

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

GUSTAVO JULIANI COSTA

ESTUDO NUMÉRICO DO ESPECTRO RAMAN RESSONANTE
ANARMÔNICO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

DISSERTAÇÃO

CURITIBA

2017

GUSTAVO JULIANI COSTA

**ESTUDO NUMÉRICO DO ESPECTRO RAMAN RESSONANTE
ANARMÔNICO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do título de Mestre em Química, do
Programa de Pós-Graduação em Química, da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C837e Costa, Gustavo Juliani
2017 Estudo numérico do espectro Raman ressonante anarmônico de moléculas diatômicas / Gustavo Juliani Costa.-- 2017.
76 f.: il.; 30 cm.

Texto em português, com resumo em inglês.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. Área de Concentração: Físico-Química, Curitiba, 2017

Bibliografia: p. 66-75.

1. Química - Dissertações. 2. Raman, Espectroscopia de. 3. Monte Carlo, Método de. 4. Anarmonicidade. 5. Schrödinger, Equação de. 6. Teoria quântica. 7. Físico-química. I. Vidal, Luciano Nassif. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: Ed. 23 -- 540

Biblioteca Ecoville da UTFPR, Câmpus Curitiba



FOLHA DE APROVAÇÃO

ESTUDO NUMÉRICO DO ESPECTRO RAMAN RESSONANTE ANARMÔNICO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

por

GUSTAVO JULIANI COSTA

Esta Dissertação foi apresentada em 28 de Março de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal
Orientador

Prof. Dr. Antonio Carlos Borin
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Pedro Antônio Muniz Vazquez
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Fernando Molin
Coordenador do PPGQ

Ao meu saudoso avô, João Juliani.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Prof. Dr. Luciano Nassif Vidal por me permitir ter a honra de trabalhar sob sua exímia e dedicada orientação no Laboratório de Química Teórica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), sem a qual este trabalho não poderia ser realizado. Muito Obrigado.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Borin por me permitir desfrutar da estrutura do Grupo de Pesquisa em Fotofísica Computacional. Agradeço enormemente a meticulosa atenção em todas as dúvidas e por me apresentar novos conhecimentos no âmbito de estrutura eletrônica de moléculas, métodos multiconfiguracionais e programas computacionais.

À Prof^a. Dra. Paula Cristina Rodrigues pelos ensinamentos sobre Termodinâmica Clássica, bem como seu interesse sobre meu desenvolvimento acadêmico.

Ao Prof. Dr. Pedro Antonio Muniz Vazquez pela contribuição na elaboração do tema deste estudo, bem como a expansão da rede de colaboração científica.

Ao Prof. Dr. Rafael Carvalho Barreto por disponibilizar e auxiliar no uso dos recursos computacionais do Departamento Acadêmico de Física da UTFPR, do mesmo modo que a compilação do pacote de Química Quântica **DALTON** neste ambiente.

Ao Prof. Dr. Rodolfo Gotardi Begiato do Departamento Acadêmico de Matemática da UTFPR por todos os primorosos ensinamentos sobre análise numérica.

Ao prof. Dr. Rogério Custodio por gentilmente fornecer a implementação computacional da metodologia Monte Carlo Quântico Variacional desenvolvida em seu Grupo de Pesquisa, a qual foi de grande proveito na realização deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, avós e a Francielli Sousa Santana por todo amor e suporte.

A todos os meus amigos de graduação e pós-graduação com quem tive o prazer de conviver durante este período.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

COSTA, Gustavo Juliani. **ESTUDO NUMÉRICO DO ESPECTRO RAMAN RESSONANTE ANARMÔNICO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS**. 2017. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Neste estudo, os espectros Raman ressonante das moléculas de H_2 e O_2 foram computados através da resolução numérica da equação de Schrödinger vibracional utilizando potenciais completamente anarmônicos, obtidos através de métodos *ab initio* multiconfiguracionais. O problema vibracional foi resolvido através da simulação de Monte Carlo Quântico Variacional Modificado (MCQVM) e do método de Interação de Configurações Vibracional (VCI). As intensidades RR foram calculadas através da teoria independente do tempo do efeito RR. Exceto pela PES do estado eletrônico excitado $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 , a qual não pôde ser plenamente descrita devido a um cruzamento evitado entre estados eletrônicos, as demais PESs apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais das constantes espectroscópicas (R_e , T_e , D_e , B_e , ω_e e $\omega_e x_e$). Constatou-se através do desvio teórico-experimental que as energias vibracionais geradas via simulação de MCQVM são, de maneira geral, bastante acuradas para os estados vibracionais de mais baixa energia. Entretanto, à medida que necessitou-se otimizar um número elevado de estados vibracionais de energia superior, necessários para o cálculo da polarizabilidade RR, houve um acréscimo significativo no tempo computacional dos cálculos MCQVM, motivando a adoção do método VCI, no intuito de tentar reduzir o tempo de processamento e também conseguir resultados mais acurados. No que tange ao cálculo da seção de choque RR das moléculas de H_2 e O_2 , constatou-se que a convergência das seções de choque, com relação ao número de estados vibracionais intermediários, é mais rápida quando o potencial de interação é harmônico. A adição da correção vibrônica de Herzberg-Teller (HT) foi bastante pronunciada para as duas moléculas avaliadas, e tendem a atenuar as intensidades das transições RR com relação aos valores obtidos com a aproximação de Franck-Condon. Constatou-se que a *meia-largura à meia-altura* (Γ) do estado vibrônico excitado tem pouca influência sobre a magnitude das seções de choque RR dos sistemas estudados, podendo ser variado em mais de uma ordem de grandeza sem que isso afete substancialmente as intensidades RR. Por fim, verificou-se que a obtenção das intensidades RR por meio de funções de onda vibracionais anarmônicas demanda um número elevado de estados vibracionais intermediários (algumas dezenas) para que haja uma boa convergência nas seções de choque. Esse número é bastante superior ao observado nos cálculos harmônicos.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman ressonante. Monte Carlo Quântico Variacional. Anarmonicidade. Métodos Mecânicos-Quânticos.

ABSTRACT

COSTA, Gustavo Juliani. **NUMERICAL STUDY OF THE ANHARMONIC EFFECT IN THE RESONANCE RAMAN SPECTRUM OF DIATOMIC MOLECULES**. 2017. 75 p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Federal University of Technology Paraná. Curitiba, 2017.

In this study, the resonance Raman spectra of H₂ and O₂ molecules were computed by the numerical resolution of the vibrational Schrödinger equation employing fully anharmonic potentials, obtained by Multiconfigurational *ab initio* methods. The vibrational problem was solved through the Modified Variational Quantum Monte Carlo (MVQMC) simulation and the Vibrational Configurations Interaction (VCI) methods. The time independent framework of the RR effect was used to compute the RR intensities. The Potential Energy Surfaces (PESs) were in good agreement with the experimental values of the spectroscopic constants (R_e , T_e , D_e , B_e , ω_e e $\omega_e x_e$), except for the excited electronic state B³Σ_u⁻ PES of the O₂ molecule, which could not be fully described due to an avoided crossing between electronic states. It was verified through the theoretical-experimental deviation values that the vibrational energies generated by MVQMC simulations are, in general, very accurate for the lowest energy vibrational states. However, as it was necessary to optimize higher energy states, required in the calculation of the RR polarizability, the computational time of MVQMC method was greatly increased, motivating the use of VCI method in order to try to reduce processing time and achieve results that are more accurate. Regarding to calculating the RR cross sections of the H₂ and O₂ molecules, results have showed that the convergence is faster when using the harmonic potential instead of the anharmonic potential. The addition of vibronic coupling effects was quite impactful for both molecular systems evaluated, and tended to attenuate the RR transition intensities relative to the values obtained with the Franck–Condon contribution. It was verified that the bandwidth variation of the excited electronic state (Γ parameter) pose little influence in the RR cross sections of the addressed molecular systems, therefore being able to vary Γ in more than an order of magnitude without substantially affecting the RR intensities. Ultimately, the target property is largely influenced by the number of vibrational wave functions, requiring considerable quantities of intermediate vibrational states (dozens) for a good convergence of the anharmonic RR cross sections, which is a much larger quantity compared to the harmonic calculations.

Keywords: Resonance Raman Spectroscopy. Variational Quantum Monte Carlo. Anharmonicity. Mechanical-Quantum Methods.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação simplificada do algoritmo Monte Carlo Quântico Variacional Modificado (MCQVM).	25
Figura 2 – Derivada primeira (acima) e segunda do momento de transição eletrônico com relação a coordenada normal (Q) para a molécula de H_2 em função do deslocamento interatômico h	36
Figura 3 – <i>Potential Energy Surface</i> dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 no nível de teoria CASSCF(124,2)/d-aug-cc-pVQZ.	40
Figura 4 – Espectro de absorção vibracionalmente resolvido da molécula de O_2 , obtido na temperatura de 300 K e pressão menor do que 80 Torr, da região do quinto estado vibracional excitado, $v' = 5$ da banda de Schumann-Runge.	42
Figura 5 – Diagrama de níveis de energia da molécula de O_2 para os estados eletrônicos de mais baixa energia e suas respectivas configurações eletrônicas. Transição de Schumann-Runge representada pela flecha vertical em vermelho.	43
Figura 6 – <i>Potential Energy Surfaces</i> dos seis primeiros estados eletrônicos da molécula de O_2 computadas com o método MRCI(12,8) e base aug-cc-pV6Z.	44
Figura 7 – <i>Potential Energy Surface</i> do estado eletrônico $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 obtidas no nível MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z (em preto) e modificada via interpolação (em vermelho) empregando a energia de dissociação experimental.	46
Figura 8 – Funções de onda vibracionais dos estados fundamental e primeiro excitado da molécula de H_2 , obtidas através da metodologia MCQVM.	47
Figura 9 – <i>Potential Energy Surface</i> do estado eletrônico fundamental da molécula de H_2 extrapolada através do potencial de Morse e ajuste polinomial de diversos graus.	47
Figura 10 – Funções de onda anarmônicas dos estados vibracionais fundamental e excitado obtidas através da metodologia MCQVM , utilizando a curva de energia potencial do termo $X^1\Sigma_g^+$ extrapolada por ajuste polinomial de curvas de grau 10.	48
Figura 11 – Comparação teórico-experimental das energias vibracionais dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 . Valores experimentais obtidos através da Equação (18) e teóricos obtidos mediante as simulações de MCQVM-F77.	51
Figura 12 – Parâmetros moleculares (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 obtidos através da simulação de MCQVM-F77 e os respectivos valores experimentais.	52
Figura 13 – Comparação teórico-experimental das energias vibracionais dos estados eletrônicos $X^3\Sigma_g^-$ e $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 . Valores experimentais obtidos através da Equação (18), cujos parâmetros espectroscópicos foram retirados do trabalho de Cheung <i>et al.</i> ¹⁰⁰ e teóricos obtidos mediante as simulações MCQVM-F77 e método VCI.	54
Figura 14 – Parâmetros moleculares (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos $X^3\Sigma_g^-$ e $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 obtidos através da simulação de MCQVM-F77 e os respectivos valores experimentais.	55

Figura 15 – Espectro RR puramente vibracional da molécula de H ₂ para as transições vibracionais do tipo $v_f \leftarrow 0$, com $v_f = 10$, em ordem crescente de energia, de acordo com o nível de teoria empregado no cálculo da seção de choque RR. Intensidades RR calculadas a 300 K e nas seguintes condições: $\lambda_{ex} = 109,1$ nm e $\Gamma = 0,1$ cm ⁻¹	58
Figura 16 – Espectro RR vibracional da molécula de H ₂ , de acordo com a meia-largura à meia-altura (Γ) do estado vibrônico excitado e nível de teoria, para transições vibracionais fundamentais até o décimo estado vibracional excitado. Intensidades RR calculadas a 300 K e $\lambda_{ex} = 109,1$ nm.	59
Figura 17 – Perfil de excitação RR, computado com a adição da correção de Herzberg-Teller de segunda ordem, até a sétima transição vibracional fundamental da molécula de H ₂ . Valores obtidos (em ordem crescente de energia) na temperatura de 300 K e $\Gamma = 0,1$ cm ⁻¹	60
Figura 18 – Espectro Raman ressonante rotovibracional da molécula de O ₂ (2 atmosferas e 300 K) obtido no comprimento de excitação Raman igual a 190,69 nm. . .	62
Figura 19 – Espectros RR das transições do tipo $v_f \leftarrow 0$, com $v_f = 1, \dots, 7$, da molécula de O ₂ , normalizadas com relação a transição $6 \leftarrow 0$, utilizando-se das funções de onda vibracionais geradas via simulação de MCQVM. Valores obtidos na temperatura de 300 K, $\lambda_{ex} = 190,69$ nm e $\Gamma = 2,0$ cm ⁻¹	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Peso estatístico do <i>spin</i> nuclear de acordo com a paridade do número quântico rotacional, J , para as moléculas de H_2 e O_2	23
Tabela 2 –	Integrais harmônicas de Franck-Condon e Herzberg-Teller, analíticas e numéricas, para a molécula de H_2 . As Quadraturas foram solucionadas através das regra 1/3 de Simpson repetida e <i>spline</i> cúbica.	37
Tabela 3 –	Integrais harmônicas de Franck-Condon e Herzberg-Teller, analíticas e numéricas, para a molécula de O_2 . As Quadraturas foram solucionadas através das regra 1/3 de Simpson repetida e <i>spline</i> cúbica.	38
Tabela 4 –	Seções de choque RR harmônicas da transição $1 \leftarrow 0$ da molécula de H_2 , com relação ao número de estados vibracionais intermediários e quantidade de pontos na malha numérica.	39
Tabela 5 –	Seções de choque RR harmônicas da transição $1 \leftarrow 0$ da molécula de O_2 , com relação ao número de estados vibracionais intermediários e quantidade de pontos na malha numérica.	39
Tabela 6 –	Estados eletrônicos de menor energia da molécula de H_2 e seus respectivos canais de dissociação.	41
Tabela 7 –	Parâmetros espectroscópicos obtidos no nível CASSCF(124,2)/d-aug-cc-pVQZ e experimentais para a molécula de H_2	42
Tabela 8 –	Estados eletrônicos de menor energia da molécula de O_2 e seus respectivos canais de dissociação.	44
Tabela 9 –	Parâmetros espectroscópicos obtidos no nível de teoria MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z e respectivos valores experimentais para os estados eletrônicos $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $A^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ e $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2	45
Tabela 10 –	Comparação teórico-experimental das energias vibracionais dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 e tempo necessário para a realização de 100 simulações de MCQVM subsequentes. Valores teóricos obtidos mediante simulações de MCQVM-F77 com o uso dos geradores de números aleatórios ForTran 77, MT19937 e RANLUX nível 4.	49
Tabela 11 –	Seções de choque RR puramente vibracionais da molécula de H_2 para a transição vibracional fundamental, $1 \leftarrow 0$, de acordo com o número de estados vibracionais intermediários e nível de teoria utilizados no cálculo do tensor polarizabilidade RR.	57
Tabela 12 –	Seções de choque RR da molécula de O_2 obtidas usando a aproximação harmônica (OH) e anarmônicas (MCQVM e VCI).	61

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

SIGLAS

d-aug-cc-pVQZ	<i>doubly augmented correlation consistent polarized Valence Quadruple Zeta</i>
aug-cc-pV6Z	<i>augmented correlation consistent polarized Valence Sextuple Zeta</i>
BO	Born-Oppenheimer
CASSCF	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
FC	Franck-Condon
GNA	Gerador de Números Aleatórios
GVPT2	<i>Generalized Second-order Vibrational Perturbation Theory</i>
HT	Herzberg-Teller
IMDHO	<i>Independent Mode Displaced Harmonic Oscillator</i>
KHD	Kramers-Heisenberg-Dirac
MCQ	Monte Carlo Quântico
MCQV	Monte Carlo Quântico Variacional
MCQVM	Monte Carlo Quântico Variacional Modificado
MRCI	<i>Multireference Configuration Interaction</i>
MT19937	<i>Mersenne Twister pseudorandom number generator</i>
NC-F	Newton-Cotes fechada
RANLUX	<i>LUXury RANdom pseudorandom number generator</i>
RR	Raman ressonante
TD-DFT	Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
VCI	Método de Interação de Configurações Vibracional

ACRÔNIMOS

ForTran	<i>FORmula TRANslation</i>
MATLAB	<i>Matrix Laboratory</i>
PES	<i>Potential Energy Surface</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

b_{J_f, J_i}	Fator de Placzek-Teller
B_v	Constante rotacional
$B(v_i, T)$	Fração de moléculas no estado vibracional inicial v_i , na temperatura T
D_v	Constante de distorção centrífuga do n-ésimo nível vibracional
E_{e_g}	Energia do estado eletrônico inicial
E_{e_r}	Energia do estado eletrônico intermediário
E_{ex}	Energia de excitação Raman
E_f	Energia do estado vibracional final
E_i	Energia do estado vibracional inicial
E_L	Energia Local
E_r	Energia do estado vibracional intermediário
$E_{v, J}$	Energia composta pelos termos de energia rotacional e vibracional
$F(v, J)$	Termo de energia rotacional
g_N	Peso estatístico do <i>spin</i> nuclear
$G(v)$	Termo de energia vibracional
I_s	Intensidade total da luz espalhada
k_B	Constante de Boltzmann
MC_{iter}	Número de iterações de Monte Carlo efetuadas
J_i	Número quântico do estado rotacional inicial
<i>rand</i>	Número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1
T_a	Taxa de aceitação

LETRAS GREGAS

$\bar{\alpha}_{v_f v_i}$	Polarizabilidade média da transição $v_f \leftarrow v_i$
$\alpha_{\rho\sigma}^{v_f v_i}$	Componente Cartesiana do tensor polarizabilidade da transição $v_f \leftarrow v_i$
$\delta_{v_f v_i}$	Anisotropia antissimétrica da transição $v_f \leftarrow v_i$
$\vec{\mu}$	Vetor momento dipolar induzido
$\gamma_{v_f v_i}$	Anisotropia simétrica da transição $v_f \leftarrow v_i$
Γ_{e_r}	Fator de amortecimento, também conhecido por meia-altura à meia-largura do estado eletrônico intermediário, e_r
$\tilde{\nu}_{f_i}$	Número de onda da transição vibracional $v_f \leftarrow v_i$
$\tilde{\nu}_{ex}$	Número de onda da excitação Raman
$\tilde{\nu}_S$	Número de onda da radiação espalhada numa transição Raman rotovibracional
Ω	Ângulo sólido
$\Phi(\bar{\alpha}_{v_f v_i}, \gamma_{v_f v_i})$	Função associada a intensidade Raman dos Ramos O, Q e S
N_{v_i, J_i}	População térmica do nível de energia rotovibracional inicial
Ψ	Função de onda exata
Ψ_T	Função de onda tentativa
φ	Número de modificações realizadas na função de onda vibracional

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVO GERAL	18
2.1.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	TEORIA	19
3.1	ESPALHAMENTO RAMAN RESSONANTE	19
3.2	MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL MODIFICADO	24
4	METODOLOGIA	28
4.1	CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	28
4.2	RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER VIBRACIONAL	29
4.2.1	Monte Carlo Quântico Variacional Modificado	29
4.2.2	Método de Interação de Configurações Vibracional	30
4.3	ESPECTROS RAMAN RESSONANTE	30
4.4	MÉTODOS NUMÉRICOS	31
4.4.1	Programa MCQVM-F77	31
4.4.2	Programa PLACZEK	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	VALIDAÇÃO DA ROTINA RR NUMÉRICA DO PROGRAMA PLACZEK	35
5.2	CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	40
5.2.1	Molécula de H ₂	40
5.2.2	Molécula de O ₂	41
5.3	SOLUÇÕES NUMÉRICAS DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER VIBRACIONAL	45
5.3.1	Molécula de H ₂	45
5.3.2	Molécula de O ₂	52
5.4	SEÇÕES DE CHOQUE RR	56
5.4.1	Molécula de H ₂	56
5.4.2	Molécula de O ₂	60
6	CONCLUSÕES	64
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

Essencialmente, a espectroscopia molecular é definida por Barrow¹ como sendo a racionalização e a interpretação da estrutura molecular mediante medidas da absorção ou emissão da radiação eletromagnética por moléculas. Segundo Herzberg², o conhecimento sobre a interação da radiação eletromagnética com a matéria foi significativamente acrescido no século XX, especialmente em 1928. Dentre as contribuições científicas apresentadas neste ano encontram-se a primeira publicação sobre o espalhamento inelástico de fótons da luz solar através de soluções purificadas e isentas de pó por Raman e Krishnan³. Presentemente, este fenômeno é intitulado efeito Raman em homenagem à Raman, que foi laureado em 1930 com o prêmio Nobel de física. Antes da descoberta experimental deste efeito, este foi previsto teoricamente por Smekal em 1923 utilizando a teoria Quântica clássica^{4,5}. A fundamentação teórica deste fenômeno, necessária para descrever as regras de seleção, intensidades e polarizações observadas em espectros Raman, foi proposta por Placzek em 1934, o qual também previu uma nova variante do espalhamento inelástico de luz por moléculas, denominado efeito Raman ressonante (RR)^{6,7,8}.

No efeito Raman normal, a radiação incidente possui frequência bem distinta das frequências observadas nas transições eletrônicas da amostra^{9,10}. Já o efeito RR é observado quando o comprimento de onda da radiação incidente é próxima ou coincidente com uma banda de absorção eletrônica do sistema molecular de interesse^{4,5,11}. Na condição de ressonância, observa-se um aumento de 10^2 a 10^6 na intensidade de algumas transições vibracionais quando comparadas com as intensidades em situação não-ressonante^{5,7}. Devido a tal característica, espectros RR possuem uma maior sensibilidade e seletividade quando comparado com os mesmos espectros obtidos por outras técnicas, sendo atribuída na literatura como uma excelente ferramenta analítica e de ampla aplicabilidade no meio científico^{10,11,12,13,14}.

De acordo com Guthmuller¹⁵ *et al.*^{7,14,16,17,18,19} existem duas abordagens teóricas comumente usadas na descrição do efeito RR: (i) A dependente do tempo, proposta por Heller e colaboradores^{20,21} e (ii) A independente do tempo, racionalizada por Albrecht²². Ambas têm como ponto de partida o modelo de polarizabilidade de Kramers-Heisenberg-Dirac (KHD), o qual é considerado a base para o cálculo do tensor polarizabilidade Raman e que representa a contribuição molecular do espalhamento Raman²³. A equação de dispersão de KHD leva em consideração a soma sobre todos os estados roto-vibrônicos intermediários e sua aplicação prá-

tica requer o uso de simplificações para torná-la computacionalmente tratável e eficiente^{10, 22, 24}. Resumidamente^{10, 15}, as principais aproximações empregadas na obtenção desta propriedade são: (i) Aproximação de Born-Oppenheimer (BO), a qual visa separar as funções de onda eletrônica e nuclear; (ii) Considerar unicamente o espalhamento do tipo Franck-Condon (FC), implicando que apenas transições envolvendo modos normais totalmente simétricos serão observadas no espectro RR, desde que a transição eletrônica associada à radiação incidente seja permitida por dipolo elétrico^{18, 23}; (iii) Empregar a aproximação *Independent Mode Displaced Harmonic Oscillator* (IMDHO), a qual consiste em considerar que os estados eletrônicos, fundamental e excitado, são descritos pela mesma *Potential Energy Surface* (PES) harmônica, as quais diferenciam-se somente pela geometria molecular de equilíbrio^{7, 23}; (iv) Considerar que somente as intensidades RR referentes as transições vibracionais fundamentais são importantes; (v) Considerar a população térmica do estado vibracional fundamental como sendo de 100 %.

O grande uso destas aproximações remete à dificuldade de obter as informações necessárias para o cálculo do tensor polarizabilidade, o qual requer o conhecimento das PES, tanto do estado eletrônico fundamental quanto do excitado, bem como dos momentos de transição de dipolo elétrico e suas respectivas derivadas^{7, 18, 23}. Embora, o modelo harmônico seja largamente utilizado devido a simplificação nos cálculos, a descrição do estado eletrônico excitado neste nível de teoria ainda é uma tarefa complexa e bastante especializada, além de demandar um maior esforço computacional com relação as propriedades do estado fundamental⁷. Por tal razão, estudos de espectros RR usando métodos de alto nível baseados em funções de onda, existem, mas são pouco comuns²⁵. Por outro lado, a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT), tem sido largamente empregada devido ao custo computacional reduzido em comparação com métodos *ab initio* correlacionados, além da simplicidade do seu uso e a grande variedade de funcionais de troca-correlação disponíveis^{18, 19, 26}. Ainda que a descrição harmônica do potencial seja satisfatória na racionalização de vibrações moleculares de baixa amplitude, sabe-se que a plena interpretação das intensidades e posições das bandas experimentais demanda a inclusão dos efeitos da anarmonicidade do potencial. A inclusão deste efeito permite uma descrição mais realística do espectro Raman, uma vez que torna-se possível descrever transições vibracionais oriundas de combinações e sobretons, assim como melhor estimar as frequências das transições vibracionais, geralmente superestimadas com a aproximação harmônica^{27, 28, 29}. As intensidades também são afetadas, pois os fatores de FC são sensíveis a descrição das funções de onda vibracionais^{30, 31}. Em 1984, Lin *et al.*³¹ apresentaram expressões analíticas para os fatores de FC do potencial de Morse, permitindo que os efeitos da anarmoni-

cidade fossem avaliados sobre essas integrais. Observou-se que estes efeitos são mais pronunciados para valores elevados dos números quânticos vibracionais. Devido a soma sobre estados vibracionais intermediários ser, a princípio, infinita na expressão da polarizabilidade RR, as intensidades RR podem ser significativamente afetadas pela anarmonicidade das vibrações. Além disso, como a polarizabilidade depende da energia dos estados vibracionais, as intensidades são afetadas também pela alteração nos valores da energia. Barone e colaboradores^{7, 32}, por outro lado, propuseram um nível de aproximação maior para o tratamento da anarmonicidade que tem como vantagem ser extensível para moléculas contendo muitos átomos. Aqueles autores propõem que se utilize um modelo híbrido no cálculo da polarizabilidade RR, sendo este composto por energias vibracionais anarmônicas e integrais de FC harmônicas. As energias vibracionais anarmônicas do estado eletrônico fundamental são obtidas usando o método *Generalized Second-order Vibrational Perturbation Theory (GVPT2)*^{7, 32}, enquanto as frequências anarmônicas do estado excitado são estimadas usando a matriz de Duschinsky, juntamente com as frequências harmônicas do estado excitado e anarmônicas do fundamental⁷. Recentemente, Petrenko e Rauhut¹⁹ reportaram uma nova rota para o cálculo anarmônico dos espectros vibrônicos de absorção onde as intensidades foram obtidas utilizando o formalismo da Função de Onda Raman e a anarmonicidade é tratada utilizando o Método de Interação de Configurações Vibracional (VCI). A grande vantagem desta nova abordagem é que não se faz necessário calcular os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado. Além das técnicas citadas anteriormente, o efeito da anarmonicidade também pode ser incluído e avaliado através de variações da metodologia Monte Carlo Quântico (MCQ)³³.

Formalmente, o método Monte Carlo foi apresentado a comunidade científica em 1949 por Ulam e Metropolis³⁴. Baseado em um ideia antiga, a amostragem estatística, o método tinha por objetivo solucionar problemas físicos e matemáticos que necessitassem da resolução de equações integro-diferenciais complexas ou sem soluções analíticas³⁴. Contudo, anterior àquela publicação e ainda durante o período da II Guerra Mundial, Fermi, Ulam e Metropolis já haviam obtido estimativas para autovalores da Equação de Schrödinger através desta metodologia^{34, 35, 36, 37}. Atualmente, o emprego da metodologia Monte Carlo em Mecânica Quântica, na obtenção de propriedades atômicas e moleculares, bem como no estudo do estado sólido³⁸, é denominado MCQ^{37, 39}. Segundo Botev, Lester e outros^{37, 40}, a grande difusão da metodologia MCQ deve-se a características singulares como, por exemplo: (i) Eficiência e facilidade no emprego da técnica em diversas áreas da ciência tomando, por exemplo as áreas de química, física, biologia e ciências econômicas; (ii) Ferramenta no ensino de sistemas aleató-

rios e procedimentos numéricos⁴¹ (iii) Base teórica consolidada; (iv) Execução das simulações de MCQ em paralelo, possibilitando utilizar todos os recursos disponíveis em supercomputadores modernos através de modificações sutis nos códigos iniciais; (v) As simulações necessitam de pouca memória e são pouco sensíveis ao tamanho do sistema; (vi) O erro aleatório deste tipo de cálculo decresce com a raiz quadrada do tempo de computação, permitindo estimar a precisão do cálculo de acordo com os recursos computacionais disponíveis, dentre outras. James³⁹, salienta que a sistemática MCQ é capaz de produzir soluções exatas da Equação de Schrödinger para sistemas moleculares simples e soluções bastante acuradas para moléculas mais complexas, logo, permite obter resultados dentro da acurácia necessária em cálculos aplicados à química. A precisão da metodologia MCQ varia de acordo com a implementação ou parâmetros utilizados nos cálculos como, por exemplo, a função de onda tentativa⁴². Consequentemente, encontra-se na literatura diversos estudos voltados tanto a melhora computacional quanto metodológica^{37, 41, 43, 44, 45, 46, 47}, uma vez que o grande empecilho desta metodologia é o tempo de computação, o qual é acrescido no cálculo de propriedades do estado excitado, devido a necessidade de ortogonalizar as funções de onda⁴³. Inerente as novas implementações ainda encontram-se estudos voltados ao desenvolvimento de novas metodologias de amostragem preferencial^{48, 49}, construção de funções de onda tentativa mais acuradas^{50, 51, 52}, geradores de números aleatórios específicos para simulações de Monte Carlo^{53, 54, 55}, assim como diversos estudos que envolvem o emprego da metodologia MCQ na obtenção de propriedades moleculares, tanto eletrônicas quanto vibracionais^{56, 57, 58, 59, 60}. Devido a todas estas características, a metodologia MCQ é considerada uma técnica complementar⁴² aos métodos de estrutura eletrônica baseados em função de onda e representantes DFT, assim como para cálculos vibracionais^{43, 52}.

O presente trabalho tem como objetivo obter espectros RR anarmônicos de moléculas diatômicas, no caso hidrogênio (H₂) e oxigênio (O₂), utilizando métodos numéricos para resolução da equação de Schrödinger vibracional. Selecionou-se a molécula de hidrogênio para compor o estudo, devido a simplicidade de sua estrutura eletrônica, o que permite realizar as validações numéricas necessárias de uma forma bastante precisa. Já a molécula de oxigênio foi selecionada porque há disponível dados experimentais^{61, 62, 63} das seções de choque RR, permitindo uma comparação teórico-experimental. A grande vantagem da abordagem proposta neste trabalho é que a anarmonicidade pode ser tratada de forma completa, ao contrário dos trabalhos citados, que incluem aproximações no cálculo da função de onda vibracional anarmônica ou no campo de força molecular. Além disso, sistemas diatômicos permitem que o problema

de estrutura eletrônica seja tratado de forma bastante acurada, através de métodos *ab initio* correlacionados multiconfiguracionais. No presente estudo, a resolução numérica da Equação de Schrödinger vibracional é feita por meio da simulação MCQVM, proposta por Custodio e colaboradores⁶⁴, e também através do método de Interação de Configurações vibracional (VCI), o qual é empregado de forma complementar ao MCQVM. O tipo de sistema escolhido permite ainda tratar o acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller (HT) e o efeito da temperatura, incluído por meio de uma média ponderada das seções de choque RR de diversos estados vibracionais iniciais, empregado o fator de Boltzmann.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo tem como propósito avaliar o efeito da anarmonicidade do potencial sobre o espectro RR de moléculas diatômicas nos níveis de teoria FC e Herzberg-Teller (HT), este último sendo responsável por introduzir os efeitos do acoplamento vibrônico sobre as intensidades Raman. Para tanto, as funções de onda variacionais de um Hamiltoniano vibracional anarmônico são obtidas mediante a simulação MCQVM e do método VCI.

2.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular a PES dos estados eletrônicos fundamental ($X^1\Sigma_g^+$) e excitado ($B^1\Sigma_u^+$) da molécula de H_2 utilizando do método *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) com a função de base *doubly augmented correlation consistent polarized Valence Quadruple Zeta* (d-aug-cc-pVQZ).
- Empregar o método *ab initio*, *Multireference Configuration Interaction* (MRCI), com a função de base *augmented correlation consistent polarized Valence Sextuple Zeta* (aug-cc-pV6Z), no cálculo das PESs dos estados eletrônicos fundamental ($X^3\Sigma_g^-$) e excitado ($B^3\Sigma_u^-$) da molécula de O_2 .
- Resolver numericamente a equação de Schrödinger vibracional por meio dos métodos MCQVM e VCI.
- Computar as seções de choque RR numericamente utilizando o programa **PLACZEK**, avaliando-se as aproximações de FC e HT.
- Avaliar a convergência das seções de choque com relação ao número de estados vibracionais intermediários incluídos na expressão da polarizabilidade RR.
- Avaliar a importância da correção da anarmonicidade sobre os espectros RR comparando resultados teóricos harmônicos com anarmônicos, assim como realizar a comparação de dados teóricos com valores experimentais.

3 TEORIA

Este capítulo tem por finalidade expor, brevemente, o modelo teórico utilizado na descrição das intensidades RR dos sistemas moleculares de interesse, assim como as propriedades inerentes neste tipo de cálculo. Para tanto, inicialmente, será apresentada a expressão do tensor polarizabilidade Raman dentro da abordagem independente do tempo, seção (3.1). Em seguida, será exposto o método MCQVM, empregado na resolução numérica da equação de Schrödinger vibracional (seção 3.2).

3.1 ESPALHAMENTO RAMAN RESSONANTE

Dentre as informações primordiais na representação de um espectro Raman, ou de qualquer outro espectro, encontra-se a intensidade dos sinais espectrais. A intensidade RR será modelada utilizando a teoria independente do tempo, a qual tem por base a fórmula de dispersão de KHD. Além das contribuições moleculares do sistema espalhador, a intensidade ainda depende de fatores externos como, por exemplo, a geometria de espalhamento e as condições de polarização da radiação incidente e observada. A expressão utilizada para calcular a intensidade da luz espalhada, I_s , será apresentada para uma geometria de observação de 90° , com a radiação incidente possuindo polarização linear e ortogonal ao plano de espalhamento, e a radiação espalhada sendo observada sem o uso de polarizadores. Nestas condições, a intensidade RR puramente vibracional é dada por⁷:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v_f v_i} = (2\pi)^4 (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_{v_f v_i})^4 B(v_i, T) \left[\frac{45(\bar{\alpha}_{v_f v_i})^2 + 7(\gamma_{v_f v_i})^2 + 5\delta_{v_f v_i}^2}{45} \right] \quad (1)$$

sendo $\tilde{\nu}_{ex}$ e $\tilde{\nu}_{v_f v_i}$ os números de onda da excitação Raman e da transição vibracional, respectivamente, $B(v_i, T)$, representa a fração de moléculas no estado vibracional inicial v_i , na temperatura T. O símbolo Ω representa o ângulo sólido associado à radiação observada⁴. Portanto, é sempre menor que $4\pi \cdot \text{sr}$. $\bar{\alpha}_{v_f v_i}$, $\gamma_{v_f v_i}$ e $\delta_{v_f v_i}$ são, respectivamente, a polarizabilidade média, a anisotropia simétrica e antissimétrica da polarizabilidade, associadas à transição vibracional $v_f \leftarrow v_i$. Os invariantes rotacionais da polarizabilidade são obtidos a partir das componentes Cartesianas deste tensor, conforme é mostrado a seguir:

$$\bar{\alpha}_{v_f v_i} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx}^{v_f v_i} + \alpha_{yy}^{v_f v_i} + \alpha_{zz}^{v_f v_i}) \quad (2)$$

$$\gamma_{v_f v_i}^2 = \frac{1}{2} \left[(|\alpha_{xx}^{v_f v_i} - \alpha_{yy}^{v_f v_i}|^2 + |\alpha_{xx}^{v_f v_i} - \alpha_{zz}^{v_f v_i}|^2 + |\alpha_{yy}^{v_f v_i} - \alpha_{zz}^{v_f v_i}|^2) \right. \\ \left. + \frac{3}{4} (|\alpha_{xy}^{v_f v_i} + \alpha_{yx}^{v_f v_i}|^2 + |\alpha_{xz}^{v_f v_i} + \alpha_{zx}^{v_f v_i}|^2 + |\alpha_{yz}^{v_f v_i} + \alpha_{zy}^{v_f v_i}|^2) \right] \quad (3)$$

$$\delta_{v_f v_i}^2 = \frac{3}{4} (|\alpha_{xy}^{v_f v_i} - \alpha_{yx}^{v_f v_i}|^2 + |\alpha_{xz}^{v_f v_i} - \alpha_{zx}^{v_f v_i}|^2 + |\alpha_{yz}^{v_f v_i} - \alpha_{zy}^{v_f v_i}|^2) \quad (4)$$

sendo $\alpha_{\rho\sigma}^{v_f v_i}$, com $\rho, \sigma = x, y$ ou z , uma componente Cartesiana do tensor polarizabilidade da transição $v_f \leftarrow v_i$. Resumidamente, os invariantes rotacionais da polarizabilidade representam uma medida da distorção da nuvem eletrônica molecular quando esta é exposta ao campo elétrico da radiação incidente. Desta interação, origina-se o vetor momento dipolar induzido, $\vec{\mu}$, no sistema espalhador. Matematicamente, os invariantes rotacionais $\bar{\alpha}_{v_f v_i}$, $\gamma_{v_f v_i}^2$ e $\delta_{v_f v_i}^2$, são obtidos através da decomposição do tensor polarizabilidade em um conjunto de três tensores irredutíveis, os quais representam as contribuições isotrópica e anisotrópica da polarizabilidade. A contribuição isotrópica, expressa pela polarizabilidade média, é observada quando o momento dipolar induzido possui mesma direção do campo elétrico incidente, ou seja, são paralelos. Por conseguinte, a polarizabilidade é igual em todas as direções Cartesianas. Ao passo que a contribuição anisotrópica da polarizabilidade é observada quando o momento dipolar induzido não é paralelo ao campo elétrico da radiação incidente. Consequentemente, a polarizabilidade passa a ser composta por termos não simétricos, e portanto a magnitude da polarizabilidade pode ser distinta nas três componentes Cartesianas, como observados nas respectivas equações de $\gamma_{v_f v_i}^2$ e $\delta_{v_f v_i}^2$, apresentadas anteriormente⁴.

As componentes Cartesianas do tensor polarizabilidade, para uma transição puramente vibracional, são obtidas da seguinte forma:²³

$$\alpha_{\rho\sigma}^{v_f v_i} = \sum_{e_r} \sum_{v_r} \frac{\langle v_f | \langle e_g | \mu_\rho | e_r \rangle | v_r \rangle \langle v_r | \langle e_r | \mu_\sigma | e_g \rangle | v_i \rangle}{E_{e_r} + E_{v_r} - E_{e_g} - E_{v_i} - E_{e_x} - i\Gamma_{e_r}} \\ + \frac{\langle v_f | \langle e_g | \mu_\sigma | e_r \rangle | v_r \rangle \langle v_r | \langle e_r | \mu_\rho | e_g \rangle | v_i \rangle}{E_{e_r} + E_{v_r} - E_{e_g} - E_{v_f} + E_{e_x} + i\Gamma_{e_r}} \quad (5)$$

onde $|v_i\rangle$, $|v_f\rangle$ e $|v_r\rangle$ são as funções de onda vibracionais dos estados inicial, final e intermediário, $|e_g\rangle$ e $|e_r\rangle$ são as funções de onda dos estados eletrônico fundamental e intermediário, μ_ρ e μ_σ são componentes Cartesianas do operador de momento dipolar elétrico, E_{v_i} , E_{v_f} , E_{v_r} , E_{e_g} e E_{e_r} representam as energias dos estados vibracionais e eletrônicos, e finalmente a energia

de excitação Raman é expressa na variável E_{ex} . O termo Γ_{e_r} é denominado fator de amortecimento e representa a meia-largura à meia-altura do estado eletrônico intermediário e_r e está conectado com o tempo de vida do estado excitado^{4, 7, 23}. Este parâmetro é fenomenológico e tem por objetivo representar o problema de alargamento de linha homogêneo no efeito Raman²³ e pode ser considerado independente dos estados vibracionais³². A Equação mostrada em (5) pode ser simplificada, transformando a soma sobre todos os estados moleculares, eletrônicos e vibracionais, para uma soma somente sobre estados vibracionais. Isto é factível ao considerar que a energia E_{ex} é próxima ou coincidente com apenas uma transição eletrônica, de tal forma que o termo na soma da Eq. (5) associado ao estado eletrônico excitado ressonante irá dominar a soma-sobre-estados eletrônicos^{4, 32}. Após tal aproximação, pode-se fazer o uso da definição do fenômeno Raman ressonante, isto é, quando a radiação da luz incidente é próxima ou corresponde a uma transição eletrônica observa-se: $E_{e_r} - E_{e_g} \approx E_{ex}$. Quando essa aproximação é válida, pode-se negligenciar a segunda fração à direita na Equação (5), termo não ressonante, pois este é pequeno quando comparado com o termo ressonante. Através destas simplificações obtém-se a seguinte expressão para $\alpha_{\rho\sigma}^{v_f v_i}$:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{v_f v_i} = \sum_{v_r} \frac{\langle v_f | \langle e_g | \mu_\rho | e_r \rangle | v_r \rangle \langle v_r | \langle e_r | \mu_\sigma | e_g \rangle | v_i \rangle}{E_{e_r} + E_r - E_{e_g} - E_i - E_{ex} - i\Gamma_{e_r}} \quad (6)$$

A Equação (6) engloba a aproximação de BO^{23, 32}, permitindo expressar a função de onda vibrônica como o produto das funções de onda eletrônica e vibracional²³. Entretanto, as funções de onda eletrônica e vibracional continuam interligadas através da dependência paramétrica nas respectivas coordenadas. Contudo, a interação núcleo-elétron acarreta várias consequências para a espectroscopia RR, bem como a eletrônica. Por exemplo, transições eletrônicas proibidas por simetria espacial podem contribuir no fenômeno de absorção ou no processo de espalhamento, mediante a interação núcleo-elétron, conhecida na literatura por acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller^{7, 23}. O acoplamento HT pode ser introduzido na expressão da polarizabilidade expandindo-se o momento de transição eletrônico, numa série de Taylor com relação às coordenadas normais do estado eletrônico fundamental (ou excitado), em torno da geometria de equilíbrio. No caso de sistemas diatômicos, tal expansão é dada por³²:

$$\langle e_g | \mu_\rho | e_r \rangle_Q = \langle e_g | \mu_\rho | e_r \rangle_0 + \left(\frac{d \langle e_g | \mu_\rho | e_r \rangle}{dQ} \right)_0 Q + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 \langle e_g | \mu_\rho | e_r \rangle}{dQ^2} \right)_0 Q^2 + \dots \quad (7)$$

O termo de ordem zero da origem ao espalhamento do tipo FC e os demais correspondem ao acoplamento vibrônico de HT.

Uma vez que neste estudo trabalha-se com sistemas diatômicos, torna-se possível encontrar na literatura trabalhos experimentais cujas resoluções espectrais são suficientes para investigar tanto transições puramente vibracionais quanto rotovibracionais. Conseqüentemente, uma comparação teórico-experimental para este tipo de transição se faz necessária. Para poder estimar as intensidades das transições RR rotovibracionais, iremos reintroduzir as funções de onda dos estados rotacionais inicial e final na expressão da polarizabilidade RR (Eq. (6)), porém, continuaremos a assumir que o fechamento sobre os estados rotacionais intermediários é válido. Neste caso, as seções de choque RR para transições rotovibracionais são dados por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{v_f v_i} \left(\frac{\pi}{2}, \perp^s + \parallel^s, \perp^I\right) = (2\pi)^4 (\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_{fv_i})^4 N_{v_i, J_i} \Phi(\bar{\alpha}_{v_f v_i}, \gamma_{v_f v_i}) \quad (8)$$

onde $(\tilde{\nu}_{ex} - \tilde{\nu}_{fv_i})$ é o número de onda da radiação espalhada numa transição Raman rotovibracional, N_{v_i, J_i} é a população térmica do nível de energia rotovibracional inicial e $\Phi(\bar{\alpha}_{v_f v_i}, \gamma_{v_f v_i})$ é uma função associada a intensidade Raman dos Ramos O, Q e S. O invariante $\delta_{v_f v_i}$ não aparece na função $\Phi(\bar{\alpha}_{v_f v_i}, \gamma_{v_f v_i})$ porque sua contribuição é nula em sistemas diatômicos. A forma particular de $\Phi(\bar{\alpha}_{v_f v_i}, \gamma_{v_f v_i})$ para cada ramo é mostrada a seguir:

$$\Phi_O = \frac{7}{75} b_{J_i-2, J_i}^{(2)} (\gamma_{v_f v_i})^2 \quad (9)$$

$$\Phi_Q = \frac{7}{75} b_{J_i, J_i}^{(2)} (\gamma_{v_f v_i})^2 + (\alpha_{v_f v_i})^2 \quad (10)$$

$$\Phi_S = \frac{7}{75} b_{J_i+2, J_i}^{(2)} (\gamma_{v_f v_i})^2 \quad (11)$$

sendo J_i o número quântico do estado rotacional inicial e b_{J_f, J_i} o fator de Placzek-Teller. O sobrescrito “(2)” em b_{J_f, J_i} está associado à *representação irredutível* do tensor polarizabilidade, que é uma forma mais conveniente de representar a polarizabilidade quando é necessário transformá-la frente à rotações dos eixos Cartesianos⁴. A forma explícita dos fatores de Placzek-Teller dos Ramos O, Q e S é mostrada abaixo:

$$b_{J_i-2, J_i}^{(2)} = \frac{3J_i(J_i - 1)}{2(2J_i - 1)(2J_i + 1)} \quad (12)$$

$$b_{J_i, J_i}^{(2)} = \frac{J_i(J_i - 1)}{2(2J_i - 1)(2J_i + 3)} \quad (13)$$

$$b_{J_i+2, J_i}^{(2)} = \frac{3(J_i + 1)(J_i + 2)}{2(2J_i + 1)(2J_i + 3)} \quad (14)$$

A população térmica rotovibracional é calculada usando energias vibracionais anarmônicas e rotacionais que levam em conta o acoplamento rotação-vibração, porém consideram a molécula como um rotor-rígido. Dentro desta aproximação, a fração de moléculas no nível de energia rotovibracional inicial é dada por:

$$N_{v_i, J_i} = g_N \frac{(2J_i + 1) \exp(-E_{v_i, J_i}/k_B T)}{Q_{vib, rot}(T)} \quad (15)$$

onde,

$$Q_{vib, rot}(T) = \sum_{v_i, J_i} \exp(-E_{v_i, J_i}/k_B T) \quad (16)$$

sendo, E_{v_i, J_i} a energia composta pelos termos de energia rotacional, $F(v, J)$, e vibracional, $G(v)$. As variáveis k_B e T representam, respectivamente, as constantes de Boltzmann e a temperatura. Os termos de energia rotacional e energia vibracional são mostrados a seguir:

$$F_v(J_i) = B_v J_i(J_i + 1) - D_v J^2(J_i + 1)^2 + \dots \quad (17)$$

$$G(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^4 + \dots \quad (18)$$

onde, B_v e D_v são, respectivamente, a constante rotacional e a constante de distorção centrífuga do v -ésimo estado vibracional, ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ e $\omega_e z_e$ são as constantes espectroscópicas vibracionais da molécula. O termo g_N na Eq. (15) é denominado peso estatístico do *spin* nuclear e varia de acordo com a paridade do número quântico rotacional e com a simetria molecular espacial⁴. Pode-se consultar o valor de g_N para as moléculas de H_2 e O_2 na Tabela 1.

Tabela 1 – Peso estatístico do *spin* nuclear de acordo com a paridade do número quântico rotacional, J , para as moléculas de H_2 e O_2 .

J	¹ H ₂	¹⁶ O ₂
par	3	1
ímpar	1	0

Fonte: Constantes obtidas de Long⁴.

O desdobramento dos níveis rotacionais, mediante o acoplamento do momento angular de *spin* com o momento angular molecular não será considerado para a molécula O_2 .

3.2 MONTE CARLO QUÂNTICO VARIACIONAL MODIFICADO

A resolução de uma integral definida via técnica de Monte Carlo é bastante similar aos métodos tradicionais como, por exemplo, a regra dos Trapézios repetidos, os quais envolvem aproximar uma determinada integral por uma soma de áreas, no caso a área de trapézios^{65, 66}. Contudo, a técnica de MC é largamente empregada na resolução de integrais multidimensionais⁶⁷. Isto porque o erro de integração da metodologia MC é da ordem de $n^{-1/2}$, sendo n o número de pontos contidos no intervalo de integração. Conseqüentemente, este independe da dimensão do sistema. Já em quadraturas convencionais, o erro é dado por $n^{-1/m}$, onde m é a dimensão da integral alvo^{68, 69}, e portanto, possui erro maior que o MC para sistemas com dimensão superior à 2. Diferentemente da ideia utilizada por técnicas determinísticas, cujas abscissas utilizadas na resolução numérica de determinada integral são bem determinadas através das respectivas fórmulas, a metodologia MC é estocástica, ou seja, faz o uso de uma seleção aleatória das abscissas requeridas durante o processo de resolução de uma dada integral. Especificamente, quando utilizada na obtenção de propriedades atômicas e moleculares, bem como no estudo do estado sólido, a técnica de MC passa a ser denominada MCQ^{37, 38, 39}. Dentro desta variação da metodologia MC, encontram-se várias estratégias, e, neste trabalho, será abordada a técnica Monte Carlo Quântico Variacional (MCQV).

Custodio e Politi⁶⁹ descrevem a metodologia MCQV como sendo, essencialmente, a união do Princípio Variacional com o Teorema do Valor Médio, cujas integrais são obtidas numericamente mediante o método Monte Carlo. Reynolds e Bressanini⁷⁰, ressaltam que a técnica MCQV está fundamentada na criação seguida de uma amostragem da distribuição de probabilidade que é proporcional a Ψ_T^2 (sendo Ψ_T uma função de onda tentativa). A amostragem da distribuição é realizada varrendo-se aleatoriamente as abscissas tabuladas, realizando a otimização de uma função de onda usando números aleatórios e minimizando a energia do estado de interesse^{41, 64}. A metodologia MCQV pode ser empregada na obtenção de qualquer propriedade, desde que está possua seu respectivo operador quântico⁷⁰. O princípio Variacional garante que a energia do sistema, obtida mediante uma função de onda tentativa diferente da função de onda exata, Ψ , será sempre superior ao valor exato da energia, conseqüentemente, obtém-se uma estimativa da qualidade da função de onda⁷¹.

A implementação computacional da metodologia MCQV utilizada na obtenção das funções de onda vibracionais anarmônicas das moléculas diatômicas abordadas neste estudo foi proposta por Custodio e colaboradores^{64, 41} e é denominada MCQVM. A denominação Modi-

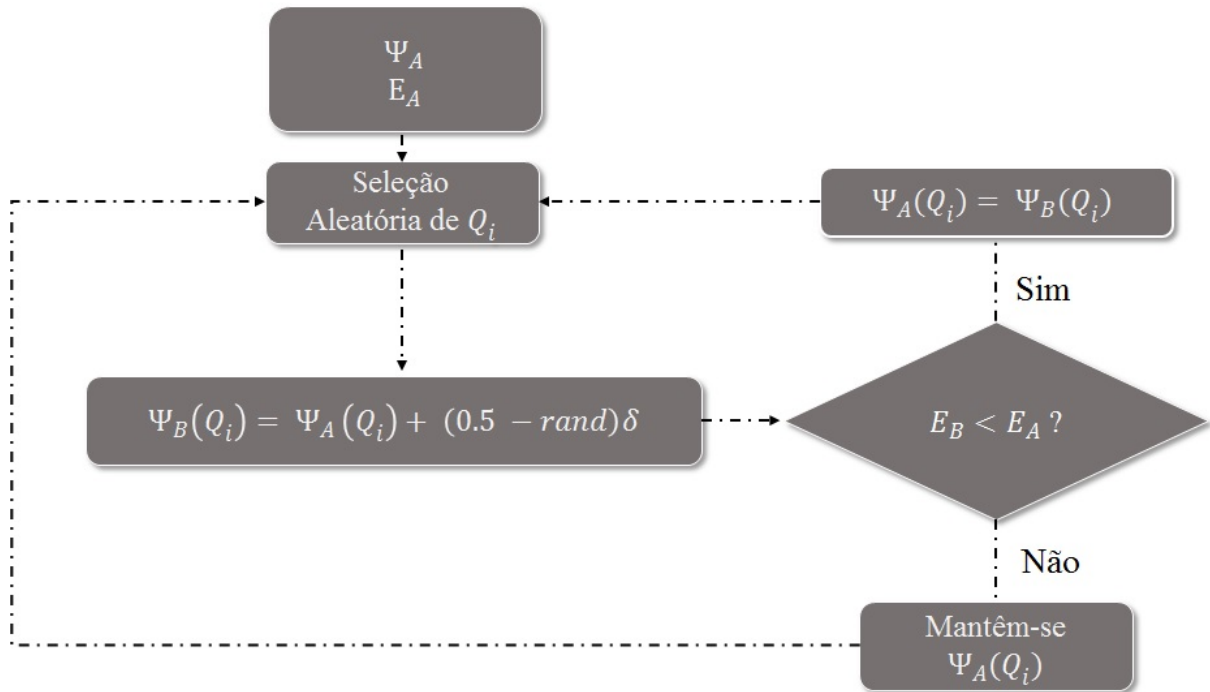


Figura 1 – Representação simplificada do algoritmo MCQVM.

ficado foi atribuída, porque não utiliza-se da amostragem preferencial (*e.g.* o Método Metropolis), de forma que o cálculo do valor esperado não é obtido da maneira usual, a qual envolve as etapas de acumulação e equilíbrio. A maneira de trabalho adotada é mostrada na Figura (1). Percebe-se que o algoritmo MCQVM empregado na otimização das funções de onda vibracionais anarmônicas requer, essencialmente, seis etapas. A primeira delas consiste na obtenção de uma função de onda tentativa e sua respectiva energia. Na implementação em linguagem *Formula TRANslation* (ForTran), desenvolvida por nosso grupo de pesquisa, o usuário pode optar por funções de onda do Oscilador Harmônico ou funções de onda aleatórias, geradas mediante a multiplicação de cada um dos valores que a coordenada normal possui no espaço de n pontos, Q_i , por um número aleatório, $rand$. Na etapa seguinte, seleciona-se aleatoriamente um ponto Q_i da PES e modifica-se o valor da função de onda vibracional neste ponto por meio da equação apresentada na Figura (1) e reproduzida a seguir:

$$\Psi_B(Q_i) = \Psi_A(Q_i) + (0,5 - rand)\delta$$

sendo, $\Psi_B(Q_i)$ o valor da função de onda modificada no ponto Q_i . O parâmetro $rand$ é um número aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1, de acordo com os limites de integração de uma função de onda normalizada. Por fim, δ representa um parâmetro arbitrário que delimita o quanto o valor da função de onda pode ser modificada^{64, 41}. Após esta etapa, a função de onda é ortonormalizada mediante o processo de Gram-Schmidt e sua respectiva energia é obtida

através da expressão a seguir:

$$E_v = \frac{\int \Psi_v^* \Psi_v \left[\frac{\hat{H} \Psi_v}{\Psi_v} \right] dQ}{\int \Psi_v^* \Psi_v dQ} = \frac{\int \Psi_v^* \Psi_v E_L dQ}{\int \Psi_v^* \Psi_v dQ} \quad (19)$$

onde, E_v é a energia vibracional correspondente à função de onda Ψ_v otimizada pelo MCQVM e \hat{H} é o operador Hamiltoniano vibracional. A energia E_L é denominada *Energia Local* e é computada de acordo com a seguinte expressão:

$$E_L(Q_i) = -\frac{1}{2\Psi_v(Q_i)} \left(\frac{d^2 \Psi_v}{dQ^2} \right)_{Q_i} + V(Q_i) \quad (20)$$

Na Equação (20) o primeiro termo à direita do sinal de igualdade corresponde a *Energia Cinética Local* do sistema e $V(Q_i)$ é a *Energia Potencial Local*, obtida da PES da molécula-alvo. A derivada segunda da função de onda com relação a coordenada normal, Q_i , é obtida através do polinômio da *spline* cúbica. Já as integrais necessárias podem ser resolvidas através da regra 1/3 de Simpson repetida, pela regra de Trapézios repetida, empregada por Custodio e colaboradores^{41, 64} ou então via *spline* cúbica. O Método de Monte Carlo não é usado para o cálculo de integrais, pois, conforme já explicado, ele oferece vantagem apenas em sistemas de dimensão elevada, por exemplo, integrais cujas dimensões são maiores que cinco⁶⁷. Dando sequência ao algoritmo, uma vez obtida a energia da nova função de onda, esta é comparada com a energia proveniente da função de onda não modificada. Caso a mudança aleatória resulte numa energia menor do que anterior a modificação, atualiza-se a função de onda. Este processo é realizado até que o número máximo de iterações de Monte Carlo seja atingido. A simulação de MCQVM é repetida até que as funções de onda vibracionais de interesse atinjam uma determinada convergência, sendo esta avaliada mediante a diferença entre modificações consecutivas nas funções de onda, que resultaram no abaixamento da energia, e parâmetros inerentes a metodologia MC, como a taxa de aceitação. Uma simulação é encerrada quando observa-se uma convergência na energia vibracional, fixada em 10^{-5} Hartree. Utilizou-se como referência os critérios de otimização de Custodio e colaboradores^{41, 64}.

A simulação de MCQVM é delimitada, essencialmente, mediante dois parâmetros, previamente estipulados pelo usuário, sendo eles: (i) Número de iterações máximo, MC_{max} , e (ii) δ_{min} , que representa o menor valor que a variável δ pode assumir. Uma vez que estes dois parâmetros foram inicialmente fixados, todo o processo de otimização está definido. Consequentemente, pode-se derivar os parâmetros secundários que irão, de fato, guiar a simulação.

Uma variável de grande importância é a taxa de aceitação, T_a , a qual é definida de acordo com a seguinte razão:

$$T_a = \frac{\varphi}{MC_{iter}} \quad (21)$$

onde, φ corresponde ao número de modificações realizadas na função de onda vibracional e MC_{iter} é o número de iterações de Monte Carlo efetuadas. Por conseguinte, a taxa de aceitação informa se o processo de otimização está sendo ou não efetivo com relação ao valor atual de δ . Custodio e colaboradores^{41, 64}, sugerem reduzir o valor de δ , quando T_a , é menor que 1% e $MC_{iter} = 10^4$.

4 METODOLOGIA

O cálculo de um espectro RR envolve essencialmente 3 etapas. São elas: (i) Cálculos de estrutura eletrônica, requeridos na descrição das *Potential Energy Surfaces* dos estados eletrônicos fundamental e ressonante, assim como no cálculo do momento de transição eletrônico; (ii) Resolver a Equação de Schrödinger vibracional, a fim de obter as funções de onda vibracionais e suas energias; (iii) Calcular o tensor polarizabilidade e a seção de choque RR, sendo que esta última expressa as intensidades espectrais do sistema molecular de interesse. As estratégias empregadas em cada uma destas etapas serão apresentadas em detalhes nas seções (4.1), (4.2) e (4.3) e as seções subsequentes tratarão dos métodos numéricos usados para interpolação, diferenciação e integração.

4.1 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

As PESs dos estados eletrônicos fundamental e excitado e os momentos de transição eletrônicos foram computadas empregando-se os programas **DALTON**⁷² para a molécula de H₂ e **MOLPRO**⁷³ para a molécula de O₂. Para a molécula de H₂, as PESs foram obtidas no nível de teoria CASSCF/d-aug-cc-pVQZ^{74, 75}, o qual foi realizado com um espaço ativo composto de 124 orbitais moleculares da molécula de H₂ e 2 elétrons, assim como utilizou-se do grupo pontual D_{2h}. O momento de transição eletrônico foi obtido através Resposta Linear (RL) CASSCF, também implementada no programa **DALTON**. A energia CASSCF(124,2)/d-aug-cc-pVQZ e as equação da RL foram convergidas até 10⁻¹⁰ u.a. para evitar falta de convergência durante a diferenciação numérica. Já a molécula de oxigênio, por ser mais complexa, foi estudada utilizando o método *ab initio* multiconfiguracional MRCI^{76, 77, 78, 79, 80} com a função de base de Dunning aug-cc-pV6Z⁸¹. Nos cálculos CASSCF e nos cálculos MRCI subsequentes, utilizou-se oito orbitais moleculares da molécula de oxigênio (orientada sobre o eixo-z) distribuídos de acordo com a simetria do grupo pontual D_{2h}, da seguinte maneira: 2a_g, 1b_{3u}, 1b_{2u}, 2b_{1u}, 1b_{2g}, 1b_{3g}, os quais representam os orbitais moleculares: 2π_g, 2σ_u, 3σ_g, π_u, π_g, 3σ_u, em ordem crescente de energia. Este espaço ativo é referido como espaço ativo de valência completa. Apenas os 4 elétrons dos orbitais 1s de cada átomo da molécula de O₂ permaneceram inativos durante o cálculo. Os elementos da matriz de transição envolvendo o operador de dipolo elétrico foram calculados a partir das funções de onda dos estados eletrônicos X³Σ_g⁻ e B³Σ_u⁻, previamente ob-

tidas no nível de teoria MRCI. O cálculo desta matriz foi performedo mediante a opção *TRANS*, a qual encontra-se implementada no programa **MOLPRO**.

4.2 RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER VIBRACIONAL

As funções de onda vibracionais foram obtidas através de duas abordagens: (i) Utilizando o Método Monte Carlo Quântico Variacional Modificado e (ii) Por meio do Método de Interação Configurações Vibracional. Os detalhes computacionais de cada uma destas abordagens são descritos nas próximas seções.

4.2.1 Monte Carlo Quântico Variacional Modificado

A Equação de Schrödinger vibracional foi resolvida numericamente através do método MCQVM^{41, 64}, cuja implementação computacional foi feita para o programa *Matrix Laboratory* (MATLAB)⁸² e cedida pelo grupo de pesquisa do Prof. Custodio do IQ/Unicamp. Exceto pelo número de iterações de Monte Carlo que foi alterado de 10^4 para 10^6 , todos os demais parâmetros necessários na simulação permaneceram, inicialmente, com os valores padrões. No decorrer da simulação MCQVM tais parâmetros foram modificados de maneira a obter uma convergência na energia vibracional de 10^{-5} Hartree. Para melhorar a performance computacional dos cálculos de Monte Carlo, nosso grupo desenvolveu uma implementação em linguagem ForTran 77 do método MCQVM. Particularmente, buscou-se otimizar as simulações mediante o uso de outros métodos numéricos de integração, sendo estes: regra 1/3 de Simpson repetida e *spline* cúbica, diferentemente da versão em MATLAB que utiliza a regra de Trapézios repetida para esta tarefa. Com relação a função de onda tentativa, esta foi gerada aleatoriamente, de acordo com a implementação de Custodio e colaboradores. Dado que a simulação Monte Carlo é dependente de Gerador de Números Aleatórios (GNA), mais especificamente *pseudo* números aleatórios, implementou-se duas rotinas específicas para simulações MCQ de alta precisão⁵³, sendo estas: *Mersenne Twister pseudorandom number generator* (MT19937)⁵⁴, rotina padrão do MATLAB, e *LUXury RANdom pseudorandom number generator* (RANLUX)⁵⁵. Além destas duas rotinas, também utilizou-se do GNA nativo do GNU ForTran 77 (versão 4.8). Haja vista que as modificações buscam um melhor desempenho metodológico e computacional, na corrente implementação MCQVM utilizou-se do GNA MT19937 obtida do trabalho de Shchura⁸³ e colaboradores. Já para a rotina RANLUX utilizou-se a versão acelerada de Hamilton e James⁸⁴.

Durante o ciclo de simulações de MCQVM uma nova sequência de *pseudo* números aleatórios, *seed* era gerada para cada simulação em particular, sendo esta inicializada pela hora local em que a simulação era iniciada.

4.2.2 Método de Interação de Configurações Vibracional

Como uma alternativa ao método MCQVM, desenvolveu-se um programa, em linguagem ForTran 77, para obter funções de onda CI do Hamiltoniano puramente vibracional mostrado abaixo:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Q^2} + \hat{V} \quad (22)$$

sendo \hat{V} a energia potencial, obtida diretamente da PES do estado eletrônico alvo. Os elementos de matriz envolvendo a energia potencial são calculados numericamente, usando a integração via *spline* cúbica. Já os elementos de matriz envolvendo o operador de energia cinética são obtidos analiticamente. A representação matricial do operador da Eq. (22) foi realizada utilizando as funções de onda do oscilador harmônico como funções de base. As funções CI são obtidas por diagonalização da representação matricial do operador \hat{H} e salvas (numericamente) num arquivo para ser usado posteriormente nos cálculos das intensidades RR.

4.3 ESPECTROS RAMAN RESSONANTE

Os espectros RR foram computados usando o programa **PLACZEK**^{85, 86}, dentro da teoria independente do tempo do efeito RR. Como este programa inicialmente permitia apenas o cálculo analítico do espectro RR harmônico, desenvolveu-se uma rotina especializada para obter estes espectros numericamente. A rotina desenvolvida possui também um módulo para obter o espectro RR analiticamente dentro do modelo harmônico, permitindo assim que os resultados numéricos (harmônicos ou não) sejam comparados com valores analíticos harmônicos. A obtenção das funções vibracionais e das intensidades RR requer o uso de métodos numéricos de diferenciação e integração, bem como de interpolação. Ademais, o cálculo das intensidades RR demanda o conhecimento das derivadas geométricas do momento de transição eletrônico e das integrais de FC e HT. Essas propriedades são obtidas numericamente e, por essa razão, requerem o uso de métodos de interpolação, diferenciação e integração que serão descritos detalhadamente nas próximas seções.

4.4 MÉTODOS NUMÉRICOS

Os métodos numéricos usados nos programas **PLACZEK** e **MCQVM**, implementados em ForTran 77, para interpolar, derivar e integrar funções unidimensionais são tratados nas próximas duas subseções.

4.4.1 Programa **MCQVM-F77**

Devido a metodologia **MCQVM** necessitar previamente da *Potential Energy Surface* dos estados eletrônicos fundamental e excitado das moléculas diatômicas, assim como utilizar de quadraturas na resolução das integrais numéricas, cujas técnicas implementadas são apresentadas em maiores detalhes na subseção (4.4.2), uma malha numérica cujos pontos são relativamente próximos é de grande significância. Além disso, as respectivas funções de onda vibracionais, previamente otimizadas através da simulação de **MCQVM**, podem ser acrescidas em pontos para verificar a influência deste parâmetro nos cálculos subsequentes através de uma interpolação. Diante disto, implementou-se as técnicas de interpolação de série de Taylor e *spline* cúbica neste programa, a fim de avaliar a respectiva exatidão e performance computacional de cada método na resolução dos problemas abordados. O algoritmo referente a técnica de interpolação *spline* cúbica foi obtido do livro de métodos numéricos de Antia⁶⁵.

A interpolação via série de Taylor possui a característica de produzir resultados bastante acurados se o ponto de interesse, ponto a ser interpolado, não é muito distante do ponto em torno do qual a função é expandida, x_0 . Entretanto, à medida que os valores a serem interpolados afastam-se deste ponto, a aproximação tende fornecer resultados pouco precisos⁶⁶. Isto, faz com que a série seja limitada a valores muito próximos ao ponto x_0 . Portanto, é uma excelente técnica para uma malha numérica com uma quantidade grande de pontos. Sua forma truncada no n -ésimo termo é mostrada na seguir⁶⁶:

$$P_n(x) = \sum_{k=0}^n \frac{f^{(k)}(x_0)}{k!} (x - x_0)^k \quad (23)$$

onde $P_n(x)$ é o n -ésimo polinômio de Taylor para a função $f(x)$, em torno do ponto x_0 e $f^{(k)}(x_0)$ a k -ésima derivada no ponto de expansão x_0 . Neste estudo, pode-se expandir a série de Taylor até quinto grau. Já a aproximação de uma função $f(x)$ mediante o uso de *spline* permite o emprego de um polinômio interpolador de grau reduzido. Trabalhar com um polinômio de grau reduzido é importante porque a medida que se utiliza um polinômio interpolador de maior

grau, sua respectiva oscilação também aumenta. Este problema é conhecido como fenômeno de Runge, o que pode resultar em dados interpolados pouco precisos^{65, 66}. Ao se empregar *splines*, a função trabalho é interpolada em regiões com pequenas quantidades de pontos, ou seja, o conjunto de pontos inicial é particionado em diversos subintervalos e para cada subintervalo gera-se um polinômio interpolador de terceiro grau, no caso da *spline* cúbica, e não apenas um polinômio para todo o conjunto de pontos⁶⁶. *Spline* cúbica é largamente utilizada em *fitting* de PES por apresentar uma boa flexibilidade, pois envolve quatro constantes a serem modificadas, e é numericamente eficiente, o que proporciona interpolações suaves e precisas, ideais para uma futura integração dos dados⁸⁷. A interpolação por *spline* cúbica exige que a $f(x)$ possua a primeira e segunda derivada contínua, logo, a função deve ser suave, conseqüentemente, qualquer função de onda pode ser interpolada por esta técnica.

Por uma conveniência computacional, as derivadas numéricas requeridas no cálculo da Energia Cinética Local, Eq. (20), são computadas derivando-se analiticamente duas vezes o polinômio interpolador de grau três da técnica *spline* cúbica.

4.4.2 Programa **PLACZEK**

Como citado na seção (4.3), a seção de choque RR é obtida através do programa **PLACZEK**, por conseguinte, se utiliza nesta implementação computacional de técnicas de diferenciação e integração numérica. A inclusão do acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller requer derivadas geométricas do momento de transição eletrônico com relação a coordenada normal, Q . Para este propósito, utiliza-se das fórmulas de diferença central aplicadas para um conjunto de pontos regularmente espaçados. No programa **PLACZEK** encontram-se implementadas as fórmulas de diferenciação central de 2, 4, 6 e 8 pontos para a derivada primeira e 3, 9, 13 e 17 pontos para a derivada segunda, fornecendo flexibilidade ao usuário com relação a acurácia dos resultados. A aproximação para a derivada primeira utilizando a fórmula de dois pontos é apresentada a seguir:

$$f'(x) \approx \frac{f_1 - f_{-1}}{2h} \quad (24)$$

onde, $f'(x)$ é a derivada primeira da função $f(x)$ no ponto x , o qual corresponde a geometria de equilíbrio da molécula, f_1 corresponde a $f(x + h)$ e f_{-1} à $f(x - h)$, sendo h o tamanho do passo usado na diferenciação numérica. A Equação (24) é conhecida como fórmula da diferença central, pois os pontos envolvidos nos cálculos são equidistantes de x . Para o cálculo da derivada

segunda, pode-se aproximá-la pela seguinte fórmula de 3 pontos:

$$f''(x) \approx \frac{f_1 - 2f_0 - f_{-1}}{h^2} \quad (25)$$

onde $f_0 \equiv f(x)$. É interessante notar que a única informação adicional na Equação (25) em relação à (24) é o valor da função no ponto x , ou seja, nenhum cálculo de estrutura eletrônica adicional é necessário para obter esta derivada, pois o momento de transição na geometria de equilíbrio é usado nos cálculos nível FC. As fórmulas de diferença central de mais pontos podem ser encontradas na referência (65).

A resolução numérica das integrais unidimensionais de FC e HT foram obtidas mediante duas regras numéricas, as quais uma está compreendida dentro das fórmulas de Newton-Cotes fechada (NC-F)⁸⁸ e outra por integração do polinômio interpolador de terceiro grau (*spline* cúbica).

Nas fórmulas de NC-F, os pontos extremos do conjunto de dados são utilizados como nós e o processo de integração numérica se dá sobre valores tabulados. De uma maneira geral as fórmulas de NC são geradas através da integração de polinômios interpoladores de Lagrange de diversos graus^{65, 66, 88}. É preferível empregar fórmulas de NC do tipo fechadas em vez de abertas, pois as fórmulas de NC abertas apresentam um erro de integração maior do que quando comparadas com as respectivas fórmulas de NC-F usando o mesmo número de pontos, dentre outros parâmetros numéricos⁶⁵. Além disso, para casos onde o integrando é conhecido apenas na forma tabular e os pontos são regularmente espaçados, recomenda-se o uso de fórmulas de NC, uma vez que outras estratégias necessitam obrigatoriamente da função como, por exemplo, a regra de Gauss-Legendre⁶⁵. Ao se trabalhar com as regras de NC-F pode-se optar pelas regras de integrações em implementações simples, repetidas ou adaptativas, a qual não será abordada. As formulações repetidas apresentam uma melhor acurácia na estimativa da integral perante as formulações simples em razão do processo de subdivisão do intervalo de integração, o qual permite diminuir o erro de truncagem da resolução numérica de uma dada integral. A regra 1/3 de Simpson repetida é obtida através da integração de um polinômio de Lagrange de segundo grau⁶⁶ e ao considerar uma malha numérica regularmente espaçada esta é expressa por:

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} \left(f(a) + f(b) + 4 \sum_{i=1}^{\frac{m}{2}} f(a_{2i-1}) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{m}{2}-1} f(a_{2i}) \right) \quad (26)$$

onde, h representa a subtração entre os limites de integração dividido por m , sendo este o número de subdivisões aplicado ao intervalo $[a,b]$. Portanto, h é o espaçamento entre os pontos

tabulados ou calculados a partir da função^{65, 66}. Devido ao fato deste procedimento representar uma estimativa do valor da integral, a este deve-se também calcular o respectivo erro de truncagem. Contudo, tendo em vista que as funções a serem integradas no estudo são conhecidas apenas na forma tabular, este não pode ser estimado individualmente para as regras selecionadas, logo não será apresentado nas respectivas equações.

Por fim, a segunda técnica de integração a ser apresentada e utilizada no estudo é a *spline* cúbica, cuja aproximação é mostrada na Equação (27).

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{i=1}^m \frac{h_{i-1}}{2} \left(f(a_{i-1}) + f(a_i) \right) + \sum_{i=1}^n \frac{h_{i-1}^2}{12} (s_{i-1} - s_i) \quad (27)$$

Os termos s_i e s_{i-1} correspondem às derivadas do polinômio cúbico empregado na interpolação polinomial por partes. A integração por *spline* cúbica é, essencialmente, uma correção da regra de Trapézios repetida utilizada na implementação computacional MCQVM, subseção (4.4.1), para pontos regularmente espaçados e dada segunda soma à direita da igualdade na Eq. (27). A adição desta correção permite que esse método possa ser aplicado a qualquer função tabulada independente do intervalo, tornando-se um método bastante flexível e preciso⁶⁵.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta dissertação são discutidos em três seções distintas: (5.2) à (5.4), que tratam, respectivamente, de cálculos de estrutura eletrônica, vibracionais e vibrônicos, para as moléculas de H_2 e O_2 . Para obter as seções de choque RR numericamente foi necessário desenvolver uma rotina no programa **PLACZEK**. Por isso, a seção (5.1) trata da avaliação desta nova rotina frente à resultados harmônicos analíticos.

5.1 VALIDAÇÃO DA ROTINA RR NUMÉRICA DO PROGRAMA **PLACZEK**

As seções de choque RR, quando obtidas dentro da aproximação de FC, demandam apenas o conhecimento do momento de transição eletrônico na geometria de equilíbrio. Todavia, a descrição do acoplamento vibrônico (HT) requer o conhecimento das derivadas geométricas dos momentos de transição com relação a coordenada normal, Q . Como visto na *METODOLOGIA*, estas são calculadas numericamente através das fórmulas de diferença central e, portanto, faz-se necessário um estudo prévio com relação ao tamanho do passo (variável h) usado no cálculo destas derivadas⁸⁶. Foram avaliados 11 valores de h contidos na faixa de $7,5 \cdot 10^{-05}$ Bohr até $2,5 \cdot 10^{-02}$ Bohr. A Figura 2 mostra o comportamento da derivada primeira do momento de transição eletrônico da molécula de H_2 em função do deslocamento, h , e do número de pontos da fórmula de diferenciação. Observa-se que para passos inferiores a 10^{-2} Bohr a derivada numérica é bastante estável. Já para a derivada segunda do momento de transição eletrônico, também mostrada na Figura 2, observou-se uma região estável entre $10^{-3} < h \leq 10^{-2}$ Bohr, porém, o valor da derivada neste intervalo é muito próximo a zero e, portanto, a contribuição dela para a seção de choque RR deve ser reduzida. Em vista disso, optou-se por um $h = 7,50 \cdot 10^{-3}$ Bohr, região onde as derivadas primeira e segunda são bastante estáveis, assim como das fórmulas de diferenciação numérica de maior precisão nos cálculos das seções de choque RR. Este mesmo valor para h foi empregado nos cálculos feitos para O_2 .

A acurácia do processo de integração via regra 1/3 de Simpson repetida e *spline* cúbica implementadas no programa **PLACZEK**, foi avaliada mediante a comparação analítica-numérica das integrais harmônicas de Franck-Condon e Herzberg-Teller para as moléculas de H_2 e O_2 . A técnica de Simpson necessita de um estudo inicial da convergência das integrais alvo com relação à dois critérios, sendo estes: (i) Erro relativo e erro absoluto, os quais determinam a

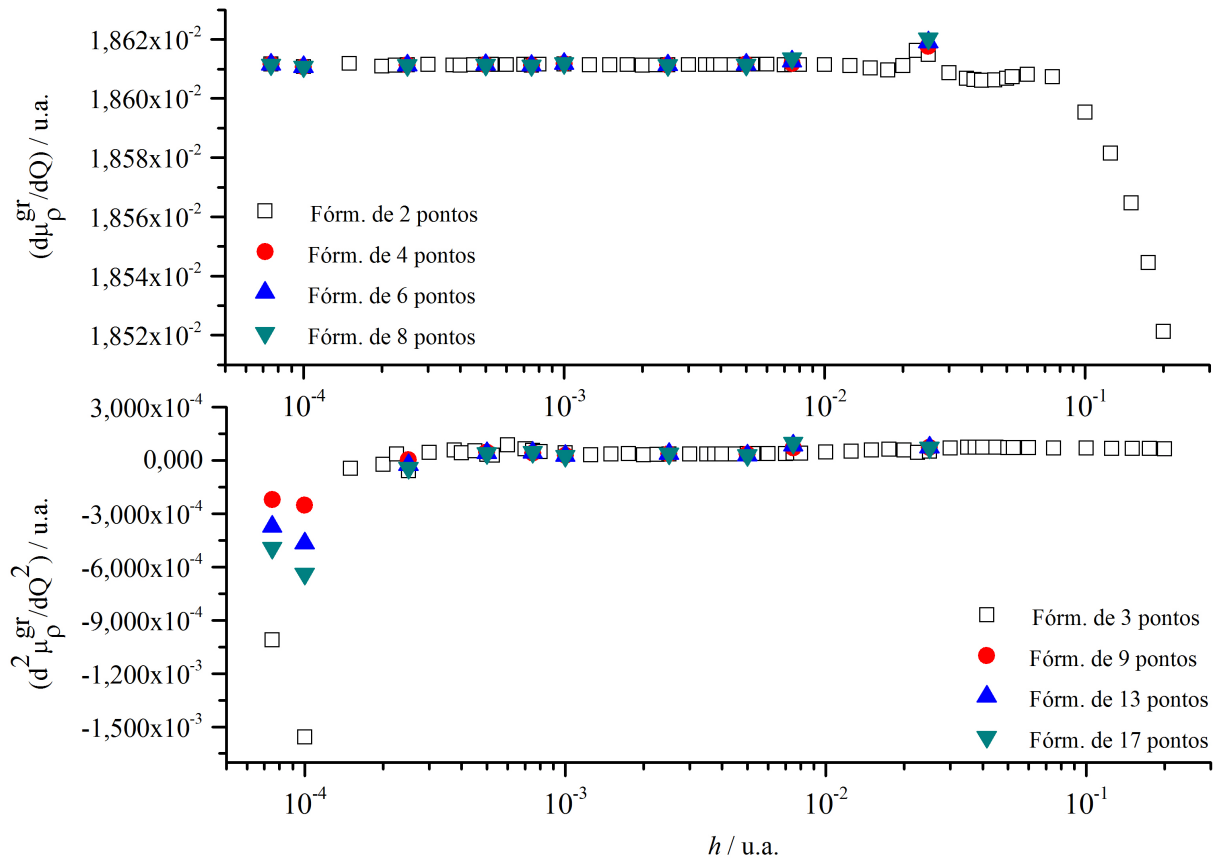


Figura 2 – Derivada primeira (acima) e segunda do momento de transição eletrônico com relação a coordenada normal (Q) para a molécula de H_2 em função do deslocamento interatômico h .

precisão do processo de integração e serão expressos de acordo com as notações Δ_{REL} e Δ_{ABS} e (ii) Quantidade de pontos na malha numérica regularmente espaçada. Na corrente implementação, adotou-se a recomendação de Antia⁶⁵ para o número de iterações mínimo (3) e máximo (13) da regra de Simpson, ou seja, o número de vezes que a regra 1/3 de Simpson é resolvida pode variar de 3 até 13 iterações. Seguindo esta recomendação, caso não haja convergência na integração segundo os erros estipulados no critério (i), é preferível utilizar outro método de integração. O primeiro sistema avaliado foi a molécula de H_2 . Nos cálculos feitos para esta molécula, foram utilizados dois conjuntos de erros: $\alpha = (\Delta_{REL} = 10^{-03}$ e $\Delta_{ABS} = 10^{-06})$ e $\beta = (\Delta_{REL} = 10^{-06}$ e $\Delta_{ABS} = 10^{-09})$. As integrais $\langle i|r\rangle$, $\langle v_i|Q|v_r\rangle$ e $\langle v_i|Q^2|v_r\rangle$ para os estados vibracionais intermediários, $|v_r\rangle = |0\rangle, |2\rangle$ e $|10\rangle$ e o estado vibracional fundamental, $|v_i\rangle = |0\rangle$, podem ser consultadas na Tabela 2. Verifica-se que as integrais harmônicas numéricas de FC, obtidas através das regra 1/3 de Simpson repetida e via *spline* cúbica, reproduziram com excelência os valores analíticos harmônicos. Para as integrais harmônicas numéricas de HT observou-se apenas um desvio analítico-numérico absoluto de 0,035 % para a contribuição de segunda ordem quando $|v_r\rangle = |10\rangle$. Com relação a regra 1/3 de Simpson, é interessante ressaltar que ambas precisões selecionadas convergiram dentro do número de iterações máximo

e que o uso da menor precisão selecionada, α , permitiu obter a acurácia reportada naquela tabela. Estes resultados são bastante promissores, uma vez que a malha numérica é reduzida em pontos. Entretanto, tratando-se especificamente do custo computacional, observou-se que a resolução numérica de uma dada integral mediante *spline* cúbica é mais barata do que a regra 1/3 de Simpson repetida. Os resultados obtidos para a molécula de O₂ são mostrados na Tabela 3. Neste caso, quando $|v_r\rangle = |0\rangle$, os critérios de convergência α levam a valores nulos para as integrais FC e HT. Por outro lado, os critérios β , assim como a integração via *spline*, conseguem reproduzir bem os valores analíticos destas integrais. Em relação à malha numérica, quando as funções de onda são representadas por um maior número de pontos, *e.g.* 801 pontos, todas as três estratégias de integração abordadas neste texto foram capazes de reproduzir os valores analíticos.

Tabela 2 – Integrais harmônicas de Franck-Condon e Herzberg-Teller, analíticas e numéricas, para a molécula de H₂. As Quadraturas foram solucionadas através das regra 1/3 de Simpson repetida e *spline* cúbica.

$\langle v_i Q^n v_r \rangle$	analítico	Simpson		<i>spline</i> cúbica
		α	β	
$\langle 0 0\rangle$	0,087	0,087	0,087	0,087
$\langle 0 Q 0\rangle$	0,649	0,649	0,649	0,649
$\langle 0 Q^2 0\rangle$	8,157	8,157	8,157	8,157

$\langle v_i Q^n v_r \rangle$	analítico	Simpson		<i>spline</i> cúbica
		α	β	
$\langle 0 2\rangle$	0,412	0,412	0,412	0,412
$\langle 0 Q 2\rangle$	1,663	1,663	1,663	1,663
$\langle 0 Q^2 2\rangle$	19,841	19,841	19,841	19,841

$\langle v_i Q^n v_r \rangle$	analítico	Simpson		<i>spline</i> cúbica
		α	β	
$\langle 0 10\rangle$	-0,018	-0,018	-0,018	-0,018
$\langle 0 Q 10\rangle$	0,949	0,949	0,949	0,949
$\langle 0 Q^2 10\rangle$	-2,847	-2,846	-2,846	-2,846

Nota: As integrais são expressas em unidades atômicas, com $n = 0, 1$ ou 2 , e malha numérica composta de 201 pontos regularmente espaçados.

Haja vista que a resolução das quadraturas das integrais de FC e HT via *spline* cúbica mostrou-se computacionalmente mais vantajosa do que a regra 1/3 de Simpson repetida, obteve-se as seções de choque RR das moléculas de H₂ e O₂ no programa **PLACZEK**, exclusivamente, com esta técnica numérica. Como etapa final de avaliação da rotina numérica para o cálculo das seções de choque RR, estas propriedades obtidas utilizando integrais de FC e HT harmônicas numéricas e analíticas foram comparadas. Os desvios percentuais nas seções de choque RR da molécula de H₂, computadas para diversos estados vibracionais intermediários e duas malhas

Tabela 3 – Integrais harmônicas de Franck-Condon e Herzberg-Teller, analíticas e numéricas, para a molécula de O_2 . As Quadraturas foram solucionadas através das regra 1/3 de Simpson repetida e *spline* cúbica.

$\langle v_i Q^n v_r \rangle$	analítico	Simpson		<i>spline</i> cúbica
		α	β	
$\langle 0 0 \rangle$	0,000	0,000	0,000	0,000
$\langle 0 Q 0 \rangle$	0,003	0,000	0,003	0,003
$\langle 0 Q^2 0 \rangle$	0,091	0,000	0,091	0,091

$\langle v_i Q^n v_r \rangle$	analítico	Simpson		<i>spline</i> cúbica
		α	β	
$\langle 0 2 \rangle$	0,002	0,002	0,002	0,002
$\langle 0 Q 2 \rangle$	0,045	0,045	0,045	0,045
$\langle 0 Q^2 2 \rangle$	1,293	1,289	1,289	1,289

$\langle v_i Q^n v_r \rangle$	analítico	Simpson		<i>spline</i> cúbica
		α	β	
$\langle 0 10 \rangle$	0,252	0,252	0,252	0,252
$\langle 0 Q 10 \rangle$	2,478	2,479	2,478	2,478
$\langle 0 Q^2 10 \rangle$	38,387	38,368	38,368	38,366

Nota: As integrais são expressas em unidades atômicas, com $n = 0, 1$ ou 2 e malha numérica composta de 201 pontos regularmente espaçados.

numéricas, são mostrados na Tabela 4. Observa-se que para este sistema a reprodução das seções de choque RR harmônicas analíticas apresentou um desvio de 0,01 % em todos os níveis de teoria avaliados para a malha de 201 pontos. Com a adição de mais 200 pontos à malha numérica inicial, verifica-se que todos os valores analíticos são reproduzidos de maneira exata, de forma que não há necessidade de aumentar a quantidade de pontos. Percebe-se também que a inclusão de até 12 estados vibracionais intermediários no cálculo do tensor polarizabilidade permite observar a convergência de duas casas decimais na seção de choque RR para a transição vibracional fundamental, $1 \leftarrow 0$. Para a molécula de O_2 , verifica-se através dos resultados mostrados na Tabela 5 que o efeito da malha numérica é mais relevante do que para a molécula de H_2 , uma vez que a reprodução exata dos valores analíticos só foi possível com o maior conjunto de pontos, no caso 801 pontos. Esta maior dependência da malha numérica na reprodução dos valores analíticos da seção de choque RR da molécula de O_2 foi atribuída a ordem de magnitude desta propriedade, a qual necessita que as integrais FC e HT sejam melhores estimadas, conseqüentemente, uma malha numérica mais densa em pontos.

Em vista dos resultados mostrados nas Tabelas 4 e 5, verifica-se que a rotina numérica do programa **PLACZEK** está computando corretamente as seções de choque RR.

Tabela 4 – Seções de choque RR harmônicas da transição $1 \leftarrow 0$ da molécula de H_2 , com relação ao número de estados vibracionais intermediários e quantidade de pontos na malha numérica.

FC		Numérica	
$\max(v_r)$	Analítica	201 pts.	401 pts.
2	3,8317	3,8318	3,8317
4	1,4317	1,4318	1,4317
8	2,2298	2,2299	2,2298
12	2,2302	2,2304	2,2303

FC + HT ₁		Numérica	
$\max(v_r)$	Analítica	201 pts.	401 pts.
2	7,1192	7,1194	7,1192
4	2,7516	2,7518	2,7516
8	3,5423	3,5426	3,5424
12	3,5507	3,5510	3,5508

FC + HT ₁ + HT ₂		Numérica	
$\max(v_r)$	Analítica	201 pts.	401 pts.
2	7,2465	7,2468	7,2465
4	2,8118	2,8120	2,8118
8	3,6183	3,6185	3,6183
12	3,6264	3,6267	3,6264

Nota: Seções de choque em $10^{-28} \cdot m^2 sr^{-1}$ e obtidas dentro das seguintes condições: (i) $T = 300$ K; (ii) $\lambda_{ex} = 109,12$ nm e (iii) $\Gamma = 1$ cm^{-1} .

Tabela 5 – Seções de choque RR harmônicas da transição $1 \leftarrow 0$ da molécula de O_2 , com relação ao número de estados vibracionais intermediários e quantidade de pontos na malha numérica.

FC		Numérica		
$\max(v_r)$	Analítica	201 pts.	401 pts.	801 pts.
2	$1,2314 \cdot 10^{-39}$	$1,2150 \cdot 10^{-39}$	$1,2302 \cdot 10^{-39}$	$1,2313 \cdot 10^{-39}$
4	$3,8952 \cdot 10^{-37}$	$3,8676 \cdot 10^{-37}$	$3,8935 \cdot 10^{-37}$	$3,8951 \cdot 10^{-37}$
8	$3,0522 \cdot 10^{-33}$	$3,0570 \cdot 10^{-33}$	$3,0525 \cdot 10^{-33}$	$3,0522 \cdot 10^{-33}$
12	$2,1829 \cdot 10^{-31}$	$2,1849 \cdot 10^{-31}$	$2,1830 \cdot 10^{-31}$	$2,1829 \cdot 10^{-31}$

FC + HT ₁		Numérica		
$\max(v_r)$	Analítica	201 pts.	401 pts.	801 pts.
2	$6,4523 \cdot 10^{-40}$	$6,3660 \cdot 10^{-40}$	$6,4464 \cdot 10^{-40}$	$6,4519 \cdot 10^{-40}$
4	$2,1760 \cdot 10^{-37}$	$2,1604 \cdot 10^{-37}$	$2,1751 \cdot 10^{-37}$	$2,1760 \cdot 10^{-37}$
8	$1,9765 \cdot 10^{-33}$	$1,9796 \cdot 10^{-33}$	$1,9768 \cdot 10^{-33}$	$1,9766 \cdot 10^{-33}$
12	$1,6124 \cdot 10^{-31}$	$1,6139 \cdot 10^{-31}$	$1,6124 \cdot 10^{-31}$	$1,6124 \cdot 10^{-31}$

FC + HT ₁ + HT ₂		Numérica		
$\max(v_r)$	Analítica	201 pts.	401 pts.	801 pts.
2	$6,1694 \cdot 10^{-40}$	$6,0869 \cdot 10^{-40}$	$6,1637 \cdot 10^{-40}$	$6,1690 \cdot 10^{-40}$
4	$2,0972 \cdot 10^{-37}$	$2,0821 \cdot 10^{-37}$	$2,0963 \cdot 10^{-37}$	$2,0971 \cdot 10^{-37}$
8	$1,9345 \cdot 10^{-33}$	$1,9375 \cdot 10^{-33}$	$1,9347 \cdot 10^{-33}$	$1,9345 \cdot 10^{-33}$
12	$1,5947 \cdot 10^{-31}$	$1,5963 \cdot 10^{-31}$	$1,5948 \cdot 10^{-31}$	$1,5947 \cdot 10^{-31}$

Nota: Seções de choque em $m^2 sr^{-1}$ e obtidas dentro das seguintes condições: (i) $T = 300$ K; (ii) $\lambda_{ex} = 193,38$ nm e (iii) $\Gamma = 1$ cm^{-1} .

5.2 CÁLCULOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

Nesta seção são apresentadas as PESs de diversos estados eletrônicos das moléculas de H_2 e O_2 . No caso da molécula de H_2 o problema de estrutura eletrônica é resolvido usando o método CASSCF(124,2) com a função de base d-aug-cc-pVQZ e para O_2 foi usado o nível de teoria MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z.

5.2.1 Molécula de H_2

No caso do H_2 , foram calculadas as PESs para os estados eletrônicos fundamental ($X^1\Sigma_g^+$) e excitado ($B^1\Sigma_u^+$). A transição eletrônica singleto-singleto de mais baixa energia da molécula de H_2 foi escolhida, por tratar-se de uma transição permitida por dipolo e *spin* bastante intensa. As PESs da molécula de H_2 são mostradas na Figura 3. Verifica-se que as PESs obtidas para os estados eletrônicos fundamental e excitado não possuem o mesmo canal de dissociação. Esta informação é bastante útil e corrobora com a previsão dos canais de dissociação previstos mediante a regra de Wigner-Witmer⁸⁹. Esta regra permite obter os estados eletrônicos que serão gerados através formação de uma molécula diatômica, ou seja, pode-se determinar os estados eletrônicos moleculares mediante o conhecimento dos respectivos fragmentos atômicos. Os resultados do uso desta regra para as possíveis combinações entre o estado atômico fundamental e o primeiro excitado do átomo de hidrogênio são mostrados na Tabela 6.

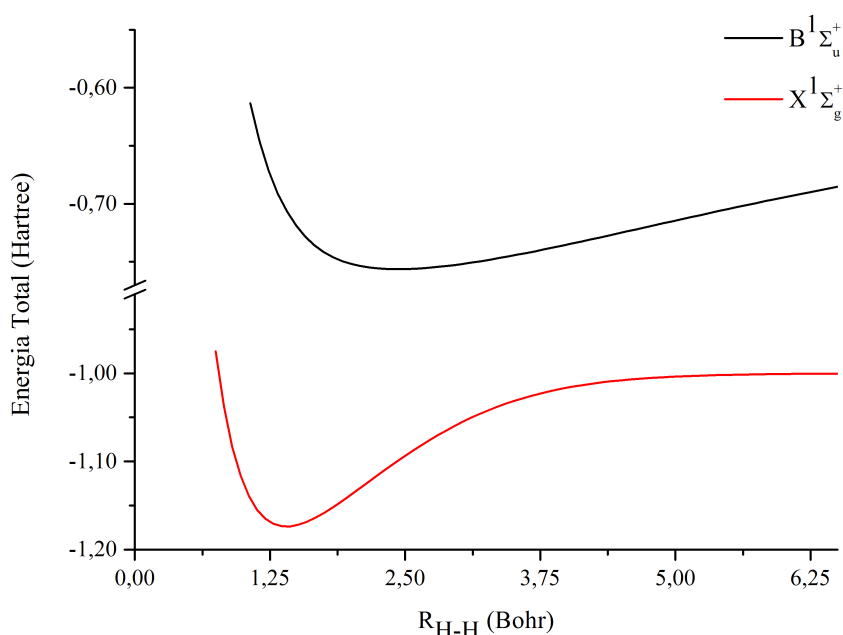


Figura 3 – *Potential Energy Surface* dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 no nível de teoria CASSCF(124,2)/d-aug-cc-pVQZ.

Tabela 6 – Estados eletrônicos de menor energia da molécula de H₂ e seus respectivos canais de dissociação.

Limite atômico	Estados moleculares
H(² S) + H(² S)	¹ Σ _g ⁺ , ³ Σ _u ⁺
H(² S) + H(² P ⁰)	¹ Σ _u ⁺ , ³ Σ _u ⁺ , ¹ Π _g ⁺ , ³ Π _u ⁺ , ³ Σ _g ⁺ , ³ Σ _u ⁺ , ³ Π _g ⁺ , ³ Π _u ⁺

Fonte: Estados atômicos do átomo de hidrogênio obtidos de Sansonetti e Martin⁹⁰.

Nota-se que os estados eletrônicos fundamental e excitado de interesse não possuem o mesmo canal de dissociação, ou seja, os átomos de H₂ formados pela respectiva quebra da ligação química estarão em estados eletrônicos distintos. Consequentemente, espera-se que a diferença de energia entre as regiões dissociativas das duas PESs corresponda à primeira transição atômica do átomo de hidrogênio, H(²S) ← H(²P⁰), cujo valor experimental⁹¹ é 82258,919 cm⁻¹. No estudo, obteve-se um valor de 81362,407 cm⁻¹, valor 1 % menor que o experimental. Em adição a estas análises, caracterizou-se os estados eletrônicos alvo perante uma comparação entre as constantes espectroscópicas experimentais e as calculadas. As constantes espectroscópicas calculadas para estes dois estados eletrônicos concordam muito bem com os valores experimentais, conforme mostrado na Tabela 7. O estado eletrônico B'¹Σ_u⁺ foi calculado para que mais informações fossem correlacionadas. Devido as considerações apresentadas anteriormente, considerou-se os estados eletrônicos de interesse corretamente determinados e calculou-se os respectivos momentos de transição eletrônicos. Os momentos de transição eletrônicos da molécula de H₂ foram calculados para todas as representações irredutíveis do grupo pontual D_{2h}, 6 raízes para cada representação, utilizando a RL da função de onda CASSCF. Verificou-se que a transição mais intensa corresponde a segunda raiz da simetria B_{1u}, cuja componente não nula do momento de transição é a componente Cartesiana z, a qual corresponde à simetria B¹Σ_u⁺, no grupo D_{∞h}, e possui o valor do momento de transição eletrônico igual a 0,98332 u.a., condizente com a transição esperada e bastante próximo ao valor da literatura, 0,98203 u.a.⁹².

5.2.2 Molécula de O₂

Uma região espectral de grande importância para a fotoquímica da molécula de O₂ é a região de absorção denominada de Schumann-Runge (SR), a qual corresponde a transição eletrônica permitida por dipolo elétrico e *spin*, X³Σ_g⁻ ← B³Σ_u⁻, e é compreendida de 205 à 175 nm^{61, 94, 95}. Selecionou-se esta transição eletrônica, pois Zhang e Ziegler⁶¹ reportaram o espectro RR rotovibracional da molécula de O₂ nesta região, possibilitando uma compara-

Tabela 7 – Parâmetros espectroscópicos obtidos no nível CASSCF(124,2)/d-aug-cc-pVQZ e experimentais para a molécula de H₂.

	R _e (Å)	T _e (cm ⁻¹)	ω _e (cm ⁻¹)	B _e (cm ⁻¹)
X¹Σ_g⁺				
Exp. ^a	0,74144	0	4401,213	60,8530
Cálc.	0,74200	0	4399,990	60,7622
B¹Σ_u⁺				
Exp. ^a	1,29282	91700,0	1358,090	20,0154
Cálc.	1,28426	91638,8	1367,410	20,2830
B'¹Σ_u⁺				
Exp. ^a	1,11920	111642,8	2039,520	26,7050
Cálc.	1,09910	111672,4	2055,140	27,6906

Fonte:

a - Parâmetros espectroscópicos obtidos de Huber e Herzberg⁹³.

ção entre os resultados obtidos no estudo com as respectivas informações experimentais. Além disso, Yoshino *et al.*⁹⁵ obtiveram o espectro de absorção com resolução de aproximadamente 0,40 cm⁻¹, precisão suficiente para mensurar um espectro de absorção, rotovibracionalmente resolvido, mostrado na Figura 4, o qual serviu de base no estudo de Zhang e Ziegler⁶¹.

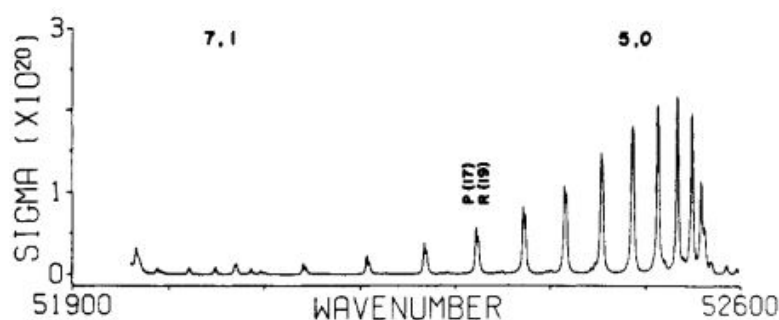


Figura 4 – Espectro de absorção vibracionalmente resolvido da molécula de O₂, obtido na temperatura de 300 K e pressão menor do que 80 Torr, da região do quinto estado vibracional excitado, v' = 5 da banda de Schumann-Runge.

Fonte: Espectro de absorção da molécula de O₂ obtido de Yoshino *et al.*⁹⁵.

Com o intuito de realizar uma comparação teórico-experimental do espectro RR rotovibracional da molécula de O₂ na região de SR, tornou-se necessário obter as PESs dos estados eletrônicos X³Σ_g⁻ e B³Σ_u⁻. Entretanto, devido ao estado eletrônico excitado B³Σ_u⁻ ser o quinto estado eletrônico em ordem crescente de energia como é mostrado no diagrama de níveis de energia (Figura 5), todos os estados eletrônicos intermediários devem ser calculados, a fim de não haver equívocos na determinação do estado de interesse. As PESs dos estados eletrônicos X³Σ_g⁻, a¹Δ_g, b¹Σ_g⁺, A³Δ_u, A³Σ_u⁺ e B³Σ_u⁻ da molécula de O₂ computados no nível MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z, onde o número 12 representa o número de elétrons ativos e 8 re-

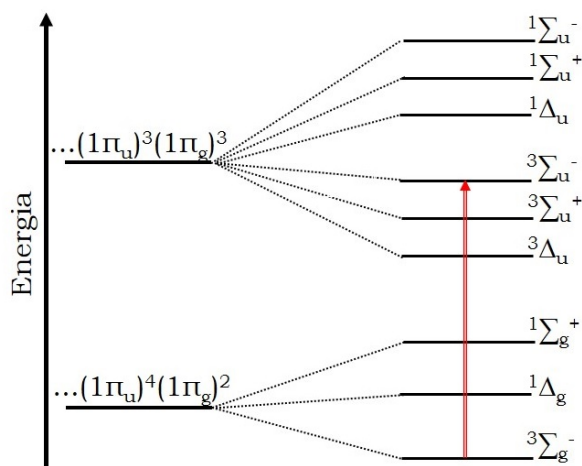


Figura 5 – Diagrama de níveis de energia da molécula de O_2 para os estados eletrônicos de mais baixa energia e suas respectivas configurações eletrônicas. Transição de Schumann-Runge representada pela flecha vertical em vermelho.

Fonte: Diagrama de níveis de energia adaptado de Harris e Bertolucci⁹⁷.

presenta o número de orbitais no espaço ativo empregados no cálculo, são mostradas na Figura 6. Constata-se que as PESs dos cinco primeiros estados eletrônicos possuem um caráter suave, ou seja, sem ondulações irregulares como observado no estado $B^3\Sigma_u^-$. Nota-se ainda que todas as PESs, exceto a do estado eletrônico excitado $B^3\Sigma_u^-$, possuem o mesmo canal de dissociação como previsto pela regra de Wigner-Witmer, cujos resultados para a combinação dos quatro primeiros estados atômicos do átomo de oxigênio são mostrados na Tabela 8. A caracterização dos estados eletrônicos obtidos também foi realizada mediante a comparação entre parâmetros moleculares experimentais e teóricos, disponíveis na Tabela 9, os quais foram calculados através da resolução numérica da equação de Schrödinger rotovibracional por meio do método de Numerov, o qual encontra-se implementado no módulo VIBROT do programa **MOLCAS**⁹⁶.

Verifica-se que a diferença teórico-experimental é pequena para todos os valores avaliados, exceto para as energias de dissociação da molécula, cujos desvios podem ser referentes a aproximação de BO ou ao espaço ativo empregado, pois os demais resultados corroboram para uma determinação inequívoca dos estados eletrônicos. Com relação ao estado $B^3\Sigma_u^-$, torna-se interessante ressaltar que, dentro da aproximação de BO, observa-se dois mínimos na PES, evidenciados pela irregularidade na curva. Este comportamento anômalo se deve, essencialmente, a um cruzamento evitado entre dois estados eletrônicos de mesma simetria e multiplicidade. Para poder utilizar a PES obtida para este estado em cálculos RR substituiu-se os pontos da região problemática por valores gerados via interpolação e utilizou-se da energia de dissociação experimental para construir a região dissociativa da curva, conforme é mostrado na Figura 7.

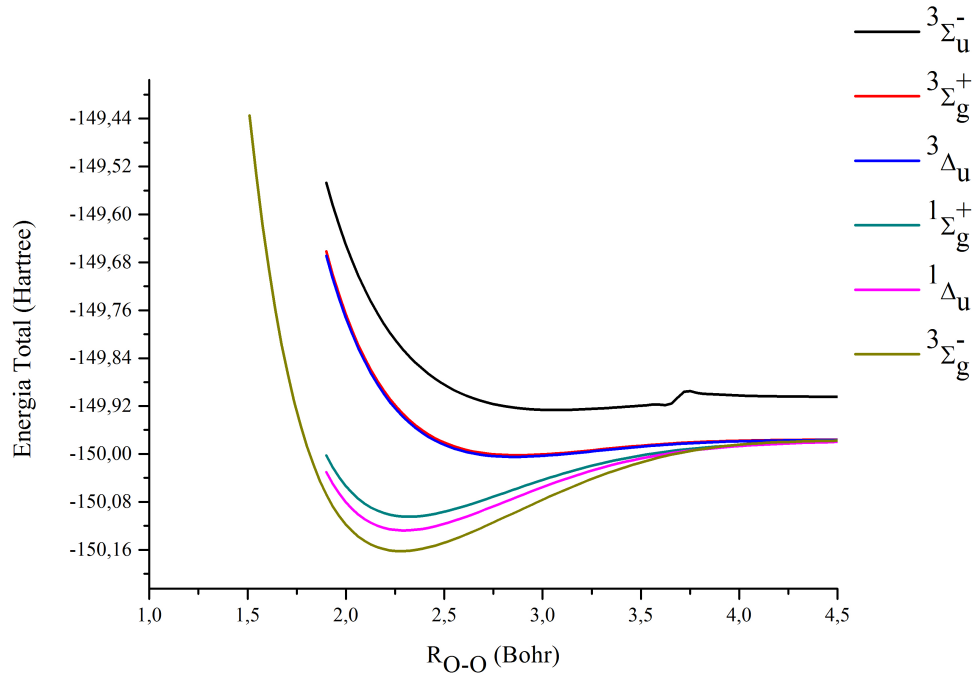


Figura 6 – Potential Energy Surfaces dos seis primeiros estados eletrônicos da molécula de O_2 computadas com o método MRCI(12,8) e base aug-cc-pV6Z.

Tabela 8 – Estados eletrônicos de menor energia da molécula de O_2 e seus respectivos canais de dissociação.

Limite atômico	Estados moleculares	Δ_e (eV)
$O(^3P) + O(^3P)$	$^1\Delta_g, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Sigma_g^+(2), ^1\Sigma_u^-,$ $^3\Delta_u, ^3\Pi_g, ^3\Pi_u, ^3\Sigma_u^+(2), ^3\Sigma_g^-,$ $^5\Delta_g, ^5\Pi_g, ^5\Pi_u, ^5\Sigma_g^+(2), ^5\Sigma_u^-$	0,0000
$O(^3P) + O(^1D)$	$^3\Phi_g, ^3\Phi_u, ^3\Delta_g(2), ^3\Delta_u(2), ^3\Pi_g(3),$ $^3\Pi_u(3), ^3\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^3\Sigma_g^-(2), ^3\Sigma_u^-(2)$	1,9673
$O(^1D) + O(^1D)$	$^1\Gamma_g, ^1\Phi_g, ^1\Phi_u, ^1\Delta_g(2), ^1\Delta_u, ^1\Pi_g(2),$ $^1\Pi_u(2), ^1\Sigma_g^+(3), ^1\Sigma_u^-(2)$	0,0000
$O(^3P) + O(^1S)$	$^3\Pi_u, ^3\Pi_g, ^3\Sigma_g^-, ^3\Sigma_u^-$	4,1896
$O(^1S) + O(^1S)$	$^1\Sigma_g^+$	0,0000
$O(^1D) + O(^1S)$	$^1\Delta_g, ^1\Delta_u, ^1\Pi_g, ^1\Pi_u, ^1\Sigma_g^+, ^1\Sigma_u^+$	2,2223

Fonte: Estados atômicos do átomo de oxigênio e energias no limite de dissociação obtidos de Sansonetti e Martin⁹⁰.

Com intuito de verificar se os cálculos dos momentos de transição apresentaram a tendência observada experimentalmente na região assintótica das PESs, utilizou-se da transição atômica, $O(^1D) \leftarrow O(^3P)$. Sabendo-se que esta transição é proibida, comparou-se os valores desta propriedade em $R_{O-O} = 2,25$ Bohr e $9,00$ Bohr, cujos momentos de transição são respectivamente $-0,8301$ u.a. e $7,05 \cdot 10^{-05}$ u.a.. À vista disso, considerou-se que não houve equívocos na determinação desta PES já que na região dissociativa a momento de transição deve ser nulo.

Tabela 9 – Parâmetros espectroscópicos obtidos no nível de teoria MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z e respectivos valores experimentais para os estados eletrônicos $X^3\Sigma_g^-$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $A^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$ e $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 .

	R_e (Å)	T_e (cm^{-1})	ω_e (cm^{-1})	D_e (eV)
$X^3\Sigma_g^-$				
Exp.	1,20752 ^a	0	1580,193 ^a	5,2132 ^b
Cálc.	1,20700	0	1584,260	5,0868
$a^1\Delta_g$				
Exp.	1,2157 ^c	7918,11 ^c	1509,9 ^c	4,2316 ^c
Cálc.	1,2161	7792,67	1513,6	4,1331
$b^1\Sigma_g^+$				
Exp.	1,2268 ^c	13195,31 ^c	1432,67 ^c	3,5772 ^c
Cálc.	1,2273	12907,52	1443,09	3,3787
$A^3\Delta_u$				
Exp.	1,48 ^b	34735,0	750,0 ^c	0,9066 ^c
Cálc.	1,51	34736,2	786,6	0,7973
$A^3\Sigma_u^+$				
Exp.	1,5215 ^c	35398,70 ^c	799,08 ^c	0,8244 ^c
Cálc.	1,5185	35401,26	794,01	0,7233
$B^3\Sigma_u^-$				
Exp.	1,6043 ^c	49794,33 ^c	709,06 ^c	1,0069 ^c
Cálc.	1,6018	51703,83	725,82	0,6466

Fontes:

a - Huber e Herzberg⁹³.

b - Ruscic *et al.*⁹⁸.

c - Krupenie⁹⁴.

5.3 SOLUÇÕES NUMÉRICAS DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER VIBRACIONAL

A partir das PESs obtidas para as moléculas de H_2 e O_2 tornou-se possível calcular numericamente as funções de onda vibracionais anarmônicas dos estados eletrônicos fundamental e excitado destas moléculas. Além disso, pôde-se também computar as constantes espectroscópicas vibracionais e compará-las com valores experimentais, como forma de avaliar a qualidade das funções de onda vibracionais calculadas com a simulação de MCQVM.

5.3.1 Molécula de H_2

Uma vez que as PESs da molécula de H_2 foram bem descritas, como discutido anteriormente, estas foram utilizadas nas simulações de MCQVM. Ao analisar as funções de onda vibracionais associadas ao estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$, verificou-se que foi necessário estender

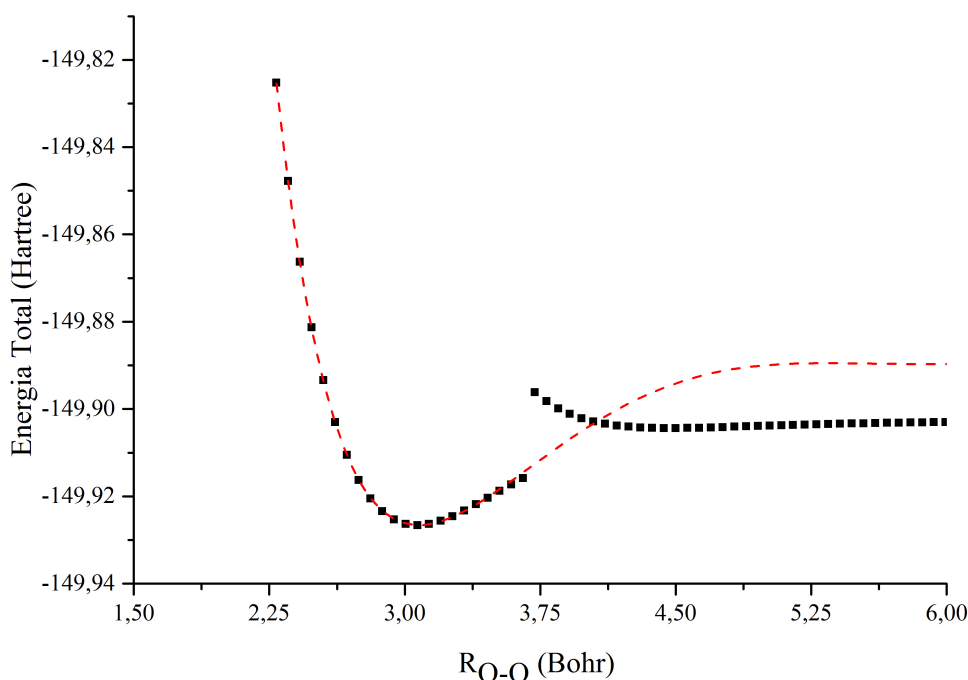


Figura 7 – *Potential Energy Surface* do estado eletrônico $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 obtidas no nível MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z (em preto) e modificada via interpolação (em vermelho) empregando a energia de dissociação experimental.

a PES na região repulsiva ($R_{H-H} < 1,0$ Bohr), como é mostrado na Figura 8. A região repulsiva não pôde ser expandida no nível teórico utilizado, pois os cálculos de estrutura eletrônica apresentaram problemas de convergência. Por conseguinte, para descrever o potencial nesta região foi necessário utilizar de uma técnica de extrapolação. Em consequência deste processo numérico ser mais complexo que, por exemplo, uma interpolação, testou-se dois métodos de extrapolação, o potencial de Morse e o ajuste polinomial não linear de diversas ordens, o resultado deste procedimento é mostrado na Figura 9. O mesmo problema foi detectado para o estado eletrônico excitado. Porém, para que a discussão não fique repetitiva, a solução utilizada será discutida apenas uma única vez.

Ao avaliar o comportamento dos métodos utilizados na extrapolação da PES do estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$, observou-se que o potencial de Morse e os polinômios de graus 9 e 10 apresentaram energias de repulsão mais elevadas que os polinômios de grau inferior e também não exibiram o fenômeno de Runge^{65, 66}. Na distância interatômica igual a zero, a energia extrapolada através do ajuste polinomial de grau 10 é 2,01010 Hartree e com a fórmula de Morse previu-se uma energia de 0,65923 Hartree. Neste comprimento de ligação química, a energia potencial do sistema prevista pela lei de Coulomb tende ao infinito e devido a isso empregou-se o polinômio de maior ordem como método de extrapolação. Todos os ajustes polinomiais foram realizados com o programa GRace⁹⁹. As funções de ondas vibracionais anarmônicas obtidas

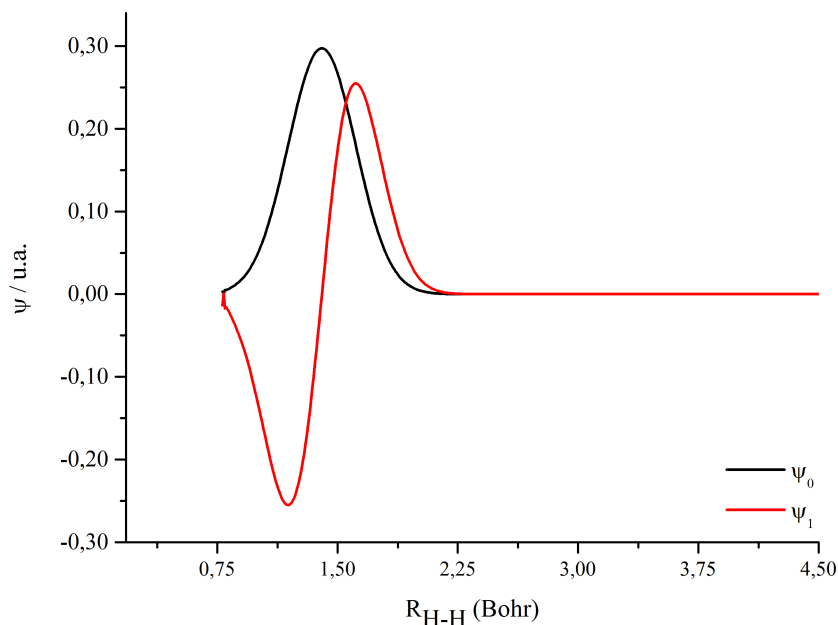


Figura 8 – Funções de onda vibracionais dos estados fundamental e primeiro excitado da molécula de H_2 , obtidas através da metodologia MCQVM.

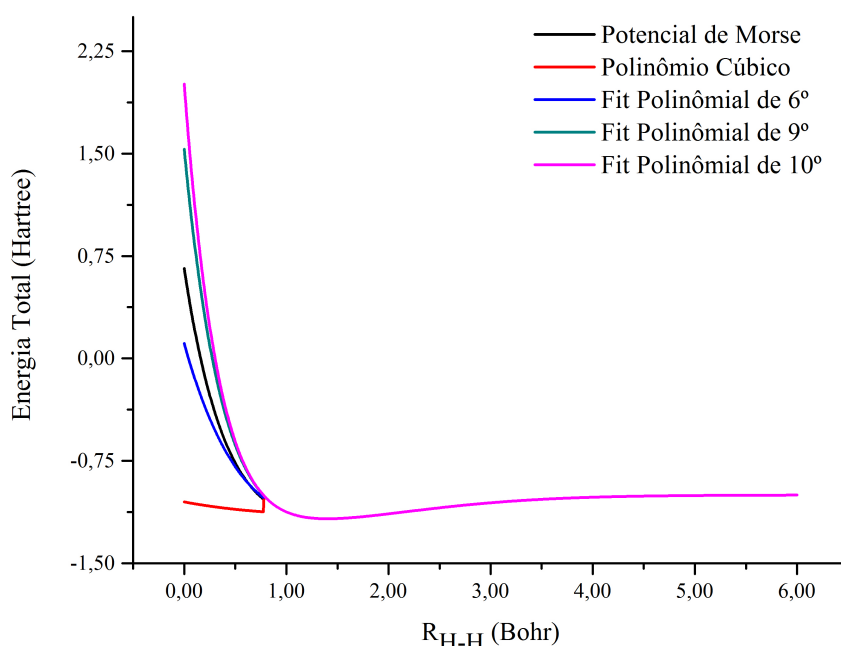


Figura 9 – *Potential Energy Surface* do estado eletrônico fundamental da molécula de H_2 extrapolada através do potencial de Morse e ajuste polinomial de diversos graus.

através do potencial extrapolado encontram-se na Figura 10. Constata-se que a etapa adicional de extrapolação permitiu resolver o problema encontrado durante as simulações de MCQVM anteriores. Diante disso, realizou-se novas simulações de MCQVM para obter as funções de onda vibracionais anarmônicas dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 . É interessante ressaltar que as simulações de MCQVM foram realizadas com a implementação desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa e utilizando do GNA MT19937.

Os GNAs abordados no estudo foram avaliados qualitativamente mediante a perfor-

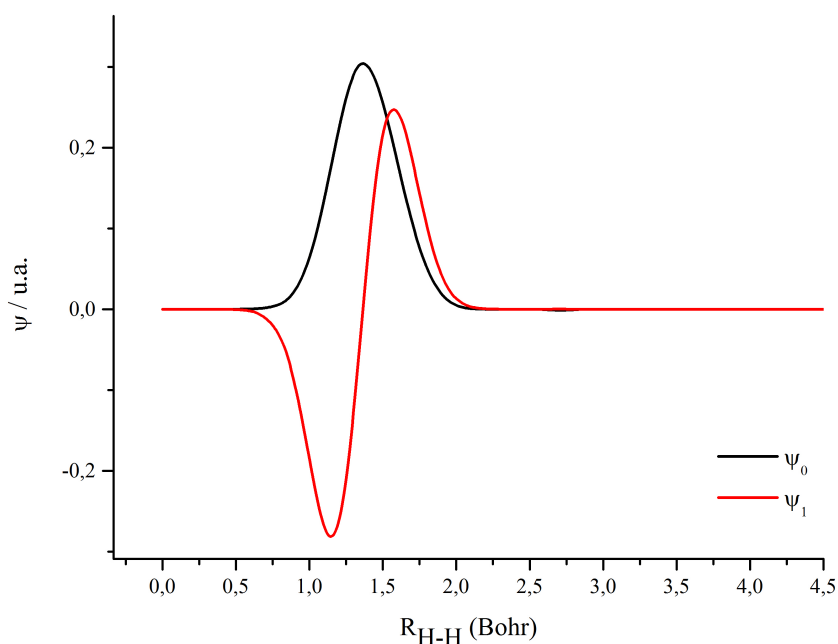


Figura 10 – Funções de onda anarmônicas dos estados vibracionais fundamental e excitado obtidas através da metodologia MCQVM, utilizando a curva de energia potencial do termo $X^1\Sigma_g^+$ extrapolada por ajuste polinomial de curvas de grau 10.

mance na estimativa das energias dos seis primeiros níveis vibracionais e, portanto, na otimização das respectivas funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos fundamental e excitado da molécula de H_2 através da simulação de MCQVM. Avaliou-se também o custo computacional necessário na realização dos cálculos utilizando-se de 100 simulações de MCQVM subsequentes, onde os parâmetros inerentes às simulações de MC permaneceram constantes. Todas as funções de onda vibracionais eram reotimizadas de acordo com o progresso da simulação anterior. Como limite de iterações de MC, fixou-se para cada nível vibracional do estado eletrônico fundamental $1,85 \cdot 10^{06}$ iterações de MC e $28,6 \cdot 10^{06}$ iterações de MC para os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado, pois a PES do estado eletrônico $B^1\Sigma_u^+$ é composta por uma maior quantidade de pontos. O tempo utilizado para otimizar as funções de onda vibracionais dos seis primeiros estados vibracionais dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 , foi obtido através da função *CPU-TIME*, nativa da linguagem de programação ForTran 77. A análise dos dados contidos na Tabela 10 permitiu verificar que as rotinas MT19937 e ForTran 77 apresentaram um desempenho similar tanto na estimativa das energias vibracionais, assim como no tempo de computação para realizar 100 simulações MCQVM subsequentes. Contudo, o GNA MT19937 é o que apresentou um melhor desempenho perante os parâmetros avaliados. Com relação ao GNA RANLUX, nível 4, verificou-se que a otimização das funções de onda vibracionais avaliadas não foi eficiente para os parâmetros adotados nas simulações de MCQVM, pois o número de iterações foi mantido fixo, e o tempo de computação para este GNA foi menor

quando comparados aos demais GNAs indicando que as iterações de MC foram realizadas sem que houvesse uma otimização satisfatória. Consequentemente, para obter as mesmas estimativas nas energias vibracionais, geradas com as rotinas citadas anteriormente, seria necessário modificar os parâmetros adotados para a realização das simulações de MCQVM. Tendo em vista que a rotina MT19937 é a rotina padrão da linguagem MATLAB, e os bons resultados obtidos nas análises anteriores, assumiu-se este como GNA padrão do estudo.

Tabela 10 – Comparação teórico-experimental das energias vibracionais dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 e tempo necessário para a realização de 100 simulações de MCQVM subsequentes. Valores teóricos obtidos mediante simulações de MCQVM-F77 com o uso dos geradores de números aleatórios ForTran 77, MT19937 e RANLUX nível 4.

v	Estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$			
	Experimental ^a	ForTran 77	MT19937	RANLUX-4
0	0,00989	0,00998	0,00998	0,21087
1	0,02884	0,02912	0,02913	0,40495
2	0,04668	0,04732	0,04732	0,36030
3	0,06341	0,06455	0,06459	0,49357
4	0,07904	0,08080	0,08080	0,29979
5	0,09357	0,14898	0,12815	0,22996
Tempo (mim)	-	421,07	413,04	381,12

v	Estado eletrônico $B^1\Sigma_u^+$			
	Experimental ^a	ForTran 77	MT19937	RANLUX-4
0	0,00307	0,00313	0,00313	0,27986
1	0,00907	0,00917	0,00918	0,75633
2	0,01487	0,01505	0,01507	0,37969
3	0,02049	0,02078	0,02079	0,30172
4	0,02592	0,02636	0,02636	0,79974
5	0,03115	0,13266	0,03129	0,47517
Tempo (mim)	-	1714,02	1546,02	1046,04

Fonte:

a - Huber e Herzberg⁹³.

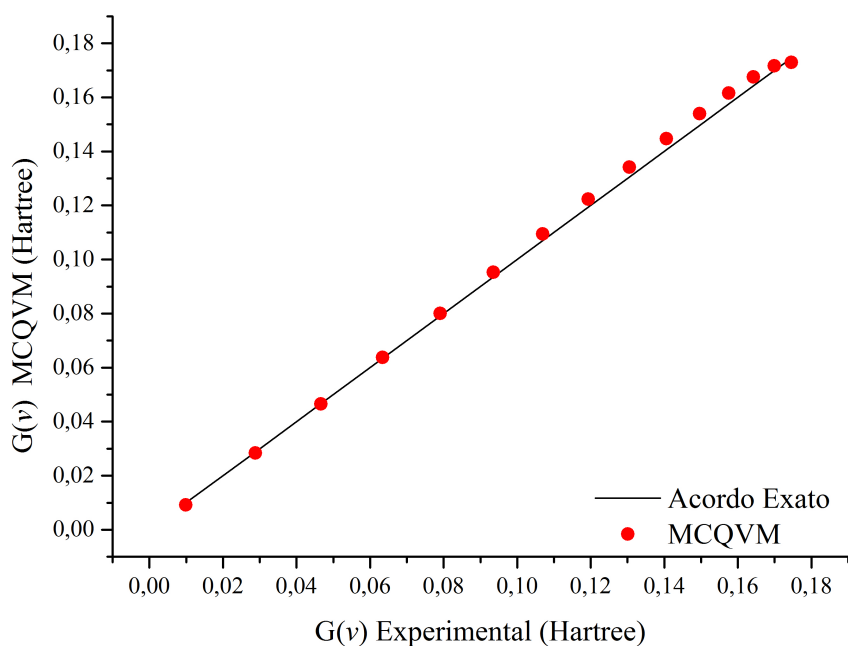
Nota: Energias vibracionais obtidas após um ciclo de 100 simulações de MCQVM subsequentes.

Nas simulações de MCQVM realizadas neste trabalho, o número máximo de iterações de Monte Carlo, usadas para otimizar cada estado vibracional, era obtido multiplicando-se o número de pontos na malha numérica por 10^6 . Ao otimizar as funções de onda vibracionais anarmônicas dos sistemas diatômicos mediante as simulações de MCQVM, percebeu-se que a performance desta metodologia foi dependente das estratégias de otimização empregadas no estudo. Para que esta constatação seja melhor racionalizada, esta será explicada mediante um exemplo hipotético. Considere o processo de otimização dos cinco primeiros níveis vibracionais da molécula de H_2 via simulação de MCQVM através de duas abordagens - cuja única diferença está em como o número máximo de iterações, fixado em $MC_{max} = 10^3$, é empregado nas otimizações - sendo estas: (i) Realizar uma única simulação com $MC_{max} = 10^3$ para cada

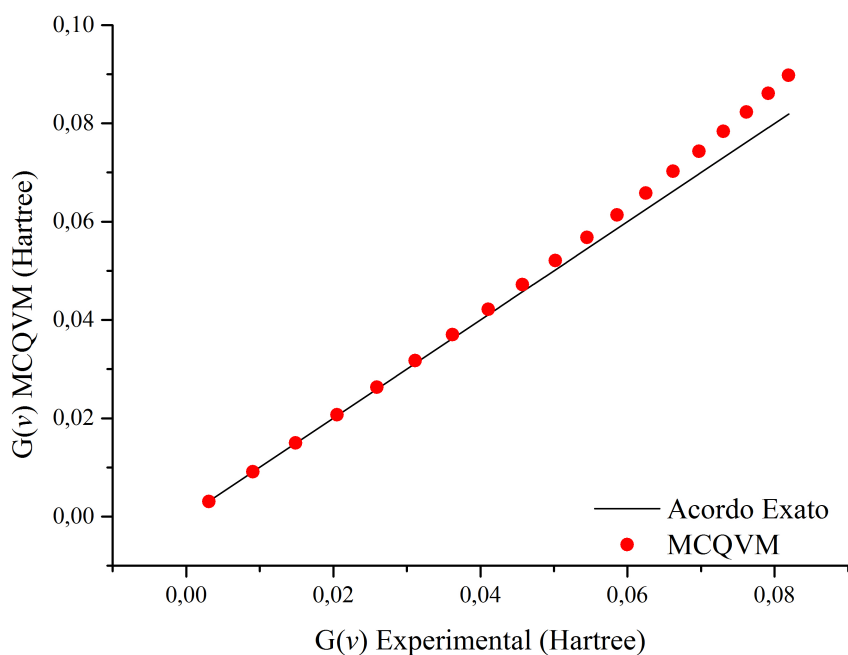
estado vibracional a ser otimizado e (ii) Realizar duas simulações de MCQVM, na primeira delas usando 500 iterações para otimizar cada estado vibracional e salvando os funções de onda parcialmente otimizadas num arquivo, que depois era usado para fazer outra simulação com 500 iterações para cada estado, partindo das funções parcialmente otimizadas. Constatou-se que dividir o número máximo de iterações de MC foi mais eficiente do que utilizar o número máximo de iterações em uma única simulação, ou seja, ao realizar várias simulações de MC utilizando funções de onda parcialmente otimizadas na simulação anterior, conseguiu-se taxas de aceitação maiores que em uma única simulação. É importante notar, que os números aleatórios, necessários na simulação de MC, são gerados no início do processo de otimização e são aplicados para todos os estados vibracionais a serem otimizados, de forma que dividir o número de iterações de MC permite realizar duas simulações de MCQVM com números aleatórios completamente diferentes, pois estes são gerados de acordo com a hora em que a simulação foi realizada.

Na Figura 11 são comparadas as energias vibracionais MCQVM com dados experimentais obtidos a partir das constantes espectroscópicas apresentadas na Figura 12. Verifica-se que as energias vibracionais anarmônicas de ambos estados eletrônicos são bastante próximas aos respectivos valores experimentais para os estados vibracionais de menor energia. Porém, devido a natureza variacional dos cálculos MCQVM, à medida que se adiciona estados de mais alta energia, gera-se um acúmulo de erros que é propagado até o último estado vibracional analisado. Uma vez que as constantes espectroscópicas ω_e e $\omega_e x_e$, são computadas através das respectivas energias vibracionais, atribui-se a diferença teórico-experimental observada na Figura 12 à otimização insuficiente dos estados vibracionais de menor energia. Observou-se que a constante harmônica numérica do estado eletrônico $X^1\Sigma_g^+$ foi melhor estimada do que a primeira constante anarmônica, apresentando um desvio absoluto percentual máximo de 3,9 %. Nota-se ainda que esta constante tende a apresentar um desvio teórico-experimental maior a partir do do conjunto de 7 estados vibracionais, indicando que pode haver falta de otimização nas funções de onda vibracionais via simulação de MCQVM. Com relação à constante $\omega_e x_e$, atribui-se à discordância com os dados experimentais também a necessidade da inclusão de um maior número de estados vibracionais, uma vez que não se observou uma convergência no valor desta constante. Para o estado eletrônico $B^1\Sigma_u^+$, verificou-se uma melhor concordância da constante $\omega_e x_e$ com os valores experimentais, obtendo um desvio percentual máximo de 0,63 % com 4 estados vibracionais. A adição de estados vibracionais de mais alta energia promoveu uma maior estabilidade nos valores calculados, embora divergente com relação ao valor experimental. De uma maneira geral, a divergência dos valores teóricos com relação aos respectivos

experimentais para este sistema não é associada com as PESs, pois estas foram bem descritas, conforme discutido anteriormente.



(a) Energias vibracionais do estado eletrônico fundamental, $X^1\Sigma_g^+$, da molécula de H_2 .



(b) Energias vibracionais do estado eletrônico excitado, $B^1\Sigma_u^+$, da molécula de H_2 .

Figura 11 – Comparação teórico-experimental das energias vibracionais dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 . Valores experimentais obtidos através da Equação (18) e teóricos obtidos mediante as simulações de MCQVM-F77.

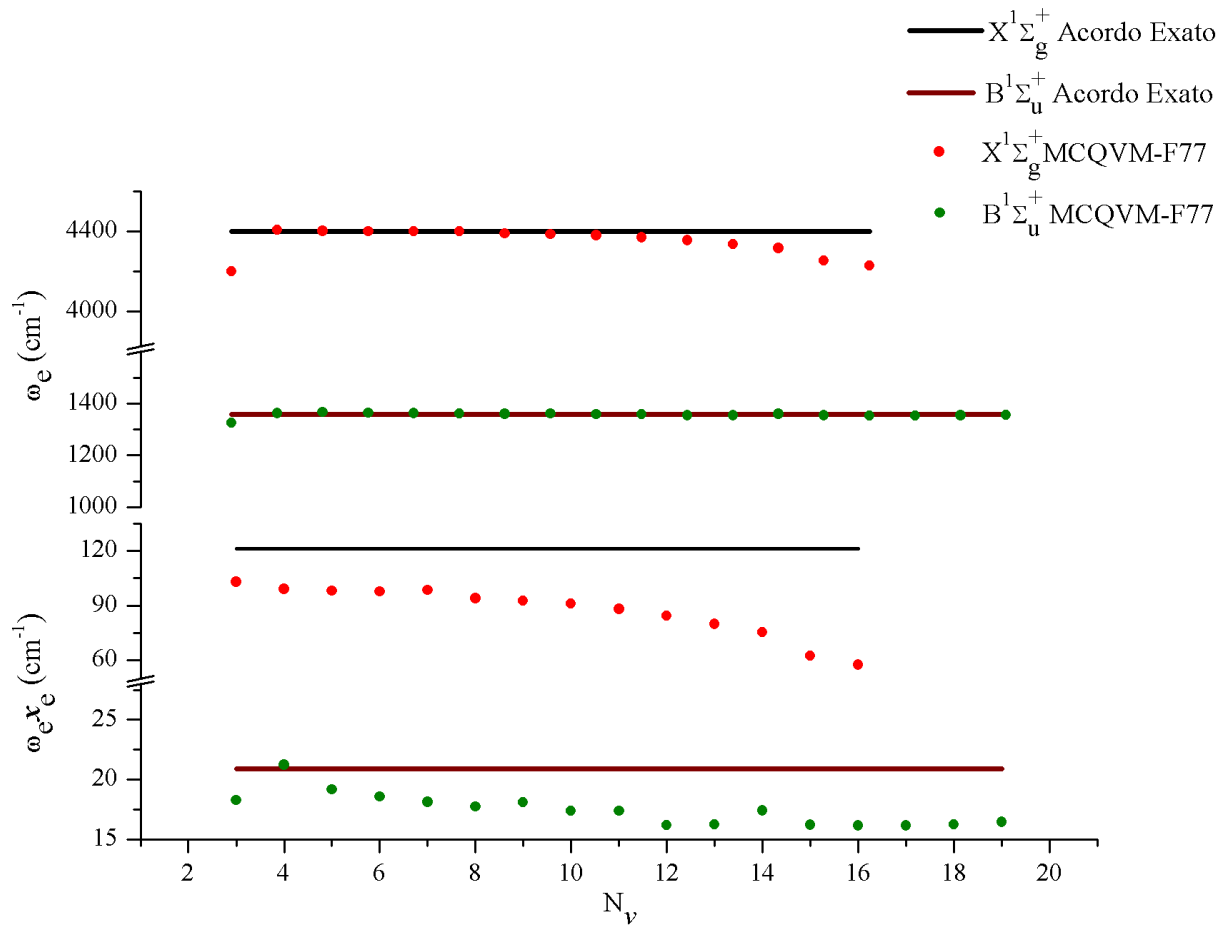


Figura 12 – Parâmetros moleculares (em cm^{-1}) dos estados eletrônicos $X^1\Sigma_g^+$ e $B^1\Sigma_u^+$ da molécula de H_2 obtidos através da simulação de MCQVM-F77 e os respectivos valores experimentais.

Fonte: Valores experimentais obtidos de Huber e Herzberg⁹³.

Nota: Sendo N_v , o número de estado vibracionais empregados nos cálculos das constantes espectroscópicas.

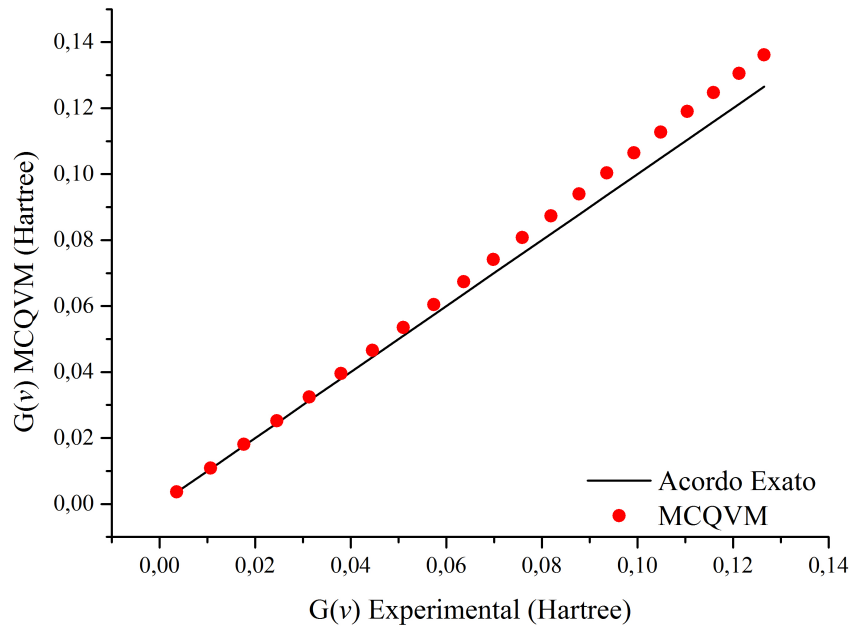
5.3.2 Molécula de O_2

Tendo em vista o comportamento observado na *Potential Energy Surface* MRCI(12,8)/aug-cc-pV6Z do estado eletrônico $B^3\Sigma_u^-$, as energias vibracionais anarmônicas referentes a este estado eletrônico foram comparadas com os respectivos valores experimentais, com o intuito de avaliar o impacto do 2º mínimo da curva sobre as funções de onda vibracionais obtidas através do MCQVM. Os cálculos VCI foram realizados utilizando toda a extensão da PES $B^3\Sigma_u^-$ modificada. A comparação teórico-experimental das energias vibracionais para os estados eletrônicos $X^3\Sigma_g^-$ e $B^3\Sigma_u^-$ é mostrada na Figura 13. Iniciando a discussão pelo estado eletrônico fundamental, observou-se que as energias vibracionais obtidas via simulação de MCQVM são bastante próximas dos respectivos valores experimentais até o sexto estado vibracional excitado. Após este nível vibracional verifica-se que as energias são superestimadas pelo método MCQVM, indicando que as funções de onda vibracionais anarmônicas deste estado ele-

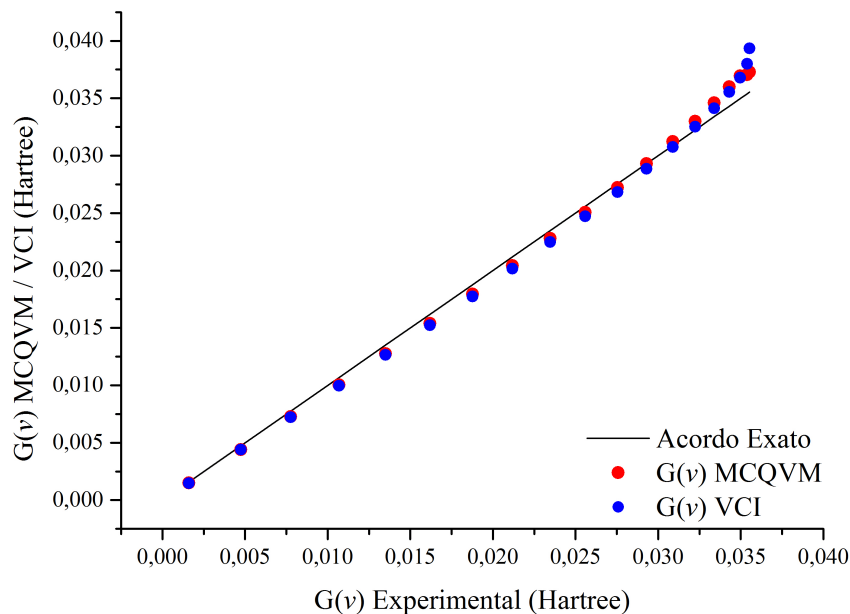
trônico ainda necessitam de otimização ou que devem ser acrescidas em pontos para uma melhor performance do método numérico de integração. Para o estado eletrônico $B^3\Sigma_u^-$, observa-se que o desvio teórico-experimental MCQVM é mais acentuado e depende do nível vibracional avaliado, apresentando energias subestimadas para $4 < v < 10$ e superestimadas quando $v > 11$. Com relação as energias vibracionais no nível VCI, verifica-se um comportamento similar até $v < 15$, pois a partir deste número quântico vibracional a energia tende a ser bastante superestimada, distanciando-se da metodologia MCQVM e dos valores experimentais. Atribui-se a superestimativa das energias VCI para $v > 15$ à necessidade de inclusão de mais funções de base. Os resultados VCI da Figura 13b foram obtidos com 95 funções de base harmônicas. Esta comparação é significativa, pois permite verificar que a simulação de MCQVM proporcionou estimativas das energias vibracionais bastante próximas dos respectivos valores experimentais. Além disso, indica que para uma plena concordância teórico-experimental é necessário melhor descrever a PES do estado eletrônico $B^3\Sigma_u^-$ e também modificar o Hamiltoniano usado nos cálculos puramente vibracionais para levar em conta a interação rotação-vibração.

O emprego do método VCI no cálculo das energias vibracionais do estado eletrônico excitado $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 , bem como os demais resultados anteriores, permitiram constatar que a metodologia MCQVM pode-se ser empregada na otimização de funções de onda vibracionais anarmônicas. Porém necessita de um tempo de computação significativamente maior que a metodologia VCI, mesmo utilizando de uma malha numérica bastante extensa e muitas funções de base. Portanto, devido ao grande número de estados vibracionais necessários para o cálculo do espectro RR (ver próximas seções), é mais conveniente do ponto de vista computacional adotar o método VCI.

As constantes espectroscópicas obtidas através da simulação de MCQVM para a molécula de O_2 são mostradas na Figura 14. Observa-se que para o estado eletrônico fundamental $X^3\Sigma_g^-$, as três constantes avaliadas apresentaram um comportamento convergente, porém apenas a constante harmônica ficou próxima do valor experimental. Como verificado para a molécula de H_2 , a constante espectroscópica ω_e é a que necessita de menos esforço computacional na sua predição. Para as constantes anarmônicas, racionaliza-se o desvio observado através da necessidade de mais simulações de MCQVM, bem como o acréscimo do número de pontos na malha numérica, pois devido ao início de um comportamento convergente, infere-se que o número de estados vibracionais não é o fator de maior relevância neste caso. Já para o estado eletrônico $B^3\Sigma_u^-$, observa-se que a modificação na PES, embora permita obter energias vibracionais relativamente próximas as experimentais, não permitiu estimar as constantes es-



(a) Energias vibracionais do estado eletrônico fundamental, $X^3\Sigma_g^-$, da molécula de O_2 .



(b) Energias vibracionais do estado eletrônico excitado, $B^3\Sigma_u^-$, da molécula de O_2 .

Figura 13 – Comparação teórico-experimental das energias vibracionais dos estados eletrônicos $X^3\Sigma_g^-$ e $B^3\Sigma_u^-$ da molécula de O_2 . Valores experimentais obtidos através da Equação (18), cujos parâmetros espectroscópicos foram retirados do trabalho de Cheung *et al.*¹⁰⁰ e teóricos obtidos mediante as simulações MCQVM-F77 e método VCI.

pectroscópicas deste estado corretamente. Observa-se que a constante ω_e é sempre subestimada e apresenta um comportamento divergente com relação ao experimental. Para a constante $\omega_e x_e$, nota-se que esta é melhor estimada, assim como a constante harmônica, quando calculada para os níveis vibracionais de menor energia, indicando que, possivelmente, a PES foi bem descrita na região próxima a distância de equilíbrio, região praticamente inalterada. Por fim, vemos que

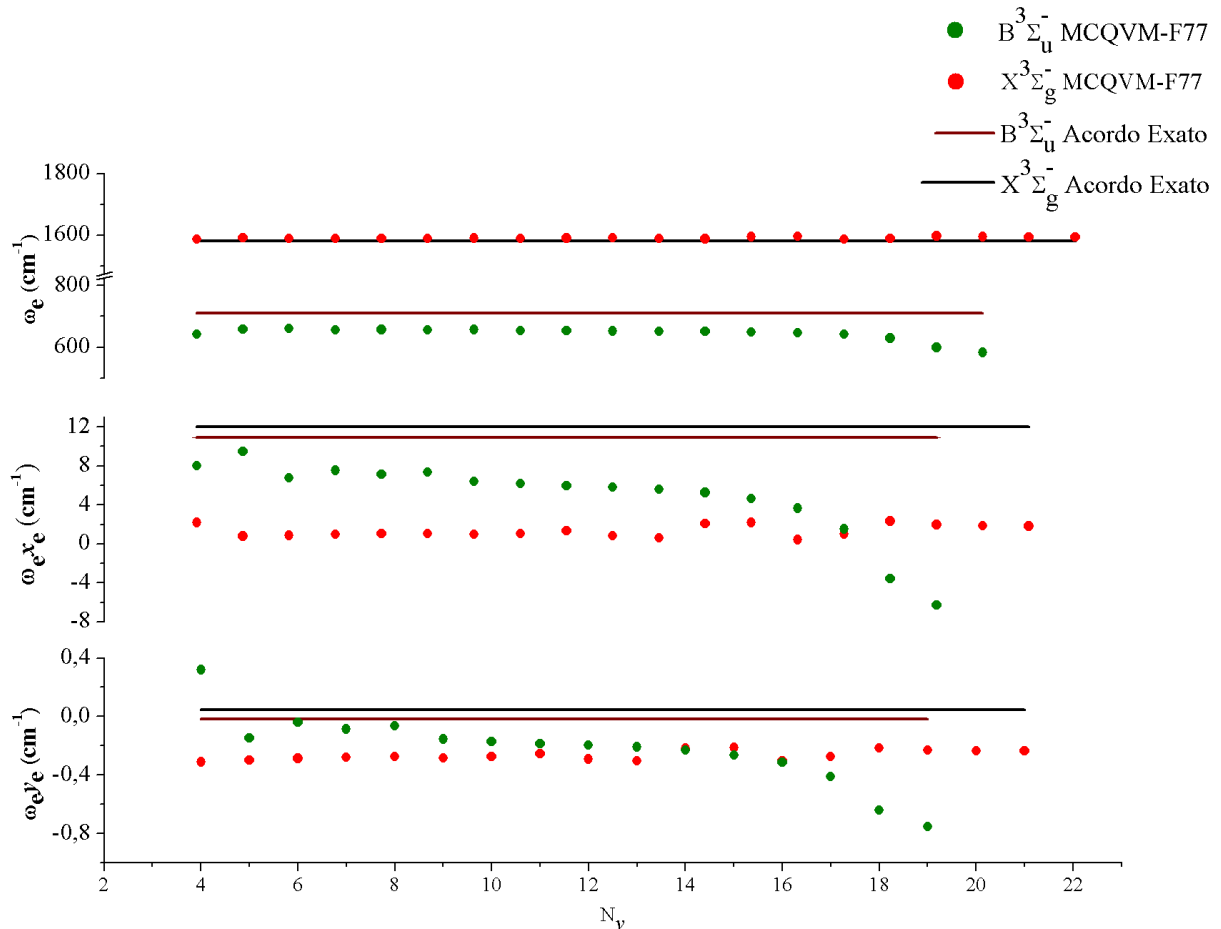


Figura 14 – Parâmetros moleculares (em cm⁻¹) dos estados eletrônicos X³Σ_g⁻ e B³Σ_u⁻ da molécula de O₂ obtidos através da simulação de MCQVM-F77 e os respectivos valores experimentais.

Fonte:

a - Parâmetros moleculares experimentais do estado eletrônico X³Σ_g⁻ obtidos de Huber e Herzberg⁹³.

b - Parâmetros moleculares experimentais do estado eletrônico B³Σ_u⁻ obtidos de Cheung *et al.*¹⁰⁰.

Nota: Sendo N_v , o número de estado vibracionais empregados nos cálculos das constantes espectroscópicas.

constante $\omega_e y_e$ é uma ordem de grandeza maior que o valor experimental. À medida que estados vibracionais de maior energia foram determinados, verificou-se que apenas o sinal desta propriedade foi obtido corretamente, pois o valor tende a valores mais negativos. De uma maneira geral, pode-se verificar que a predição correta das constantes espectroscópicas para o estado eletrônico fundamental, necessita de mais otimizações ou o acréscimo da malha numérica. Ao passo que para o estado eletrônico excitado, requer-se melhor estimar a PES. Consequentemente, as seções de choque RR serão impactadas pelos erros observados aqui, pois o número de estados vibracionais intermediários necessários para descrição da polarizabilidade é elevado, conforme será discutido a seguir.

5.4 SEÇÕES DE CHOQUE RR

Aqui são apresentados os resultados obtidos das intensidades RR harmônicas e anarmônicas das moléculas de H₂ e O₂. Diversos aspectos inerentes ao cálculo destas propriedades serão tratados, sendo eles: (i) Importância da inclusão da correção de HT, (ii) Convergência das seções de choque frente ao número de estados vibracionais intermediários, (iii) Perfil de excitação Raman, (iv) Fator de alargamento homogêneo.

5.4.1 Molécula de H₂

Com a intenção de avaliar o espectro RR da molécula de H₂, realizou-se inicialmente a análise da convergência da seção de choque RR, harmônica e anarmônica, da transição vibracional fundamental, $1 \leftarrow 0$, com relação ao número de estados intermediários e nível de teoria utilizados nos cálculos do tensor polarizabilidade dentro na abordagem independente do tempo. O resultado desta análise é mostrado na Tabela 11. O comprimento de onda de excitação Raman utilizado é exatamente a menor energia eletrônica (T_e), calculada no nível de teoria CASSCF(124,2)/d-aug-cc-pVQZ. Verifica-se as seções de choque harmônicas nível FC, FC+HT₁ e FC+HT₁+HT₂ atingem uma convergência em todos os dígitos reportados naquela tabela quando 18 estados vibracionais intermediários são empregados. Por outro lado, as seções de choque anarmônicas convergem mais lentamente com relação ao número de estados intermediários e requerem um número de estados superior a 18 para alcançar a mesma convergência observada nos dados harmônicos. Este número não pôde ser acrescido, pois este foi o número máximo de funções de onda vibracionais plenamente otimizadas com a simulação de MQCVM. Constata-se ainda que nas duas abordagens empregadas, a adição da correção do acoplamento vibrônico de Herzberg-Teller, afeta significativamente as seções de choque RR. A magnitude da seção de choque RR harmônica nível Franck-Condon, empregando 18 estados intermediários, é acrescida em 70,5% com a adição da correção de primeira ordem e 73,9% com as correções de 1^a e 2^a ordem juntas. Para a seção de choque RR anarmônica nível FC, nas mesmas condições, esta é acrescida em 160,0% com a contribuição de HT₁ e 169,9% com as duas contribuições de HT. De uma maneira geral, a seção de choque RR anarmônica apresenta a mesma tendência observada dentro da aproximação harmônica. Entretanto, a magnitude da seção de choque RR harmônica é sempre superior a anarmônica. Para a maior quantidade de estados vibracionais intermediários avaliados (18), os desvios percentuais harmônico-anarmônico para os níveis de

FC, FC + HT₁ e FC + HT₁ + HT₂ são respectivamente: 86,4%, 77,8% e 79,0%. Pode-se afirmar que o efeito da anarmonicidade é de grande relevância para este sistema molecular. Consequentemente, as demais análises serão realizadas levando-se em consideração as seções de choque RR anarmônicas.

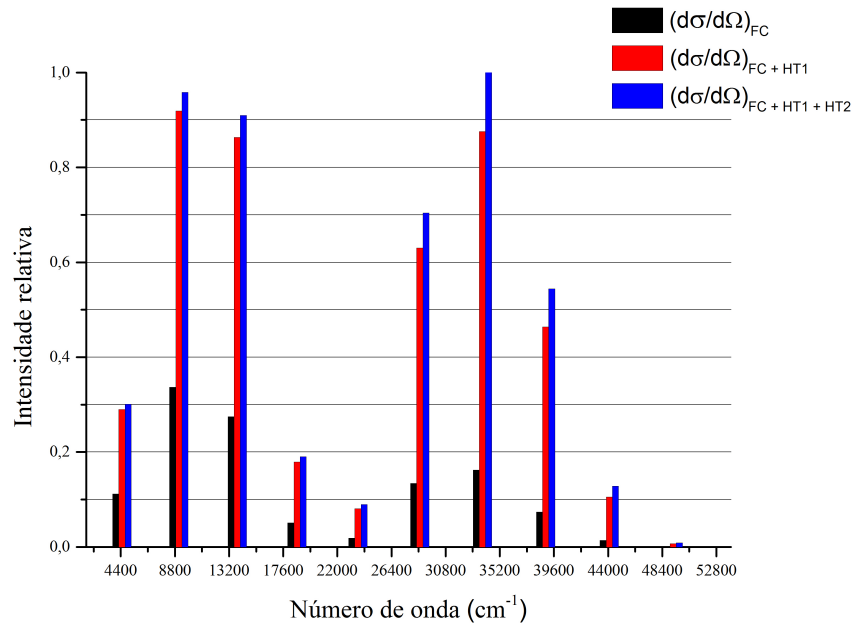
O espectro RR vibracional normalizado mostrando as transições do tipo $v_f \leftarrow 0$ é ilustrado na Figura 15. Observa-se que a correção HT também resulta no aumento de intensidade das transições de sobretom. Quando a transição mais intensa do respectivo nível de teoria vibrônico é tomada como sendo unitária (Figura 15), observa-se que o aspecto geral do espectro RR é bastante influenciado pelo nível de teoria vibrônico adotado. No nível FC, a transição vibracional fundamental de maior intensidade é a $2 \leftarrow 0$, seguida por $3 \leftarrow 0$. Já ao adicionar a correção de Herzberg-Teller de primeira ordem, mantêm-se a transição vibracional mais intensa ($2 \leftarrow 0$), porém a segunda transição mais intensa passa a ser $6 \leftarrow 0$. Por fim, com a adição do termo de segunda ordem da correção do acoplamento vibrônico de HT, verifica-se que a ordem até então observada é completamente modificada. Nota-se que a transição de maior intensidade passa a ser $6 \leftarrow 0$, seguida por $2 \leftarrow 0$. Utilizou-se como base somente duas transições vibracionais, pois estas representam em maior parte a intensidade observada no espectro RR anarmônico.

Tabela 11 – Seções de choque RR puramente vibracionais da molécula de H₂ para a transição vibracional fundamental, $1 \leftarrow 0$, de acordo com o número de estados vibracionais intermediários e nível de teoria utilizados no cálculo do tensor polarizabilidade RR.

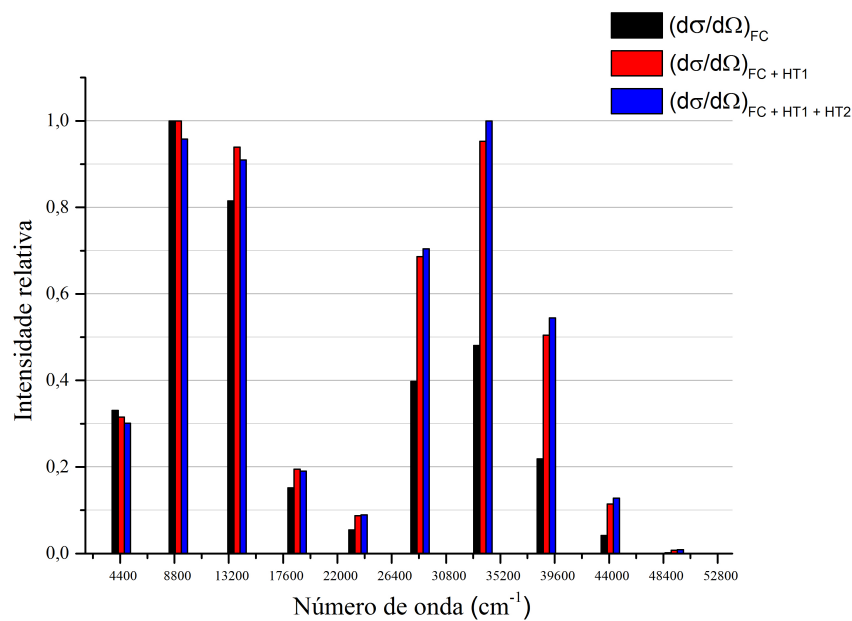
max(v_r)	$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Har.}$			$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{Anar.}$		
	FC	FC + HT ₁	FC + HT ₁ + HT ₂	FC	FC + HT ₁	FC + HT ₁ + HT ₂
2	9,185	17,031	17,333	2,109	5,135	5,302
4	5,446	10,229	10,431	1,211	3,062	3,169
6	6,623	11,548	11,773	0,921	2,436	2,527
8	6,841	11,659	11,888	0,833	2,257	2,345
10	6,850	11,689	11,917	0,827	2,249	2,337
12	6,850	11,683	11,911	0,853	2,295	2,384
14	6,852	11,685	11,913	0,884	2,347	2,437
16	6,852	11,685	11,913	0,909	2,385	2,476
18	6,852	11,685	11,913	0,928	2,413	2,505

Nota: Valores em $10^{-28} \cdot \text{m}^2 \text{sr}^{-1}$, computados na temperatura de 300 K e com os seguintes parâmetros moleculares: $\lambda_{ex} = 109,1 \text{ nm}$ e $\Gamma = 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

A fim de melhor avaliar a influência da *meia-largura à meia-altura* (Γ) sobre as intensidades RR da molécula de H₂, as seções de choque foram calculadas com $\Gamma = 1 \text{ cm}^{-1}$ e, posteriormente, com $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$. Os espectros RR correspondentes são mostrados na Figura 16. Verifica-se através desta, que a magnitude da seção de choque RR da molécula de H₂ é pouco sensível a mudança no fator de amortecimento, pois uma mudança de até 100 vezes no parâmetro inicial não alterou significativamente a magnitude das transições RR.



(a) Espectro normalizado com relação a transição vibracional mais intensa.



(b) Espectro normalizado de acordo com o nível de teoria.

Figura 15 – Espectro RR puramente vibracional da molécula de H₂ para as transições vibracionais do tipo $v_f \leftarrow 0$, com $v_f = 10$, em ordem crescente de energia, de acordo com o nível de teoria empregado no cálculo da seção de choque RR. Intensidades RR calculadas a 300 K e nas seguintes condições: $\lambda_{ex} = 109,1$ nm e $\Gamma = 0,1$ cm⁻¹.

Além dos resultados já apresentados também realizou-se uma análise do espectro RR da molécula de H₂ como função do comprimento de excitação Raman, mostrado na Figura 17. Através deste perfil de excitação Raman verifica-se que o acréscimo de 0,1 nm no comprimento de excitação RR altera a ordem das transições vibracionais de maior intensidade, porém a maior magnitude da seção de choque RR ainda corresponde ao sobretom $\delta \leftarrow 0$ com $\lambda_{ex} = 109,1$ nm, ou seja, com o comprimento de onda ressonante por definição, promovendo uma maior

sobreposição entre as funções vibracionais do estado fundamental com a função vibracional do sétimo estado excitado. O decréscimo desta mesma quantia, propicia uma ordem semelhante a observada $\lambda_{ex} = 108,1$ nm, contudo, com menor intensidade. Para uma modificação mais severa, 10 nm, em λ_{ex} , observou-se que os dois extremos estão fora da situação de ressonância com o estado eletrônico excitado $B^1\Sigma_u^+$, uma vez que observa-se, novamente, um decréscimo nas intensidades das transições vibracionais.

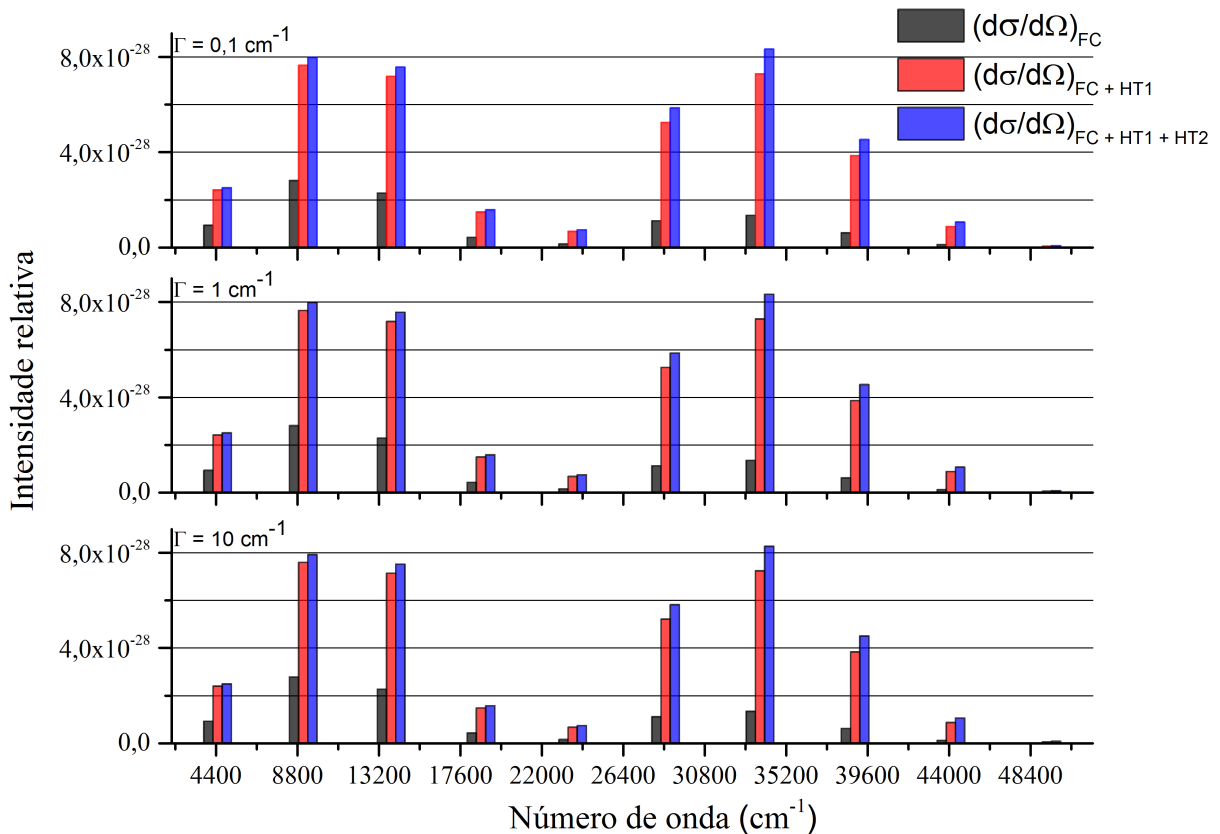


Figura 16 – Espectro RR vibracional da molécula de H_2 , de acordo com a meia-largura à meia-altura (Γ) do estado vibrônico excitado e nível de teoria, para transições vibracionais fundamentais até o décimo estado vibracional excitado. Intensidades RR calculadas a 300 K e $\lambda_{ex} = 109,1$ nm.

A seção de choque Raman não-ressonante da molécula de H_2 , obtida por Fouche e Chang¹⁰¹ com relação a seção de choque Raman absoluta da molécula de nitrogênio ($\lambda_{ex} = 515$ nm) para um deslocamento Raman de 4156 cm^{-1} é igual a $9,68 \cdot 10^{-35} \text{ m}^2\text{sr}^{-1}$. Para esta transição obteve-se que as seções de choque RR para os valores de $\lambda_{ex} = 109,1$ nm, 110,1 nm e 119,1 nm são, respectivamente, iguais a: $2,50 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2\text{sr}^{-1}$, $5,44 \cdot 10^{-29} \text{ m}^2\text{sr}^{-1}$ e $3,19 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2\text{sr}^{-1}$. Estes valores mostram que a seção de choque RR deste sistema é, como esperado, de maior intensidade quando comparado com a seção de choque em situação de não ressonância.

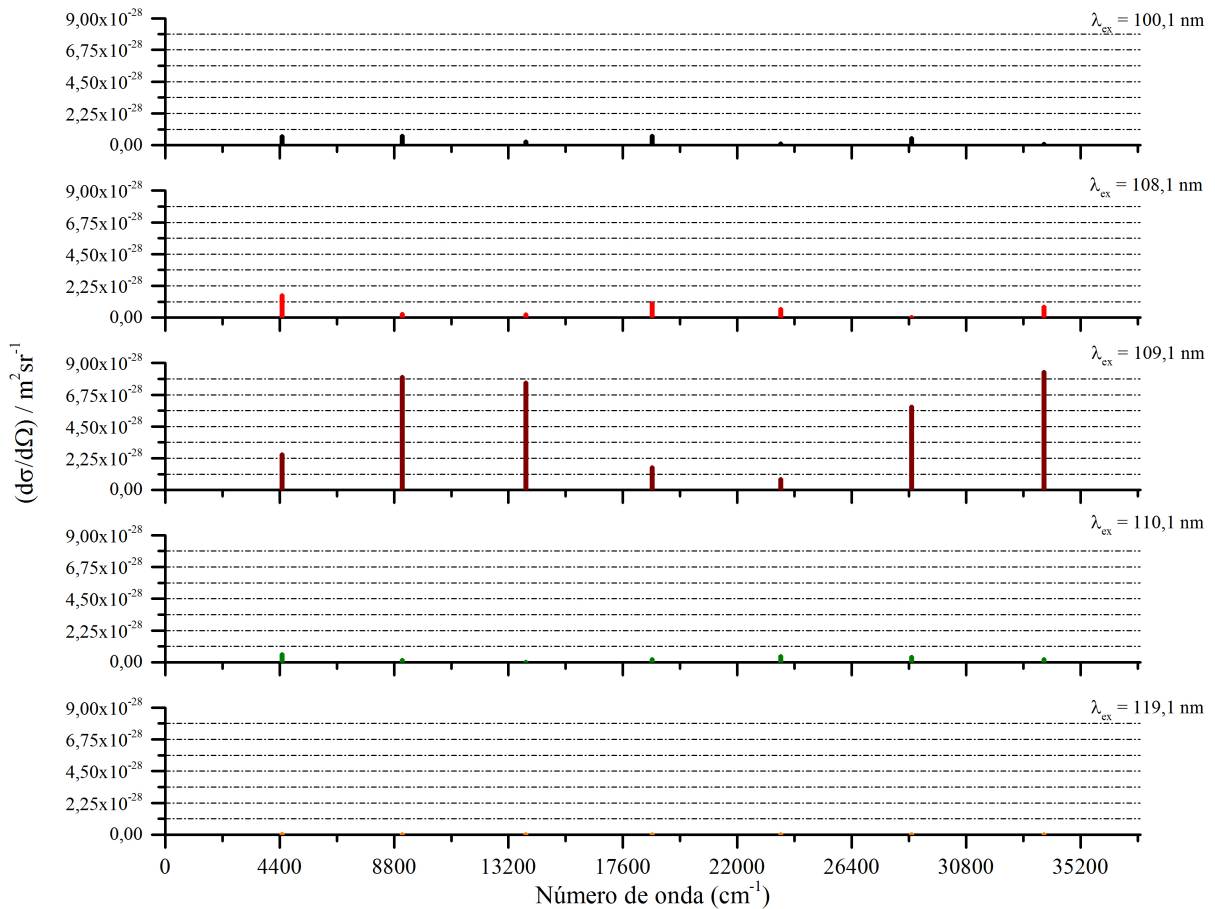


Figura 17 – Perfil de excitação RR, computado com a adição da correção de Herzberg-Teller de segunda ordem, até a sétima transição vibracional fundamental da molécula de H_2 . Valores obtidos (em ordem crescente de energia) na temperatura de 300 K e $\Gamma = 0,1 \text{ cm}^{-1}$.

5.4.2 Molécula de O_2

O primeiro aspecto avaliado no espectro RR calculado para O_2 é a convergência das seções de choque RR deste sistema com relação ao número máximo de estados vibracionais intermediários ($\max(v_r)$) usados no cálculo do tensor polarizabilidade (Tabela 12). Verifica-se que as seções de choque RR da molécula de O_2 não convergiram com relação ao número de estados vibracionais intermediários, em todos os níveis de teoria estudados. Especificamente, tratando-se dos resultados anarmônicos, o número máximo de estados vibracionais intermediários não foi acrescido, pois não foi possível otimizar plenamente mais funções de onda vibracionais nos cálculos MCQVM por falta de tempo. Com o intuito de comparar os resultados do método MCQVM com outro método capaz de resolver a equação de Schrödinger vibracional utilizando a PES anarmônica, foram realizados cálculos VCI para a PES do estado eletrônico excitado da molécula de O_2 . As seções de choque VCI estão dispostas também na Tabela 12. A magnitude das seções de choque RR obtidas no nível VCI são duas ordens de grandeza maiores do que as

obtidas via simulação de MCQVM, tanto no nível de teoria FC quanto HT, quando 16 estados vibracionais intermediários são empregados. Com relação aos valores harmônicos, verifica-se que a ordem de grandeza destes valores são bastante superiores aos respectivos anarmônicos. De uma maneira geral, constatou-se que a adição da correção de HT promove uma redução nas seções de choque RR, de forma que esta contribuição é importante para esta molécula, o que ficará mais evidente nas discussões subsequentes. Os resultados VCI, obtidos com uma malha numérica de 9851 pontos, indicam que as funções de onda vibracionais otimizadas via simulação de MCQVM necessitam de mais otimização ou que há a necessidade de se utilizar uma PES com maior quantidade de pontos, a fim de tornar os resultados VCI mais próximos da simulação de MCQVM. Também, infere-se que o principal desvio observado nos cálculos das seções de choque RR harmônicas e anarmônicas são referentes a falta de convergência no número de estados vibracionais intermediários.

Tabela 12 – Seções de choque RR da molécula de O₂ obtidas usando a aproximação harmônica (OH) e anarmônicas (MCQVM e VCI).

max(v_r)	FC		
	OH	MCQVM	VCI
2	$1,94 \cdot 10^{-39}$	$6,58 \cdot 10^{-42}$	$3,54 \cdot 10^{-42}$
8	$3,64 \cdot 10^{-33}$	$4,95 \cdot 10^{-37}$	$4,00 \cdot 10^{-38}$
10	$5,63 \cdot 10^{-32}$	$1,17 \cdot 10^{-36}$	$6,01 \cdot 10^{-37}$
16	$3,15 \cdot 10^{-31}$	$2,41 \cdot 10^{-35}$	$1,76 \cdot 10^{-33}$

max(v_r)	FC + HT ₁		
	OH	MCQVM	VCI
2	$1,04 \cdot 10^{-39}$	$2,99 \cdot 10^{-42}$	$1,43 \cdot 10^{-42}$
8	$2,38 \cdot 10^{-33}$	$2,91 \cdot 10^{-37}$	$1,84 \cdot 10^{-38}$
10	$3,94 \cdot 10^{-32}$	$6,46 \cdot 10^{-37}$	$2,89 \cdot 10^{-37}$
16	$2,18 \cdot 10^{-31}$	$1,30 \cdot 10^{-35}$	$1,07 \cdot 10^{-33}$

max(v_r)	FC + HT ₁ + HT ₂		
	OH	MCQVM	VCI
2	$9,95 \cdot 10^{-40}$	$2,77 \cdot 10^{-42}$	$1,31 \cdot 10^{-42}$
8	$2,33 \cdot 10^{-33}$	$2,81 \cdot 10^{-37}$	$1,73 \cdot 10^{-38}$
10	$3,88 \cdot 10^{-32}$	$6,20 \cdot 10^{-37}$	$2,74 \cdot 10^{-37}$
16	$2,16 \cdot 10^{-31}$	$1,25 \cdot 10^{-35}$	$1,04 \cdot 10^{-33}$

Nota: Seções de choque RR (em m²sr⁻¹), computados na temperatura de 300 K, $\lambda_{ex} = 193,42$ nm e $\Gamma = 2,0$ cm⁻¹. Cálculos realizados com uma malha numérica de 200 pontos na representação das funções de onda vibracionais anarmônicas.

O espectro RR com $\lambda_{ex} = 190,69$ nm é mostrado na Figura 19. Ao comparar o espectro RR calculado com o experimental (Figura 18) observa-se que, apesar do espectro anarmônico ser muito mais semelhante ao experimental, ainda existem diferenças substanciais. No espectro experimental (Figura 18) a transição vibracional mais intensa é observada quando $v_f = 6$, a qual apresenta um intensidade relativa de 0,91, já no espectro teórico esta é observada com $v_f = 4$.

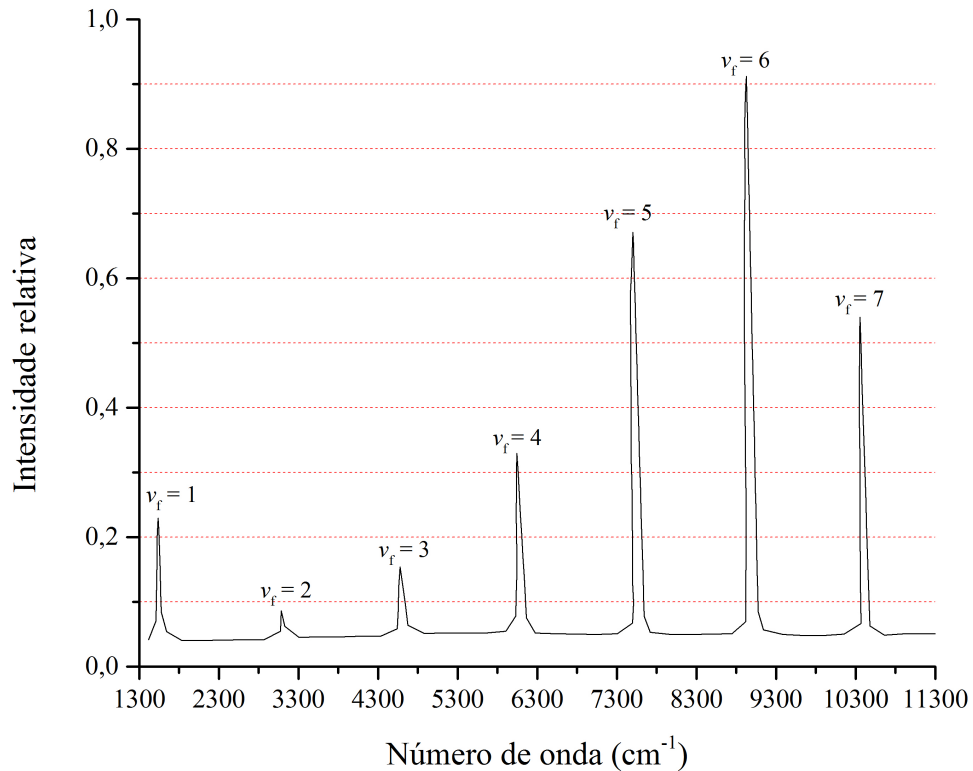


Figura 18 – Espectro Raman ressonante rotovibracional da molécula de O₂ (2 atmosferas e 300 K) obtido no comprimento de excitação Raman igual a 190,69 nm.

Nota: Espectro reproduzido de Zhang e Ziegler⁶¹.

As causas mais prováveis para as diferenças entre os resultados teóricos anarmônicos e os dados experimentais devem ser a falta de estados vibracionais intermediários na polarizabilidade RR e possivelmente problemas na descrição da PES do estado eletrônico excitado.

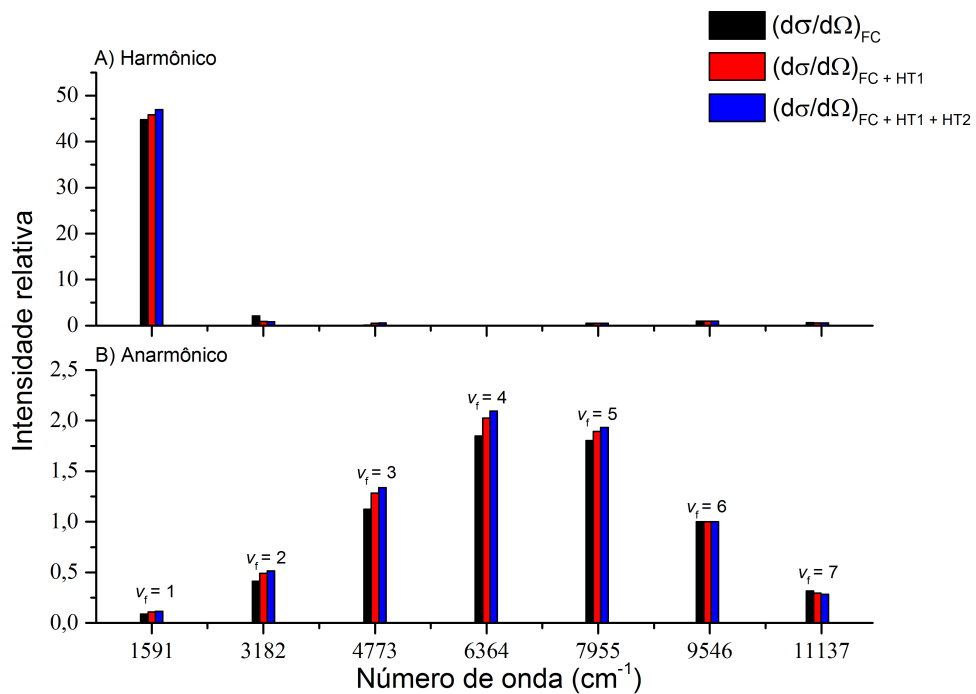


Figura 19 – Espectros RR das transições do tipo $v_f \leftarrow 0$, com $v_f = 1, \dots, 7$, da molécula de O_2 , normalizadas com relação a transição $6 \leftarrow 0$, utilizando-se das funções de onda vibracionais geradas via simulação de MCQVM. Valores obtidos na temperatura de 300 K, $\lambda_{ex} = 190,69$ nm e $\Gamma = 2,0$ cm^{-1} .

6 CONCLUSÕES

Uma vez que o estudo foi essencialmente composto de três etapas: (i) Cálculos de estrutura eletrônica, (ii) Simulações de MCQVM e VCI e (iii) Cálculo das seções de choque RR, torna-se interessante apresentar as conclusões de acordo com esta sequência. Assim sendo, determinou-se as PESs dos estados eletrônicos fundamental e excitado das moléculas de H₂ e O₂ com boa exatidão, haja visto que os constantes espectroscópicas calculadas foram bastante próximas dos respectivos valores experimentais e os canais de dissociação observados foram coerentes com a aplicação da regra de Wigner-Witmer e demais dados da literatura.

Com relação às simulações MCQVM, concluiu-se que ela é bastante sensível a extensão da região repulsiva das PESs, uma vez que, tanto o estado eletrônico fundamental, X¹Σ_g⁺, quanto o primeiro estado eletrônico excitado singlete de simetria B¹Σ_u⁺ da molécula de H₂, bem como os estados eletrônicos triplete, X³Σ_g⁻ e B³Σ_u⁻, da molécula de O₂, quando utilizados na simulação de MCQVM, forneceram funções de onda vibracionais anarmônicas assintoticamente incorretas na região repulsiva devido a descrição insuficiente desta faixa da energia potencial. Portanto, necessitou-se empregar técnicas de extrapolação, pois nos respectivos níveis de teoria *ab initio* não foi possível determinar tais pontos devido a problemas de convergência nas funções de onda eletrônicas. No que diz respeito às energias dos estados vibracionais obtidas via simulação de MCQVM, observou-se uma boa concordância com os valores experimentais para os estados vibracionais de menor energia, onde o erro associado ao método variacional é menor. Por outro lado, trabalhar com a metodologia MCQV completa traria ao estudo uma melhor performance computacional e também melhores estimativas das propriedades de interesse. Além disso, os resultados do MCQV(M) poderiam ainda ser refinados, por exemplo, utilizando o método Monte Carlo Quântico de Difusão.

Através dos cálculos das seções de choque RR harmônicas e anarmônicas das moléculas de H₂ e O₂, constatou-se que estas foram pouco sensíveis com relação ao fator de amortecimento (Γ) utilizado nos cálculos das polarizabilidades, podendo ser variado em mais de uma ordem de grandeza sem afetar significativamente as intensidades RR. O acoplamento vibrônico de HT altera significativamente as polarizabilidades destes sistemas e tende a diminuir a magnitude das seções de choque RR. Com relação à convergência das intensidades RR com respeito ao número de estados vibracionais intermediários utilizados no cálculo das polarizabilidades, verificou-se para ambas as moléculas estudadas que o uso de funções de onda vibracionais

anarmônicas resulta numa demanda bem maior por estados intermediários que os respectivos cálculos harmônicos. Em se tratando da molécula de O_2 , não foi possível otimizar uma quantidade de estados vibracionais suficiente para observar uma convergência nas seções de choque anarmônicas. Para tentar contornar a dificuldade computacional em se otimizar um número elevado de estados vibracionais via MCQVM, foi desenvolvido um programa para o cálculo via o método de Interação de Configurações vibracional (VCI). Resultados preliminares mostram que as funções de onda VCI tem acurácia semelhante às do MCQVM, porém o custo computacional para sua obtenção é significativamente menor.

REFERÊNCIAS

- 1 BARROW, G. M. *Introduction to Molecular Spectroscopy*: International Student Edition. Tokyo: McGraw-Hill, Kogakusha Company, LTD. v. 1.
- 2 HERZBERG, G. Molecular spectroscopy: a personal history. *Annual review of physical chemistry*, Annual Reviews 4139 El Camino Way, PO Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA, v. 36, n. 1, p. 1–31, 1985.
- 3 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- 4 LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2002. 611 p.
- 5 SHEPPARD, N. *The historical development of experimental techniques in Vibrational spectroscopy*. United Kingdom: John Wiley and Sons Ltd, 2002. 4000 p.
- 6 PLACZEK, G. *The Rayleigh and Raman Scattering*. United States Atomic Energy Commission: Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California, UCRL Translation No. 526 (L), Physics, 1959.
- 7 EGIDI, F. et al. A robust and effective time-independent route to the calculation of resonance raman spectra of large molecules in condensed phases with the inclusion of duschinsky, herzberg–teller, anharmonic, and environmental effects. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 10, n. 1, p. 346–363, 2013.
- 8 SANTOS, P. S. *O efeito Raman ressonante e sua relação com transições eletrônicas em alguns complexos de metais de transição*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo.
- 9 HORVATH, R.; GORDON, K. C. Understanding excited-state structure in metal polypyridyl complexes using resonance raman excitation profiles, time-resolved resonance raman spectroscopy and density functional theory. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 254, n. 21, p. 2505–2518, 2010.

- 10 WÄCHTLER, M. et al. Analysis and characterization of coordination compounds by resonance raman spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 256, n. 15, p. 1479–1508, 2012.
- 11 EFREMOV, E. V.; ARIESE, F.; GOOIJER, C. Achievements in resonance raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. *Analytica chimica acta*, Elsevier, v. 606, n. 2, p. 119–134, 2008.
- 12 RAPPOPORT, D.; SHIM, S.; ASPURU-GUZIK, A. Simplified sum-over-states approach for predicting resonance raman spectra. application to nucleic acid bases. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 2, n. 11, p. 1254–1260, 2011.
- 13 PETRENKO, T.; NEESE, F. Efficient and automatic calculation of optical band shapes and resonance raman spectra for larger molecules within the independent mode displaced harmonic oscillator model. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 137, n. 23, p. 234107, 2012.
- 14 BANERJEE, S.; KRÖNER, D.; SAALFRANK, P. Resonance raman and vibronic absorption spectra with duschinsky rotation from a time-dependent perspective: Application to β -carotene. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 137, n. 22, p. 22A534, 2012.
- 15 GUTHMULLER, J. Comparison of simplified Sum-Over-State expressions to calculate resonance raman intensities including Franck-Condon and Herzberg-Teller effects. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 144, n. 6, p. 064106, 2016.
- 16 LIN, N. et al. Effective time-independent studies on resonance raman spectroscopy of trans-stilbene including the duschinsky effect. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 111, n. 9-11, p. 1511–1525, 2013.
- 17 GAFF, J.; FRANZEN, S.; DELLEY, B. Ab initio calculation of resonance raman cross sections based on excited state geometry optimization. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 114, n. 43, p. 11681–11690, 2010.
- 18 MA, H.; LIU, J.; LIANG, W. Time-dependent approach to resonance raman spectra including duschinsky rotation and herzberg-teller effects: Formalism and its realistic applications. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 8, n. 11, p. 4474–4482, 2012.

- 19 PETRENKO, T.; RAUHUT, G. Time-independent eigenstate-free calculation of vibronic spectra beyond the harmonic approximation. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 23, p. 234106, 2015.
- 20 LEE, S.-Y.; HELLER, E. J. Time-dependent theory of raman scattering. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 71, n. 12, p. 4777–4788, 1979.
- 21 TANNOR, D. J.; HELLER, E. J. Polyatomic raman scattering for general harmonic potentials. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 77, n. 1, p. 202–218, 1982.
- 22 ALBRECHT, A. C. On the theory of raman intensities. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 34, n. 5, p. 1476–1484, 1961.
- 23 VIDAL, L. N. *Desenvolvimento de Metodologias para o Estudo do Efeito Raman Normal e Ressonante Utilizando Modelos Ab Initio Dependentes do Tempo*. 128 f. Tese (Doutorado em Química) — Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- 24 JENSEN, L. et al. Theory and method for calculating resonance raman scattering from resonance polarizability derivatives. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 123, n. 17, p. 174110, 2005.
- 25 ROMANOVA, J.; LIÉGEOIS, V.; CHAMPAGNE, B. Resonant raman spectra of molecules with diradical character: multiconfigurational wavefunction investigation of neutral viologens. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 39, p. 21721–21731, 2014.
- 26 SILVERSTEIN, D. W. et al. Simulating one-photon absorption and resonance raman scattering spectra using analytical excited state energy gradients within time-dependent density functional theory. *Journal of Chemical Theory and Computation*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 5490–5503, 2013.
- 27 BLOINO, J.; BICZYSKO, M.; BARONE, V. Anharmonic effects on vibrational spectra intensities: Infrared, raman, vibrational circular dichroism, and raman optical activity. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 49, p. 11862–11874, 2015.
- 28 BLOINO, J.; BAIARDI, A.; BICZYSKO, M. Aiming at an accurate prediction of vibrational and electronic spectra for medium-to-large molecules: An overview. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 116, n. 21, p. 1543–1574, 2016.

- 29 HODECKER, M. et al. Simulation of vacuum uv absorption and electronic circular dichroism spectra of methyl oxirane: the role of vibrational effects. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, 2016.
- 30 ISLAMPOUR, R.; HAYASHI, M.; LIN, S. Effect of distortion and displacement of potential surfaces on resonance raman scattering. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 234, n. 1, p. 7–15, 1995.
- 31 KONO, H.; HO, Z.; LIN, S.-H. A theoretical study of resonance raman scattering from molecules. iv. anharmonic effect. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 80, n. 5, p. 1760–1765, 1984.
- 32 BAIARDI, A.; BLOINO, J.; BARONE, V. A general time-dependent route to resonance-raman spectroscopy including franck-condon, herzberg-teller and duschinsky effects. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 141, n. 11, p. 114108, 2014.
- 33 RAMÍREZ, R. et al. Anharmonic effects on the structural and vibrational properties of the ethyl radical: A path integral monte carlo study. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 119, n. 8, p. 4328–4338, 2003.
- 34 METROPOLIS, N.; ULAM, S. The monte carlo method. *Journal of the American statistical association*, Taylor & Francis Group, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949.
- 35 HAMMERSLEY, J.; HANDSCOMB, D.; WEISS, G. Monte carlo methods. *Physics Today*, v. 18, p. 55, 1965.
- 36 HEERMANN, D. W.; BINDER, K. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- 37 AUSTIN, B. M.; ZUBAREV, D. Y.; JR, W. A. L. Quantum monte carlo and related approaches. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 263–288, 2011.
- 38 FOULKES, W. et al. Quantum monte carlo simulations of solids. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 1, p. 33, 2001.
- 39 ANDERSON, J. B. Quantum monte carlo. *Oxford University Press, Oxford, UK*, v. 7, p. 1510–1523, 2007.

- 40 KROESE, D. P. et al. Why the monte carlo method is so important today. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, Wiley Online Library, v. 6, n. 6, p. 386–392, 2014.
- 41 CUSTODIO, R. et al. Resolvendo a equação de schrödinger utilizando procedimentos numéricos fundamentais. *Quim. Nova*.
- 42 AZADI, S.; COHEN, R. Chemical accuracy from quantum monte carlo for the benzene dimer. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 143, n. 10, p. 104301, 2015.
- 43 BERNU, B.; CEPERLEY, D.; JR, W. L. The calculation of excited states with quantum monte carlo. ii. vibrational excited states. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 93, n. 1, p. 552–561, 1990.
- 44 SUHM, M. A.; WATTS, R. O. Quantum monte carlo studies of vibrational states in molecules and clusters. *Physics reports*, Elsevier, v. 204, n. 4, p. 293–329, 1991.
- 45 LEWERENZ, M.; WATTS, R. O. Quantum monte carlo simulation of molecular vibrations: application to formaldehyde. *Molecular Physics*, Taylor & Francis, v. 81, n. 5, p. 1075–1091, 1994.
- 46 LESTER, W. A.; MITAS, L.; HAMMOND, B. Quantum monte carlo for atoms, molecules and solids. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 478, n. 1, p. 1–10, 2009.
- 47 LÜCHOW, A. Quantum monte carlo methods. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, Wiley Online Library, v. 1, n. 3, p. 388–402, 2011.
- 48 SCEMAMA, A. et al. An efficient sampling algorithm for variational monte carlo. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 125, n. 11, p. 114105, 2006.
- 49 TRAIL, J. R.; MAEZONO, R. Optimum and efficient sampling for variational quantum monte carlo. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 133, n. 17, p. 174120, 2010.
- 50 MCDOWELL, K. Assessing the quality of a wavefunction using quantum monte carlo. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 20, n. S15, p. 177–181, 1981.

- 51 UMRIGAR, C.; WILSON, K.; WILKINS, J. Optimized trial wave functions for quantum monte carlo calculations. *Physical Review Letters*, APS, v. 60, n. 17, p. 1719, 1988.
- 52 SILVA, W. B. da; ACIOLI, P. H. Trial wave functions for the calculation of vibrational states of molecules using quantum monte carlo. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 114, n. 22, p. 9720–9724, 2001.
- 53 HONGO, K.; MAEZONO, R.; MIURA, K. Random number generators tested on quantum monte carlo simulations. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 31, n. 11, p. 2186–2194, 2010.
- 54 MATSUMOTO, M.; NISHIMURA, T. Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudo-random number generator. *ACM Transactions on Modeling and Computer Simulation (TOMACS)*, ACM, v. 8, n. 1, p. 3–30, 1998.
- 55 JAMES, F. Ranlux: A fortran implementation of the high-quality pseudorandom number generator of lüscher. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 79, n. 1, p. 111–114, 1994.
- 56 GROSSMAN, J. C. Benchmark quantum monte carlo calculations. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 117, n. 4, p. 1434–1440, 2002.
- 57 DATTA, S.; ALEXANDER, S.; COLDWELL, R. Properties of selected diatomics using variational monte carlo methods. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 120, n. 8, p. 3642–3647, 2004.
- 58 LUO, Y.; ZEN, A.; SORELLA, S. Ab initio molecular dynamics with noisy forces: Validating the quantum monte carlo approach with benchmark calculations of molecular vibrational properties. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 141, n. 19, p. 194112, 2014.
- 59 HERMES, M. R.; HIRATA, S. Stochastic many-body perturbation theory for anharmonic molecular vibrations. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 141, n. 8, p. 084105, 2014.
- 60 CLELAND, D. M.; PER, M. C. Performance of quantum monte carlo for calculating molecular bond lengths. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 144, n. 12, p. 124108, 2016.

- 61 ZHANG, Y.; ZIEGLER, L. Schumann-runge resonance raman scattering of oxygen: a rotationally resolved excitation profile study. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 93, n. 18, p. 6665–6671, 1989.
- 62 BISCHEL, W.; BLACK, G. Wavelength dependence of raman scattering cross sections from 200–600 nm. In: AIP PUBLISHING. *Excimer Lasers—1983*. [S.l.], 2008. v. 100, n. 1, p. 181–187.
- 63 TOMOV, I.; CHEN, P.; RENTZEPIS, P. Efficient raman conversion of high repetition rate, 193 nm picosecond laser pulses. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 3, p. 1409–1412, 1994.
- 64 ANGELOTTI, W. F. D. et al. Uma abordagem simplificada do método monte carlo quântico: da solução de integrais ao problema da distribuição eletrônica. *Química Nova*, Sociedade Brasileira de Química, 2008.
- 65 ANTIA, H. M. *Numerical methods for scientists and engineers*. New Delhi: SPRINGER VERLAG NY, 2002. v. 1. 842 p. (Numerical Methods for Scientists and Engineers, v. 1).
- 66 BURDEN, R. L.; FAIRES, J. D.; TASKS, A. *Numerical Analysis*. 9. ed. Canadá: Cengage Learning, 2010. 888 p.
- 67 LEMIEUX, C. *Monte carlo and quasi-monte carlo sampling*. New York: Springer Science & Business Media, 2009.
- 68 FISHMAN, G. *Monte Carlo: concepts, algorithms, and applications*. New York: Springer Science & Business Media, 1995.
- 69 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539 p.
- 70 BRESSANINI, D.; REYNOLDS, P. J. Between classical and quantum monte carlo methods: "variational" qmc. *Advances in chemical physics*, Citeseer, v. 105, p. 37–64, 1999.
- 71 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publication, Inc., 1989. 466 p.

72 AIDAS, K. et al. The Dalton quantum chemistry program system. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, v. 4, n. 3, p. 269–284, 2015.

73 WERNER, H.-J. et al. *MOLPRO, version 2012.1, a package of ab initio programs*. Disponível em: <<http://www.molpro.net>>.

74 JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 90, n. 2, p. 1007–1023, 1989.

75 WOON, D. E.; JR, T. H. D. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. iv. calculation of static electrical response properties. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 100, n. 4, p. 2975–2988, 1994.

76 WERNER, H.-J.; KNOWLES, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 89, n. 9, p. 5803–5814, 1988.

77 KNOWLES, P. J.; WERNER, H.-J. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 145, n. 6, p. 514–522, 1988.

78 WERNER, H.-J.; REINSCH, E.-A. The self-consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 76, n. 6, p. 3144–3156, 1982.

79 WERNER, H.-J. Matrix-formulated direct multiconfiguration self-consistent field and multiconfiguration reference configuration-interaction methods. *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry–II*, p. 1–62, 2009.

80 SHAMASUNDAR, K.; KNIZIA, G.; WERNER, H.-J. A new internally contracted multi-reference configuration interaction method. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 135, n. 5, p. 054101, 2011.

81 WILSON, A. K.; MOURIK, T. van; DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. vi. sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 388, p. 339–349, 1996.

- 82 MATLAB. *version 7.10.0 (R2010a)*. Natick, Massachusetts: The MathWorks Inc., 2010.
- 83 GUSKOVA, M.; BARASH, L. Y.; SHCHUR, L. Rngavxlib: Program library for random number generation, avx realization. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 200, p. 402–405, 2016.
- 84 HAMILTON, K. G.; JAMES, F. Acceleration of ranlux. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 101, n. 3, p. 241–248, 1997.
- 85 VIDAL, L. N.; VAZQUEZ, P. A. Calculo ab initio de intensidades raman dinamicas utilizando a teoria da resposta linear. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 26, n. 4, p. 507–511, 2003.
- 86 VIDAL, L. N.; VAZQUEZ, P. A. Determination of ab initio absolute raman excitation profiles using linear response theory. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 103, n. 5, p. 632–648, 2005.
- 87 SCHATZ, G. C. The analytical representation of electronic potential-energy surfaces. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 61, n. 3, p. 669, 1989.
- 88 HOFFMAN, J. D.; FRANKEL, S. *Numerical methods for engineers and scientists*. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 2001. 840 p.
- 89 HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2. ed. Canadá: D. Van Nostrand Company, Inc, 1950. 658 p.
- 90 SANSONETTI, J. E.; MARTIN, W. C. Handbook of basic atomic spectroscopic data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, NIST, v. 34, n. 4, p. 1559–2259, 2005.
- 91 KRAMIDA, A. et al. 2015. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.3), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2016, September 17]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
- 92 WOLNIEWICZ, L.; STASZEWSKA, G. $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ transition moments for the hydrogen molecule. *Journal of molecular spectroscopy*, Elsevier, v. 217, n. 2, p. 181–185, 2003.

- 93 HUBER, K. P.; HERZBERG, G. Molecular spectra and molecular structure: K. P. Huber and G. Herzberg: Constants of Diatomic Molecules. In: *Molecular Spectra and Molecular Structure*. New York, N.Y.: Van Nostrand, Springer, 1979. p. 8–689.
- 94 KRUPENIE, P. H. The spectrum of molecular oxygen. *Journal of physical and chemical reference data*, AIP Publishing, v. 1, n. 2, p. 423–534, 1972.
- 95 YOSHINO, K. et al. High resolution absorption cross section measurements and band oscillator strengths of the (1, 0)-(12, 0) Schumann-Runge bands of O_2 . *Planetary and Space Science*, Elsevier, v. 31, n. 3, p. 339–353, 1983.
- 96 AQUILANTE, F. et al. Molcas 7: The next generation. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 31, n. 1, p. 224–247, 2010.
- 97 HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Dover Publications, Inc., 1978. 550 p.
- 98 RUSCIC, B. et al. Introduction to active thermochemical tables: Several “key” enthalpies of formation revisited. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 108, n. 45, p. 9979–9997, 2004.
- 99 TEAM, G. D. *G Raphing, Advanced Computation and Exploration of data*. Disponível em: <<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>>.
- 100 CHEUNG, A.-C. et al. Molecular spectroscopic constants of O_2 ($B^3\Sigma_u^-$): the upper state of the schumann-runge bands. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 119, n. 1, p. 1–10, 1986.
- 101 FOUICHE, D.; CHANG, R. Relative raman cross section for O_3 , CH_4 , C_3H_8 , NO , N_2O , and H_2 . *Applied Physics Letters*, AIP, v. 20, n. 7, p. 256–257, 1972.