamente nas variáveis v_k e k, sob a restrição de que a população total nos diversos estados vibracionais, definidos pelo vetor de estado $\mathbf{v} = (v_1 \cdots v_k \cdots v_{3N-6})$, não seja inferior à 99,999%, garantido uma convergência de cinco dígitos nas seções de choque Raman. Para a temperatura em que as seções de choque Raman foram obtidas no capítulo 3 (de 300 K), Yao e Overend [111] sustentam, com base em cálculos numéricos, que o uso da energia do oscilador harmônico na representação de $B(\mathbf{v},T)$ é uma boa aproximação e, por esta razão, essa aproximação foi adotada nos cálculos daquele capítulo. Finalmente, os números de onda anarmônicos $\tilde{\nu}_k$ em (D.12) foram calculados a partir das constantes espectroscópicas \tilde{w}_k, x_{kl} e $x_{l_k l_k}$ tomadas do trabalho de Strey e Mills [54]

$$\tilde{\nu}_{k} = \tilde{\omega}_{k} + x_{kk}(1+g_{k}) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} x_{kl}g_{l} + x_{l_{k}l_{k}}$$
(D.24)

Referências Bibliográficas

- [1] Long, D. A. The Raman Effect, A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules; John Wiley & Sons, LTD: England, 2002.
- [2] Dirac, P. A. M. Proc. R. Soc. Lond. A **1927**, 114, 710.
- [3] Olsen, J.; Jorgensen, P. J. Chem. Phys. **1985**, 82, 3235.
- [4] Christiansen, O.; Halkier, A.; Koch, H.; ; Jørgensen, P.; Helgaker, T. J. Chem. Phys. 1998, 108, 2801.
- [5] Jorgensen, P.; Jensen, H. J. A. J. Chem. Phys. **1988**, 89, 3654.
- [6] Hättig, C.; Christiansen, O.; Joergensen, P. J. Chem. Phys. 1997, 107, 10592.
- [7] Salek, P.; Vahtras, O.; Helgaker, T.; Ågren, H. J. Chem. Phys. 2002, 117, 9630.
- [8] Dalton, a molecular electronic structure program, Release 2.0 (2005), see http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html.
- [9] Stanton, J. F.; Gauss, J.; Watts, J. D.; Szalay, P. G.; ; with contributions from A. A. Auer,; Bartlett, R. J.; Benedikt, U.; Berger, C.; Bernholdt, D.; Bomble, Y.; Christiansen, O.; Heckert, M.; Heun, O. .; Huber, C.; -C. Jagau, T.; Jonsson, D.; Jusélius, J.; Klein, K.; Lauderdale, W.; Matthews, D. A.; Metzroth, T.; O'Neill, D.; Price, D.; Prochnow, E.; Ruud, K.; Schiffmann, F.; Stopkowicz, S.; Vázquez, J.; and the integral packages MOLECULE (Almlöf, J. and Taylor, P. R.), Wang, F.: ABACUS (Helgaker, T.; Jensen, H. J. Aa.; PROPS (Taylor, P. R.), Jørgensen, P. and Olsen, J.), and ECP routines by Mitin, A. V. and van Wüllen, C., J. W. "CFOUR, Coupled Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantumchemical program package", (For the current version, see http://www.cfour.de).
- [10] Jensen, H. J. A.; Saue, T.; Visscher, L.; with contributions from V. Bakken,; Eliav, E.; Enevoldsen, T.; Fleig, T.; Fossgaard, O.; Helgaker, T.; Laerdahl, J.; Larsen, C. V.; Norman, P.; Olsen, J.; Pernpointner, M.; Pedersen, J. K.; Ruud, K.; Salek, P.; van Stralen, J. N. P.; Thyssen, J.; Visser, O.; Winther, T. "DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC04.0 (2004)", (See http://dirac.chem.sdu.dk).
- [11] Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. A. V.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. J. Comput. Chem. 2001, 22, 931.

- [12] Sadlej, A. J. Collect. Czech. Chem. Commun. 1988, 53, 1995.
- [13] Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. J. Chem. Phys. 1984, 81, 6026.
- [14] Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuβ, H. Mol. Phys. 1993, 80, 1431.
- [15] Vidal, L. N. Dissertação de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas: Campinas/SP, 2004.
- [16] Placzek, G. The Rayleigh and Raman Scattering; United States Atomic Energy Commision: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California, UCRL Translation No. 526 (L), Physics, 1959.
- [17] Asher, S. A.; Johnson, C. R. J. Phys. Chem. **1985**, 89, 1375.
- [18] de Miranda, S. G.; Vazquez, P. A. M. J. Braz. Chem. Soc. 2002, 13, 324.
- [19] McIver Jr., A. K. J. W. J. Chem. Phys. 1979, 70, 2014.
- [20] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. J. Comput. Chem. 1993, 14, 1347.
- [21] Gaussian 98, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001,.
- [22] Caillie, C. V.; Amos, R. D. Phys. Chem. Chem. Phys. 2000, 2, 2123.
- [23] Pecul, M.; Rizzo, A. J. Chem. Phys. 2002, 116, 1259.
- [24] Neugebauer, J.; Reiher, M.; Hess, B. A. J. Chem. Phys. 2002, 117, 8623.
- [25] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Quim. Nova **2003**, 26, 507.
- [26] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Int. J. Quantum Chem. 2005, 103, 632-648.
- [27] Quinet, O.; Champagne, B. J. Chem. Phys. 2001, 115, 6293.
- [28] O'Neill, D.; Kállay, M.; Gauss, J. Mol. Phys. 2007, 105, 2447.
- [29] Pecul, M.; Coriani, S. Chem. Phys. Lett. 2002, 355, 327.
- [30] Pecul, M.; Rizzo, A. Chem. Phys. Lett. 2003, 370, 578.
- [31] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Chem. Phys. 2006, 321, 209.
- [32] Corni, S.; Cappelli, C.; Cammi, R.; Tomasi, J. J. Phys. Chem. A 2001, 105, 8310.
- [33] Helgaker, T.; Joergensen, P.; Olsen, J. Molecular Electronic-Structure Theory; John Wiley & Sons, LTD: New York, 2000.
- [34] Feller, D. The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations;
 : , J. Comp. Chem., 1996, 17(13), 1571.

- [35] Vidal, L. N.; Vazquez, P. A. M. Revista Brasileira de Aplicações em Vácuo, submetido 2008, .
- [36] Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. Can. J. Chem. 1992, 70, 612.
- [37] Dolg, M.; Peterson, K. A.; Schwerdtfeger, P.; Stoll, H. "Pseudopotentials of the Stuttgart/Cologne group (Revision: July 02, 2007)", http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/index.en.html.
- [38] Balasubramanian, K. Relativistic Effects in Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.
- [39] Dyall, K. G. J. Chem. Phys. **1994**, 100, 2118.
- [40] Kaupp, M.; v. R. Schleyer, P.; Stoll, H.; Preuss, H. J. Chem. Phys. 1991, 94, 1360.
- [41] Kellö, V.; Sadlej, A. J.; Faegri Jr., K. Phys. Rev. A **1993**, 47, 1715.
- [42] Sadlej, A. J.; Urban, M.; Gropen, O. Phys. Rev. A 1991, 44, 5547.
- [43] Fernández-Sánchez, J. M.; Montero, S. J. Chem. Phys. 1989, 90, 2909.
- [44] Keefe, C.; Innis, S. M. J. Mol. Struct. 2006, 785, 192.
- [45] Aiga, F.; Sasagane, K.; Itoh, R. J. Chem. Phys. 1993, 99, 3779.
- [46] Hättig, C.; Heβ, B. A. Chem. Phys. Lett. **1995**, 233, 359.
- [47] Quinet, O.; Champagne, B.; Kirtman, B. J. Comp. Chem. 2001, 22, 1920.
- [48] Wong, A. T.; Bacskay, G. B.; Hush, N. S.; Bogaard, M. P. Mol. Phys. 1991, 74, 1037.
- [49] Avila, G.; Tejeda, G.; Fernández, J. M.; Montero, S. J. Mol. Spectrosc. 2003, 220, 259.
- [50] Avila, G.; Tejeda, G.; Fernández, J. M.; Montero, S. J. Mol. Spectrosc. 2004, 223, 166.
- [51] Avila, G.; Tejeda, G.; Fernández, J. M.; Montero, S. J. Mol. Spectrosc. 2004, 228, 38.
- [52] Seidler, P.; Kongsted, J.; Christiansen, O. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 11205.
- [53] Montero, S. J. Chem. Phys. 1982, 77, 23.
- [54] Strey, G.; Mills, I. M. J. Mol. Spectrosc. 1976, 59, 103.
- [55] Montero, S. Indian J. Pure and Appl. Phys. 1978, 16, 186.
- [56] Shaffer, W. H. Rev. Mod. Phys. **1944**, 16, 245.
- [57] Montero, S. J. Chem. Phys. 1980, 72, 2347.

- [58] Johrdall, J. M. Phys. Rev. **1934**, 45, 87.
- [59] Milne, W. E. Cálculo Numérico; Ed. Polígono S.A.: São Paulo, 1968.
- [60] Domingo, C.; Escribano, R.; Murphy, W. F.; Montero, S. J. Chem. Phys. 1982, 77, 4353.
- [61] Wilson, Jr., E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C. Molecular Vibrations, The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra; Dover Publications, Inc.: New York, 1980.
- [62] Orduna, F.; Domingo, C.; Montero, S.; Murphy, W. F. Mol. Phys. 1982, 45, 65.
- [63] Amat, G.; Goldsmith, M.; Nielsen, H. H. J. Chem. Phys. 1957, 27, 838.
- [64] Willetts, A.; Handy, N. C.; Jr., W. H. G.; Jayatilaka, D. J. Phys. Chem. 1990, 94, 5608.
- [65] Herzberg, G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules; D. Van Nostrand Company, Inc.: New York, 1945.
- [66] Albrecht, A. C. J. Chem. Phys. **1961**, 34, 1476.
- [67] Tang, J.; Albrecht, A. C. J. Chem. Phys. 1971, 49, 1144.
- [68] Peticolas, W. L.; Nafie, L.; Stein, P.; Fanconi, B. J. Chem. Phys. 1970, 52, 1576.
- [69] Albrecht, A. C.; Hutley, M. C. J. Chem. Phys. 1971, 55, 4438.
- [70] Johnson, B. B.; Peticolas, W. L. Ann. Rev. Phys. Chem. 1976, 27, 465.
- [71] Blazej, D. C.; Peticolas, W. L. J. Chem. Phys. 1980, 72, 3134.
- [72] Tonks, D. L.; Page, G. B. Chem. Phys. Lett. 1979, 66, 449.
- [73] Newton, R. G. Am. J. Phys. **1976**, 44, 639.
- [74] III, T. R.; Peticolas, W. L. J. Phys. Chem. 1995, 99, 14647.
- [75] III, T. R.; Kumble, R.; Mukherjee, A.; Jr., M. E. B.; Spiro, T. G. J. Phys. Chem. 1996, 100, 12076.
- [76] Lee, S. Y.; Heller, E. J. J. Chem. Phys. 1979, 71, 4777.
- [77] Heller, E. J.; Sundberg, R. L.; Tannor, D. J. Phys. Chem. 1982, 86, 1822.
- [78] Myers, A. B.; Mathies, R. A.; Tannor, D. J.; Heller, E. J. J. Chem. Phys. 1982, 77, 3857.
- [79] Tannor, D. J.; Heller, E. J. J. Chem. Phys. 1982, 77, 202.
- [80] Myers, A. B. J. Raman Spect. 1997, 28, 389.
- [81] Neugebauer, J.; Baerends, E. J.; Efremov, E. V.; Ariese, F.; Gooijer, C. J. Phys. Chem. A 2005, 109, 2100.
- [82] Neese, F.; Petrenko, T.; Ganyushin, D.; Olbrich, G. Coord. Chem. Rev. 2007, 251, 288.
- [83] Petrenko, T.; Neese, F. J. Chem. Phys. 2007, 127, 164319.
- [84] Mennucci, B.; Cappelli, C.; Cammi, R.; Tomasi, J. Theor. Chem. Acc. 2007, 117, 1029.
- [85] Guthmuller, J.; Champagne, B. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 3215.
- [86] Kelley, A. M. J. Phys. Chem. A 2008, 112, 11975.
- [87] Kiewisch, K.; Neugebauer, J.; Reiher, M. J. Chem. Phys. 2008, 129, 204103.
- [88] Neugebauer, J.; Hess, B. J. Chem. Phys. 2004, 120, 11564.
- [89] Jarzecki, A. A. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 2926.
- [90] Gaff, J. F.; Franzen, S. J. Phys. Chem. A **2009**, 113, 5414.
- [91] Stanton, J. F.; Gauss, J.; Watts, J. D.; Szalay, P. G.; Bartlett, R. J.; with contributions from,; Auer, A. A.; Bernholdt, D. E.; Christiansen, O.; Harding, M. E.; Heckert, M.; Heun, O.; Huber, C.; Jonsson, D.; Jusélius, J.; Lauderdale, W. J.; Metzroth, T.; Michauk, C.; O'Neill, D. P.; Price, D. R.; Ruud, K.; Schiffmann, F.; Varner, M. E.; Vázquez, J.; the integral packages MOLECULE,; Almlöf, J.; Taylor, P. R.; PROPS,; Taylor, P. R.; ABACUS,; Helgaker, T.; Jensen, H. J. A.; Jørgensen, P.; Olsen, J. (See http://www.aces2.de).
- [92] Long, D. A. Raman Spectroscopy; McGraw-Hill: New York, 1977.
- [93] Doktorov, E. V.; Malkin, I. A.; Man'ko, V. I. J. Mol. Spectrosc. 1977, 64, 302.
- [94] Berger, R.; Fischer, C.; Klessinger, M. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 7157.
- [95] Hassing, S.; Mortensen, S. J. Chem. Phys. **1980**, 73, 1078.
- [96] Lucas, N. J. D. J. Phys. B 1973, 6, 155.
- [97] Phillips, D. L.; Zgierski, M. Z.; Myers, A. B. J. Phys. Chem. 1993, 97, 1800.
- [98] Serrano-Andrés, L.; Merchán, M.; Nebot-Gil, I.; Lindh, R.; Roos, B. O. J. Chem. Phys. 1993, 98, 3151.
- [99] Widmark, P.-O.; Åke Malmqvist, P.; Roos, B. O. Theor. Chim. Acta 1990, 77, 291.
- [100] Kaufmann, K.; Baumeister, W.; Jungen, M. J. Phys. B 1989, 22, 2223.
- [101] Norman, P.; Bishop, D. M.; Jensen, H. J. A.; Oddershede, J. J. Chem. Phys. 2001, 115, 10323.

- [102] Ci, X.; Myers, A. B. J. Chem. Phys. 1992, 96, 6433.
- [103] Kramers, H. A.; Heisenberg, W. Z. Phys. **1925**, 31, 681.
- [104] Helgaker, T.; Ruud, K.; Bak, K. L.; Jorgensen, P.; Olsen, J. Faraday Disc. 1994, 99, 165.
- [105] Bermejo, D.; Montero, S. J. Chem. Phys. 1984, 81, 3835.
- [106] Shimanouchi, T. "Molecular Vibrational Frequencies" in NIST Chemistry WebBook; NIST Standard Reference Database 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899, 2001 (http://webbook.nist.gov).
- [107] Szabo, A.; Ostlund, N. S. Modern Quantum Chemistry; Dover Publications, Inc.: New York, 1996.
- [108] Suto, E. Dissertação de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas: Campinas/SP, 1987.
- [109] Thomas, L. H. J. Chem. Phys. **1942**, 10, 532.
- [110] Secroun, C.; Barbe, A.; Jouve, P. J. Mol. Spectrosc. 1973, 45, 1.
- [111] Yao, S. J.; Overend, J. Spectrochimica Acta 1976, 32A, 1059.