UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

"CÁLCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN

PELO MÉTODO DE TRANSFORMADA"

MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO

Dissertação de Mestrado

PAULO SÉRGIO SANTOS
ORIENTADOR

SÃO PAULO

1992

"CÁLCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN PELO MÉTODO DE
TRANSFORMADA"

MAURO CARLOS COSTA RIBEIRO

Dissertação de Mestrado submetida ao
Instituto de Química da Universidade de São Paulo como
parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de
Mestre em Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos
IQ-USP
(Orientador)

Prof. Dr. Amando Siviti Ito
IF-USP

Prof. Dr. Roy Edward Bruns
IQ-UNICAMP

SÃO PAULO, SP

20 DE AGOSTO DE 1992

Meu sincero agradecimento aos companheiros do B4-T,
pois, sem dúvida, todos fazem parte do meu mundo.

Minha eterna gratidão aos professores Paulo Sérgio
Santos, O. Sala e Carlos H Barroqueiro, pela confiança e pela
lição de auto-confiança.

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro.

...schreitet die grause Notwendigkeit.

(...marcha a cruel necessidade.)

F. Nietzsche

ÍNDICE.

Abstract.....	4
Resumo.....	5
I. Introdução.....	6
II. Aspectos teóricos do efeito Raman ressonante.....	11
III. Fundamentos físicos e matemáticos do método de transformada	
III.1. Causalidade e as equações de Kramers-Kronig.....	24
III.2. Equações de Kramers-Kronig e o método de	
transformada.....	29
III.3. O formalismo do tempo do efeito Raman ressonante...	35
IV. Os modelos físicos para o método de transformada	
IV.1. O método de transformada para transições Raman	
fundamentais.....	41
IV.2. O método de transformada para bandas Raman	
harmônicas e de combinação.....	50
IV.3. Efeitos de temperatura, alargamento não-homogêneo e	
outros refinamentos do método de transformada.....	53
IV.4. Conclusão.....	59
V. Os programas desenvolvidos para microcomputador	
V.1. Apresentação dos programas.....	60
V.2. Testes dos programas.....	66
VI. Cálculo de perfis de excitação Raman de modos não-totalmente	
simétricos pelo método de transformada.....	74
VI.1. Dispersão da razão de depolarização no espalhamento	
Raman ressonante.....	75

VI.2. Generalização das equações do método de transformada para modos não-totalmente simétricos.....	80
VI.3. Reprodução de perfis de modos não-totalmente simétricos de sistemas modelos pelo método de transformada.....	83
VI.4. Conclusão.....	92
VII. Estudo de interferência entre estados eletrônicos em perfis de excitação Raman pelo método de transformada.....	93
VII.1. Interferência eletrônica pelo método de transformada.....	95
VII.2. Interferência entre ressonância e pré-ressonância pelo método de transformada.....	97
VII.3. Conclusão.....	106
VIII. Cálculo de perfis de excitação Raman dos complexos [Zn(dmit) ₂] ²⁻ e [Ni(dmit) ₂] ²⁻ pelo método de transformada	
VIII.1. Introdução.....	107
VIII.2. Experimental.....	109
VIII.3. Resultados e discussão.....	110
VIII.4. Conclusão.....	120
IX. Cálculo de perfis de excitação de Raman tetraiodeto de titânio, TiI ₄ , pelo método de transformada	
IX.1. Introdução.....	121
IX.2. Experimental.....	124
IX.3. Resultados e discussão.....	126
IX.4. Conclusão.....	146
X. Conclusão.....	148

Apêndice I. O método de transformada para um elemento genérico	
$\alpha_{\rho\sigma}$ do tensor de polarizabilidade.....	150
Modos com deslocamento de frequência ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$) e	
acoplamento não-Condon linear (m_f).....	155
Método de transformada com mudança na composição dos	
modos no estado eletrônico excitado.....	159
Apêndice II. O método de transformada para a primeira harmônica	
de um modo totalmente simétrico, com a inclusão de	
acoplamento não-Condon linear.....	161
Apêndice III. O método de transformada para uma banda Raman	
fundamental anti-Stokes, com a inclusão da variação da	
frequência vibracional.....	164
Referências.....	170

ABSTRACT.

The present work is a detailed study on the calculation of Raman excitation profiles by the transform method. The main feature of the transform method is to use the absorption spectra to generate the Raman excitation profiles. The computer programs here developed were tested by comparison with known profiles from the literature, and used to explore new possibilities in modelling the Raman profiles of new chemical species, as well as to improve already investigated profiles. We investigated, by use of the transform method, cases where electronic interference must be taken into account, and Raman excitation profiles of non-totally symmetric modes. $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$ and $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ were now studied for the first time by the transform method. For TiI_4 , the resonance profiles for the ν_1 fundamental and overtones, both Stokes and anti-Stokes, were calculated with a single set of parameters, being possible to evaluate the displacement of the Ti - I equilibrium distance in the resonance electronic state relative to the ground state.

RESUMO.

O presente trabalho é um estudo detalhado do cálculo de perfis de excitação Raman pelo método de transformada. A principal característica do método é o emprego do espectro de absorção para gerar diretamente os perfis Raman. Os programas aqui desenvolvidos para microcomputador foram testados pela comparação com perfis conhecidos da literatura, e usados para o estudo teórico de novas possibilidades de modelagem em sistemas conhecidos e também aplicados para novas espécies. Investigamos, a nível teórico, o uso do método de transformada em casos onde ocorre interferência eletrônica, e em perfis de modos não-totalmente simétricos. As novas espécies estudadas pelo método de transformada foram os íons complexos $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, além da espécie TiI_4 , onde calculamos simultaneamente o perfil da fundamental e de harmônicas, tanto Stokes como anti-Stokes, do modo totalmente simétrico de estiramento $\text{Ti} - \text{I}$. Através do ajuste das intensidades relativas dos vários perfis, foi possível obter a variação da distância de equilíbrio $\text{Ti} - \text{I}$ no estado eletrônico excitado em relação ao fundamental.

I. INTRODUÇÃO.

A espectroscopia Raman é tradicionalmente apresentada como uma técnica complementar à espectroscopia de absorção no infra-vermelho [1,2,3]. O espectro Raman consiste de bandas cujas frequências correspondem a diferenças entre a frequência da radiação de excitação e as frequências da radiação espalhada inelasticamente. Os chamados deslocamentos Raman correspondem a energias envolvidas em transições vibracionais (no caso de efeito Raman vibracional) no estado eletrônico fundamental da molécula. Essas informações são da mesma natureza que as obtidas diretamente pela espectroscopia de absorção no infra-vermelho.

Por outro lado, a absorção de fótons e o espalhamento inelástico de fótons envolvem mecanismos diferentes, o primeiro envolvendo um processo de um único fóton aniquilado (no regime linear) e o segundo envolvendo um processo de dois fótons (um aniquilado e outro criado), tendo-se como resultado que os dois processos envolvem propriedades eletro-ópticas diferentes da molécula. No caso do processo de absorção de fóton, esta propriedade é o momento de dipolo elétrico (e, mais particularmente, sua variação com a coordenada normal envolvida na vibração), enquanto que no espalhamento Raman a propriedade eletro-óptica relevante é a polarizabilidade eletrônica (e, mais particularmente, sua variação com a coordenada normal envolvida na vibração). Como consequência das diferentes propriedades de

transformação do vetor momento de dipolo elétrico (tensor de primeira ordem) e do tensor de polarizabilidade (tensor de segunda ordem), as regras de seleção e a dependência destas com a direção de polarização da radiação são diferentes para os dois processos. Isto faz com que as informações obtidas através dos dois processos sejam em geral complementares ao invés de redundantes.

No efeito Raman ressonante, a frequência da radiação incidente coincide com a frequência do máximo de absorção da espécie, ou seja, a energia do laser de excitação está em ressonância com uma transição eletrônica da molécula. O resultado evidente da ressonância é uma intensificação global do espectro Raman, embora o padrão de intensificação não seja o mesmo para todas as bandas, isto é, há uma intensificação seletiva de alguns modos vibracionais. Além da vantagem experimental desse aumento na intensidade do efeito Raman, informações normalmente não acessíveis através de espectroscopia vibracional podem ser obtidas. Na verdade, ao se considerar o efeito Raman ressonante, torna-se muito mais coerente deixar de considerar o efeito Raman dentro do contexto da espectroscopia vibracional e passar a fazê-lo dentro do contexto da espectroscopia de absorção e emissão eletrônica, onde pode ser muito mais facilmente compreendido [4]. O motivo da mudança do âmbito da discussão é melhor compreendido investigando-se com maior profundidade o fenômeno físico envolvido no espalhamento Raman. Isto será mostrado na seção II, onde apresentaremos aspectos teóricos do efeito Raman ressonante.

O principal dado experimental de um estudo Raman ressonante é o chamado perfil de excitação Raman ou perfil Raman ressonante: um gráfico da intensidade de uma banda Raman em função da frequência de excitação. As teorias que apresentaremos na seção II tem como objetivo justamente reproduzir os perfis experimentais dos vários modos vibracionais, resultando em informações sobre os estados eletrônicos excitados envolvidos no efeito de intensificação ressonante.

O presente trabalho é uma investigação detalhada de um procedimento de cálculo de perfis de excitação Raman, o chamado método de transformada [5]. O fundamento do método de transformada evidencia ainda mais a estreita relação entre a espectroscopia Raman e a espectroscopia de absorção eletrônica. Como veremos em detalhes na seção III, o princípio do método consiste em empregar a própria banda de absorção da transição eletrônica ressonante para o cálculo dos perfis dos vários modos normais observados no espectro Raman. A complexidade das expressões resultantes depende do modelo físico assumido, e as possibilidades de refinamento do método serão mostrados na seção IV. Mesmo com modelos elaborados, o procedimento computacional permanece muito simples quando comparado com as dificuldades evidenciadas na seção II.

Apenas citaremos, antecipando um pouco a discussão, que uma das principais dificuldades no cálculo de perfis, a saber, a interferência de todos os modos normais no perfil de um dado modo, é incluída de maneira exata no método de transformada, pois está

implícita no formato de linha da banda de absorção, a qual é um dado de entrada do método [5]. Na seção V apresentamos os programas de computador que desenvolvemos para a implementação das equações do método.

Este trabalho não tem como objetivo apenas aplicar as equações existentes na literatura em perfis Raman de novos sistemas. Além disso, o trabalho pretende discutir as equações disponíveis e propor novas possibilidades. Assim, seguem duas seções com discussão a nível teórico do método de transformada: cálculo de perfis de modos não-totalmente simétricos (seção VI) e estudo de interferência eletrônica (seção VII). O objetivo dessas seções é generalizar as expressões disponíveis na literatura, assim ampliando as possibilidades de aplicação do método. Nessas seções somente reproduziremos, pelo método de transformada, cálculos conhecidos da literatura efetuados por outros procedimentos, deixando as aplicações em novos sistemas para as seções seguintes.

Na seção VIII, mostramos o estudo dos complexos de níquel (II) e zinco (II) com o ligante 1,2-ditio1-2-tiona-4,5-ditio1ato (dmit) e, na seção IX, um estudo detalhado dos perfis do modo fundamental ν_1 e suas harmônicas (Stokes e anti-Stokes) para a molécula TiI_4 . As partes experimentais dessas seções foram previamente desenvolvidas pelo grupo do Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, e o presente trabalho pôde

contribuir com a análise teórica através dos programas desenvolvidos para o método de transformada.

II. ASPECTOS TEÓRICOS DO EFEITO RAMAN RESSONANTE.

O fato da espectroscopia Raman estar tradicionalmente inserida no contexto da espectroscopia vibracional tem sua justificativa teórica quando a radiação excitante não está em ressonância com uma transição eletrônica da molécula, como já apontado por Placzek em 1934 na sua teoria da polarizabilidade[6]. Embora sua interpretação a nível molecular deve ser necessariamente quântica, podemos ter uma compreensão de alguns aspectos do efeito Raman através de argumentos clássicos.

Em poucas palavras, considera-se que o campo elétrico oscilante da radiação incidente cause um momento de dipolo induzido na molécula, cuja grandeza dependerá da polarizabilidade molecular (α). Fazendo-se uma expansão em série da polarizabilidade em função das coordenadas normais (Q_f), pode-se inferir que o dipolo induzido será modulado pelas frequências vibracionais da molécula. O termo de ordem zero da expansão resulta no espalhamento Rayleigh, no qual a radiação emitida pelo dipolo oscilante induzido tem a mesma frequência que a incidente. O termo de primeira ordem é responsável pelas bandas fundamentais Raman Stokes e anti-Stokes, conforme a radiação incidente tem, respectivamente, a frequência diminuída ou aumentada pela frequência de cada modo normal do estado eletrônico fundamental (ω_f). Termos de segunda ordem em diante são necessários para explicar a presença de bandas Raman harmônicas e de combinação, ou

seja, bandas onde a frequência da radiação espalhada difere da incidente, respectivamente, por $n.\omega_f$ ou $n.\omega_f + n'.\omega_f + \dots$, onde n e n' são números inteiros.

Para os propósitos do presente trabalho, não interessa avançarmos na discussão das várias teorias clássicas e, nesse sentido, indicamos alguns artigos de revisão [7,8]. Mas, vale realçar, que essas teorias sofrem todas de uma mesma limitação. A limitação reside na propriedade de convergência da expansão da polarizabilidade eletrônica molecular, ou seja, precisamos saber até que ponto a expansão em termos das coordenadas normais é válida. Para colocar esse limite de forma analítica, é preciso conhecer a expressão correta da polarizabilidade, a qual, na teoria clássica, é muito semelhante à equação (II.2), mostrada a seguir, obtida pela teoria quântica. Quando o denominador de energia aproxima-se de zero, ou seja, quando alcançamos a situação ressonante, não é mais válido supor uma dependência pequena de α com Q_f , isto é, falha a expansão em série. No entanto, a clara correspondência entre a equação clássica e quântica para α , bastando apenas uma redefinição de termos, é responsável pelas previsões pela teoria clássica de propriedades do efeito Raman ressonante, ao menos qualitativamente [7].

Portanto, para a descrição coerente do efeito Raman ressonante, usamos a teoria quântica tanto para os níveis de energia molecular como para o campo eletromagnético. O campo eletromagnético é visto como um conjunto de osciladores harmônicos

individuais, cada um com sua frequência própria e descritos da forma bem conhecida pela Mecânica Quântica. A interação entre o campo e a molécula é considerada como uma perturbação do sistema inicial, o qual era inicialmente a molécula e o campo isolados, e pode ser tratada pela teoria de perturbação convencional. O espalhamento Raman consiste, então, na troca de quanta vibracionais (fonons) entre os modos da radiação incidente e os modos normais da molécula. O Hamiltoniano de interação é normalmente assumido na aproximação de dipolo elétrico, a qual é uma expansão efetuada no potencial vetor que descreve o campo eletromagnético, e válida quando o comprimento de onda é muito maior que as dimensões moleculares [9].

A intensidade de uma banda Raman na frequência ω_L do laser de excitação, $I_R(\omega_L)$, para a transição entre os níveis vibracionais da molécula m (inicial) e n (final), ambos no estado eletrônico fundamental g , é dada pela equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac [9,10,11] :

$$I_R(\omega_L) = \omega_L \omega_s^3 \left| \sum_{\rho\sigma} \alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) \right|^2 \quad (\text{II.1})$$

onde o tensor de polarizabilidade, $\alpha_{\rho\sigma}(\omega_L)$, é dado por:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) = \sum_{e,r} \frac{\langle g,n | \mu_\rho | e,r \rangle \langle e,r | \mu_\sigma | g,m \rangle}{(\omega_{er} - \omega_{gm}) - \omega_L - i \Gamma_{er}} \quad (\text{II.2}) .$$

Fatores meramente multiplicativos foram omitidos; o somatório

estende-se a todos os níveis vibracionais r dos estados eletrônicos excitados e ; $(\omega_{er} - \omega_{gm})$ representa a diferença de energia entre esses estados e o estado inicial; ω_s é a frequência da radiação espalhada; μ_ρ é o componente ρ do operador de momento de dipolo elétrico (ρ e σ são x , y ou z); Γ_{er} é o fator de amortecimento do nível intermediário $|e,r\rangle$, inversamente proporcional ao tempo de vida desse estado. Na verdade, há um segundo termo na expressão (II.2) no qual trocam-se os índices ρ e σ , e a diferença de energia no denominador é mudada para $(\omega_{er} - \omega_{gn}) + \omega_L$. Como trataremos do efeito Raman ressonante, onde $\omega_L \cong \omega_{er} - \omega_{gm}$, este segundo termo torna-se comparativamente pequeno e, por isso, ignorado na equação acima.

A equação de Kramers-Heisenberg-Dirac é obtida por teoria de perturbação de segunda ordem, e o somatório dos elementos matriciais do operador de dipolo é o resultado característico do método de perturbação. No limite ressonante, onde a intensificação do espectro é óbvia pelo denominador de (II.2), um particular nível excitado intermediário terá peso muito maior que os outros. Este é o motivo pelo qual o efeito Raman ressonante fornece-nos informação sobre estados eletrônicos excitados. Na situação inversa, onde a energia de excitação está bem abaixo do primeiro estado eletrônico excitado, isto é, no efeito Raman normal, todos os termos da soma terão pesos aproximadamente iguais, ou seja, o estado intermediário, agora chamado de um estado virtual, é uma superposição de todos os estados da molécula, menos o fundamental

que está eliminado da soma. No efeito Raman ordinário obtemos, então, informações do próprio estado eletrônico fundamental onde ocorre a transição vibracional.

Os mecanismos de absorção de fótons no infra-vermelho, espalhamento Raman normal e ressonante, são normalmente representados como na figura I.1, onde mostramos as curvas de energia potencial, ao longo de uma determinada coordenada normal, para o estado eletrônico fundamental e um primeiro estado eletrônico excitado, onde as setas representam as transições envolvidas. A transição Raman nesta figura é a fundamental Stokes do modo normal Q_f , isto é, $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$, onde v'' é o número quântico vibracional do estado eletrônico fundamental (o número quântico do estado excitado designaremos por v').

As teorias do efeito Raman ressonante geralmente partem da eq. (II.2) para poder reproduzir os perfis de excitação Raman e explicar porque alguns modos são preferencialmente intensificados. Como veremos na próxima seção, o próprio método de transformada pode ser derivado a partir da eq. (II.2). No entanto, na seção III também apresentaremos outro formalismo matemático, o formalismo do tempo, pelo qual o método de transformada é obtido com maior flexibilidade para refinamentos do modelo físico. Além da imediata vantagem numérica no cálculo de perfis, o formalismo do tempo abre uma nova visão sobre o processo de espalhamento da radiação. Na seção III.3 daremos ênfase sobre o significado dos estados intermediários, como vistos no formalismo do tempo. Concluiremos a

Figura I.1. Curvas de energia potencial e representação dos mecanismos de absorção infra-vermelho (a), espalhamento Raman pré-ressonante (b) e espalhamento Raman ressonante (c).

presente seção com os conceitos teóricos fundamentais para se passar da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac para as equações de Albrecht, que são o ponto de partida para a compreensão dos vários padrões de intensificação Raman ressonante.

Os estados moleculares presentes no numerador da eq. (II.2) são normalmente tratados dentro da aproximação adiabática de Born-Oppenheimer, na qual eles são descritos pelo produto de uma parte vibracional e uma parte eletrônica [12]. Assim, representaremos, por exemplo, $|e,m\rangle = |e\rangle|m\rangle$. As funções de onda eletrônicas são definidas para uma determinada posição dos núcleos, dependendo apenas parametricamente das coordenadas normais da molécula. As funções de onda vibracionais são geralmente as bem conhecidas funções do oscilador harmônico. Com a introdução desta aproximação, a eq. (II.2) torna-se:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) = \sum_{e,r} \frac{\langle n | (\mu_\rho)_{g\bullet} | r \rangle \langle r | (\mu_\sigma)_{\bullet g} | m \rangle}{(\omega_{er} - \omega_{gm}) - \omega_L - i\Gamma_{er}} \quad (\text{II.3}) ,$$

onde $(\mu_\rho)_{g\bullet} = \langle g | \mu_\rho | e \rangle$ são os momentos de transição.

Se os momentos de transição fossem independentes das coordenadas vibracionais, poderiam ser fatorados da integração nas coordenadas nucleares do numerador de (II.3). Uma maneira de se considerar essa dependência consiste em expandí-los em função das coordenadas normais Q_i :

$$(\mu_\rho)_{g\bullet} = (\mu_\rho)_{g\bullet}^{\circ} + \sum_{Q_f} (\mu_\rho)_{g\bullet}' Q_f + \dots \quad (\text{II.4}) ,$$

onde $(\mu_\rho)_{g\bullet}' = (\partial(\mu_\rho)_{g\bullet}/\partial Q_f)_0$. Focalizando apenas o numerador de (II.3), chamado de tensor de estado [13], a substituição de (II.4) resulta em:

$$\langle n | (\mu_\rho)_{g\bullet} | r \rangle \langle r | (\mu_\sigma)_{g\bullet} | m \rangle = (\mu_\rho)_{g\bullet}^{\circ} (\mu_\sigma)_{g\bullet}^{\circ} \langle n | r \rangle \langle r | m \rangle + \quad (\text{II.5})$$

$$+ (\mu_\rho)_{g\bullet}^{\circ} (\mu_\sigma)_{g\bullet}' \langle n | r \rangle \langle r | Q_f | m \rangle + (\mu_\rho)_{g\bullet}' (\mu_\sigma)_{g\bullet}^{\circ} \langle n | Q_f | r \rangle \langle r | m \rangle + \dots$$

onde, por simplicidade, consideramos só um estado $|e\rangle$ e um modo Q_f .

O primeiro termo do lado direito da equação acima, resultante do termo de ordem zero da expansão (II.4), será zero se as funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos fundamental e excitado forem ortogonais (ou se a transição eletrônica for proibida por dipolo elétrico nas direções ρ e σ). Para que isto não ocorra, temos duas possibilidades: as curvas potenciais nos dois estados eletrônicos em questão apresentam coordenadas normais de equilíbrio diferentes para pelo menos um modo normal, ou curvaturas diferentes para pelo menos um modo normal (que implica em frequência vibracional diferente). Obviamente, as duas coisas podem ocorrer simultaneamente, como costuma ocorrer no caso de moléculas pequenas, enquanto que em moléculas de tamanho médio ou grande é mais comum termos

deslocamentos significativos da coordenada normal de equilíbrio ao longo de um ou mais modos normais (figura I.1) e pequena variação nas frequências vibracionais nos dois estados eletrônicos. Um caso mais complexo, e felizmente mais raro, é representado pelo efeito Duschinsky, onde a composição das coordenadas normais nos dois estados eletrônicos é diferente.

Análoga à espectroscopia de absorção/emissão eletrônica, a intensificação Raman por esse termo é governada pelo mecanismo de Franck-Condon [14,15]. A extensão da progressão vibracional é dada pelo valor do deslocamento do mínimo da curva potencial do estado excitado em relação ao fundamental. No entanto, no perfil Raman a progressão vibracional se manifesta de maneira diferente de um espectro de absorção. Por exemplo, para uma transição Raman fundamental temos o módulo quadrado da soma de termos como $\langle 1|r\rangle\langle r|0\rangle$; na expressão para a absorção ocorrem os fatores $|\langle r|0\rangle|^2$ (ver a eq. III.5).

Se o modo Q_i em questão é um modo não-totalmente simétrico, não é possível o deslocamento das curvas potenciais mantendo a mesma simetria molecular em ambos estados eletrônicos. Portanto, o termo de ordem zero de (II.4) explicaria a intensificação de modos totalmente simétricos, mas não a de modos não-totalmente simétricos. Para estes, precisamos considerar os termos restantes da eq. (II.5). De fato, mesmo se as duas curvas potenciais são idênticas, e, então, as funções vibracionais $|n\rangle, |m\rangle$ e $|r\rangle$ ortogonais, ainda temos as possibilidades

$\langle 1|1\rangle\langle 1|Q_f|0\rangle$ e $\langle 1|Q_f|0\rangle\langle 0|0\rangle$ diferentes de zero, resultantes, respectivamente, do segundo e terceiro termo de (II.5). O perfil do modo não-totalmente simétrico apresentará dois máximos de intensidade: na região em que a frequência de excitação iguala a diferença de energia entre $|e\rangle|0\rangle$ e $|g\rangle|0\rangle$, a chamada ressonância 0-0, e também $|e\rangle|1\rangle$ e $|g\rangle|0\rangle$, a ressonância 0-1 (ou seja, no denominador de (II.3) ocorre $\omega_L = \omega_{eo} - \omega_{go}$ ou $\omega_L = \omega_{e1} - \omega_{go}$) [13]. Notar que no espectro de absorção a transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ é muito mais intensa devido ao termo $|\langle r|0\rangle|^2 = |\langle 0|0\rangle|^2$ ainda de ordem zero e, portanto, muito mais significativo que o termo resultante da expansão do momento de transição na expressão para a absorção (eq. III.5).

Embora com esse desenvolvimento já conseguimos uma razoável compreensão dos padrões dos perfis Raman ressonante, falta um significado teórico mais preciso para os termos $(\mu_\rho)_{ge}'$. A teoria de Albrecht [16,17], que utilizaremos no decorrer de todo este trabalho, parte da chamada expansão de Herzberg-Teller da função de onda eletrônica. Através de teoria de perturbação, a dependência do Hamiltoniano eletrônico com a coordenada normal Q_f resulta numa mistura do estado $|e\rangle$ com outros estados excitados $|s\rangle$:

$$|e\rangle = |e^0\rangle + \sum_{s \neq e} \sum_f \frac{(h_f)_{es} \cdot Q_f}{\Delta\omega_{es}} |s^0\rangle \quad (\text{II.6}) ,$$

onde os coeficientes de mistura são os elementos matriciais do

operador de acoplamento vibrônico $(h_f)_{es} = (e^0 | (\partial H / \partial Q_f)_0 | s^0)$; $|s^0\rangle$ são outros estado excitados e o símbolo 0 significa "na configuração nuclear de equilíbrio" ($Q_f=0$); $\Delta\omega_{es}$ é a diferença de energia entre os estados eletrônicos. A forma dos coeficientes $(h_f)_{es}$ mostra que só serão acoplados os estados $|e\rangle$ e $|s\rangle$ cujo produto direto das espécies de simetria contenha a espécie do modo normal Q_f . Evidentemente, modos totalmente simétricos só acoplam estados da mesma simetria.

A substituição de (II.6) em (II.3) resulta [15,17]:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) = A + B$$

$$A = \sum_{e \neq g} \sum_r \frac{(\mu_\rho)_{ge}^0 (\mu_\sigma)_{eg}^0 \langle n|r \rangle \langle r|m \rangle}{(\omega_{er} - \omega_{gm}) - \omega_L - i\Gamma_{er}} \quad (II.7a)$$

$$B = \sum_{e \neq g} \sum_r \sum_{s \neq e} \sum_f (\mu_\rho)_{gs}^0 (\mu_\sigma)_{eg}^0 \frac{(h_f)_{se}}{\Delta\omega_{se}} \cdot \frac{\langle n|Q_f|r \rangle \langle r|m \rangle}{(\omega_{er} - \omega_{gm}) - \omega_L - i\Gamma_{er}} +$$

$$+ (\mu_\rho)_{ge}^0 (\mu_\sigma)_{sg}^0 \frac{(h_f)_{es}}{\Delta\omega_{es}} \cdot \frac{\langle n|r \rangle \langle r|Q_f|m \rangle}{(\omega_{er} - \omega_{gm}) - \omega_L - i\Gamma_{er}} \quad (II.7b).$$

Há uma expansão análoga à (II.6) para o estado fundamental, mas que foi omitida porque supomos que a diferença de energia entre $|g\rangle$ e $|s\rangle$ ($\Delta\omega_{gs}$) é muito maior que $\Delta\omega_{es}$, tornando negligenciável o chamado termo C de Albrecht. A presença de

$(h_f)_{00}/\Delta\omega_{00}$ esclarece porque o termo B tem uma contribuição menor que o termo A. Menor ainda seria o termo D, onde ocorreriam os fatores de Franck-Condon $\langle n|Q_f|r\rangle\langle r|Q_f|m\rangle$ e os acoplamentos $(h_f)_{00}(h_f)_{00}/\Delta\omega_{00}\Delta\omega_{00}$, dando origem à intensificação de bandas de combinação e harmônicas.

Comparando-se os numeradores das equações (II.7) e (II.5), temos agora um fundamento teórico para a derivada do momento de transição, desde que igualemos $(\mu_\rho)_{g0}' = \sum_{n,f} (\mu_\rho)_{g0}^0 (h_f)_{00}/\Delta\omega_{00}$. Portanto, para a intensificação pelo termo B, é preciso um segundo estado excitado com simetria adequada e com a transição permitida por dipolo elétrico devido à presença de $(\mu_\rho)_{g0}^0$. Por isso que é comumente dito que o acoplamento vibrônico pelo modo Q_f "rouba" intensidade de um segundo estado excitado para a intensificação ressonante.

Deve ficar claro que os termos A e B não se excluem mutuamente, nem devem ser pensados como associados inevitavelmente à intensificação de modos totalmente e não-totalmente simétricos, respectivamente. Pois um modo totalmente simétrico pode acoplar estados eletrônicos da mesma simetria, e ter uma contribuição do termo B. Por outro lado, se a simetria da molécula é alterada no estado excitado em relação ao fundamental, há um deslocamento relativo das curvas potenciais para um modo não-totalmente simétrico, e pode haver a intensificação pelo termo A de Albrecht. Então, a associação geralmente feita deve ser vista como uma generalização, mas mantendo em mente as suposições

subjacentes.

A teoria de Albrecht foi relativamente detalhada porque encontraremos modelos idênticos na linguagem do método de transformada. As dificuldades computacionais no uso prático dessas equações aparecem em dois momentos: no cálculo das funções de onda e na soma sobre os estados moleculares. Ambas dificuldades se agravam quando o sistema possui vários modos normais, justamente a situação mais interessante, uma vez que pela espectroscopia de absorção ou emissão eletrônica, as informações sobre os estados excitados são em geral inacessíveis, pois devido ao congestionamento da estrutura vibrônica, acabamos com uma banda larga e sem estrutura. Neste caso, onde há um número muito grande de estados moleculares que precisam ser considerados, adequadamente chamado de problema de muitos modos (multimode problem), notamos a vantagem da espectroscopia Raman, pois, em vez de uma única curva (a banda de absorção/emissão da espectroscopia eletrônica), temos os dados de várias curvas, isto é, os vários perfis de excitação.

Justamente no cerne dessa questão situa-se a praticidade do método de transformada. Toda a informação dos muitos modos está implícita no formato de linha da banda de absorção, que é um dado de entrada do método e, portanto, é analiticamente incluída no cálculo do perfil. Depois desta apresentação dos fundamentos teóricos do efeito Raman ressonante, podemos passar ao método de transformada nas próximas seções.

III. FUNDAMENTOS FÍSICOS E MATEMÁTICOS DO MÉTODO DE TRANSFORMADA.

A base do método de transformada encontra-se discutida na literatura desde a década de sessenta por Hizhnyakov e Tehver [18], mas apenas ao final da década de setenta foi como que redescoberto por Tonks e Page [19,20]. Os fundamentos físicos e matemáticos são muito gerais, residindo nas chamadas equações de Kramers-Krönig, apresentadas na seção III.1. Existem na literatura, no entanto, dois formalismos distintos que desenvolvem as expressões do método. Na seção III.2 mostramos, resumidamente, a dedução do método para um modelo físico simples, diretamente a partir da equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac. Na seção III.3, apresentamos o formalismo do tempo para o espalhamento Raman, o qual gera as mesmas equações, mas com maiores possibilidades teóricas, principalmente para a inclusão de efeitos de temperatura.

III.1. CAUSALIDADE E AS EQUAÇÕES DE KRAMERS-KRÖNIG.

O fundamento do método de transformada remonta à chamada condição de causalidade, ou seja, uma relação causa/efeito entre um sinal de entrada e a resposta do sistema. Se o processo é dependente de uma variável qualquer, por exemplo, uma frequência ω , e sendo $\phi(\omega)$ uma função relacionando a entrada, $e(\omega)$, e a

saída, $r(\omega)$, do sistema, podemos representá-lo como:

$$r(\omega) = \phi(\omega) \cdot e(\omega) \quad (\text{III.1}) \quad .$$

Por exemplo, o momento de dipolo induzido numa molécula, $\mu_i(\omega)$, devido a um campo elétrico, $E(\omega)$, é relacionado pelo tensor de polarizabilidade, $\alpha(\omega)$, por:

$$\mu_i(\omega) = \alpha(\omega) \cdot E(\omega) \quad (\text{III.2}) \quad .$$

A variável e as funções envolvidas em (III.1) são genéricas, podendo ser inclusive complexas.

A relação causal no processo pode ser incluída na função $\phi(\omega)$. Pensando-se o evento em função do tempo, significa que $\tilde{x}(t)$ se anula em tempo anterior à ocorrência do sinal de entrada, isto é, não se observa um efeito antes de sua causa. Tomando-se o instante inicial como $t=0$, a relação entre $\phi(\omega)$ e $\tilde{x}(t)$, ou seja, uma transformada de Fourier, será:

$$\phi(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \tilde{x}(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{III.3}) \quad ,$$

uma vez que a integração em tempo negativo se anula, pois a função $\tilde{x}(t) = 0$ para $t < 0$. Quando $t \rightarrow \infty$, $\tilde{x}(t) \rightarrow 0$, pois após um período muito longo do sinal de entrada não se espera mais observar seu efeito. Além disso, $\tilde{x}(t)$ deve ser limitada, pois, dado um sinal finito, não observaremos uma resposta infinita do sistema. A partir dessas suposições fisicamente evidentes sobre $\tilde{x}(t)$, pode-se mostrar que $\phi(\omega)$ será uma função analítica [21].

A consequência matemática acima resulta numa importante

relação para a expressão $\frac{\phi(\omega)}{\omega - x}$, onde x é um ponto genérico do eixo real do plano complexo ω . Seja a curva C no plano complexo ω ($\omega = \omega' + i\omega''$), evitando o ponto x como na figura abaixo:

onde, $\delta \rightarrow 0$ e $R \rightarrow \infty$. Para toda a região sobre e dentro da curva, a expressão $\frac{\phi(\omega)}{\omega - x}$ é analítica, porque a função $\phi(\omega)$ é analítica e o ponto x foi evitado na curva. Portanto, é válido o teorema de Cauchy [22]:

$$\oint_C \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega = 0$$

A integração sobre o semi-círculo no infinito anula-se, restando a integração sobre o eixo real e sobre o pequeno semi-círculo S_δ :

$$\int_{-R}^{x-\delta} \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega + \int_{x+\delta}^{+R} \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega + \int_{s_\delta} \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega = 0 .$$

Os dois primeiros termos definem o chamado valor principal da integral quando $\delta \rightarrow 0$, e, lembrando que $R \rightarrow \infty$:

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega = - \int_{s_\delta} \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega .$$

A integral do lado direito da equação acima é obtida pelo método dos resíduos [22], resultando:

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi(\omega)}{\omega - x} d\omega = i \pi \phi(x) .$$

Lembrando que a função $\phi(\omega)$ é complexa, isto é, $\phi(\omega) = \phi_R(\omega) + i \phi_I(\omega)$, quando igualamos as partes real e imaginária de ambos lados desta equação obtemos:

$$\phi_R(x) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi_I(\omega)}{\omega - x} d\omega \quad (\text{III.4.b}) ,$$

$$\phi_I(x) = - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi_R(\omega)}{\omega - x} d\omega \quad (\text{III.4.b}) .$$

As expressões acima são conhecidas como equações de Kramers-Krönig [21]. Funções que satisfaçam essas relações são chamadas de um par de transformadas de Hilbert.

A intuição física de uma relação causal, então, gerou as equações de Kramers-Krönig, as quais relacionam as partes real e

imaginária de uma função complexa. Estas foram obtidas a partir de um caso totalmente genérico, e muitas aplicações diferentes são possíveis. Por exemplo, dada a parte imaginária do índice de refração complexo, relacionada à absorção, podemos calcular a sua dependência com o comprimento de onda, ou seja, a dispersão do índice de refração, dada pela sua parte real [23]. A relação entre um espectro de reflexão e um espectro de absorção também é obtida pelo uso das equações de Kramers-Krönig [54]. Descrevemos, a seguir, como essas equações são a própria essência do cálculo de perfis Raman ressonante pelo método de transformada.

III.2. EQUAÇÕES DE KRAMERS-KRÖNIG E O MÉTODO DE TRANSFORMADA.

O método de transformada relaciona as expressões para a intensidade Raman e de absorção, ou seja, a intensidade Raman é escrita em função da intensidade de absorção. Como para o espalhamento Raman, através de teoria de perturbação de segunda ordem, a intensidade de absorção, $I_A(\omega_L)$, é dada por [9]:

$$I_A(\omega_L) = \omega_L \sum_{e,r} \frac{|\langle g,m|\mu|e,r\rangle|^2 \Gamma_{er}}{(\omega_{er} - \omega_{gm} - \omega_L)^2 + \Gamma_{er}^2} \quad (\text{III.5}) ,$$

onde todos os símbolos possuem o mesmo significado como na equação (II.2) .

Ignorando os momentos de transição nos numeradores de (II.2) e (III.5), e observando apenas os denominadores de energia, vemos que a intensidade de absorção é dada pela parte imaginária do tensor de polarizabilidade. Assim, podemos dizer que a intensidade Raman é proporcional ao módulo quadrado do tensor de polarizabilidade, enquanto que a intensidade de absorção é proporcional à parte imaginária deste. De fato, esse é o conhecido teorema óptico, deduzido também de argumentos muito gerais, como simples princípio de conservação de energia [23] .

Portanto, podemos perceber o papel fundamental das equações de Kramers-Kronig no método de transformada: dado o espectro de absorção, relacionado à parte imaginária de $\alpha(\omega_L)$,

através das equações de Kramers-Krönig obtemos a sua parte real e a seguir calculamos o perfil Raman pelo seu módulo quadrado. Mas, para obter as equações finais do método de transformada, é preciso estabelecer a relação entre (II.2) e (III.5). Mostraremos, resumidamente, uma maneira de se conseguir essa relação, partindo diretamente da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac. Na seção III.3 apresentaremos o eficiente formalismo do tempo, pelo qual o método de transformada também pode ser derivado.

Assumiremos um modelo físico simples, que engloba uma série de aproximações, coletivamente denominadas de suposições padrões [24]. As suposições padrões são:

- a) aproximação adiabática de Born-Oppenheimer,
- b) aproximação do oscilador harmônico para as funções de onda vibracionais,
- c) considera-se um só estado eletrônico excitado importante à ressonância, isto é, outros estados podem existir, mas não contribuem significativamente à intensificação ressonante,
- d) o termo de amortecimento, Γ_{or} , é igual para todos os níveis vibracionais do estado eletrônico excitado, i. e., somente Γ ,
- e) o momento de transição é independente das coordenadas nucleares, ou seja, a aproximação de Condon, e
- f) é permitido apenas o chamado acoplamento vibrônico linear (linear electron-phonon coupling), ou acoplamento tipo Condon, para a curva de energia potencial do estado eletrônico excitado. Isto

significa que a única diferença entre as curvas potenciais dos estados excitado e fundamental é um desvio da coordenada de equilíbrio. Isto constitui o chamado mecanismo de Franck-Condon, que corresponde ao termo A de Albrecht, para a intensificação ressonante. A figura I.1 seria uma representação adequada das curvas potenciais dos estados envolvidos dentro deste modelo.

Considerando uma banda Raman fundamental de um modo totalmente simétrico, onde só um elemento diagonal do tensor de polarizabilidade é diferente de zero (α_{pp} simplesmente escrito como α), e com as suposições padrão inseridas na equação para a intensidade Raman (II.2) e de absorção (III.5), obtém-se:

$$I_R(\omega_L) = |\mu_{ge}^0|^4 |A_{n,m}(\omega_L)|^2 \quad (\text{III.6}) ,$$

$$I_A(\omega_L) = |\mu_{ge}^0|^2 \text{Im} [A_{m,m}(\omega_L)] \quad (\text{III.7}) ,$$

onde μ_{ge}^0 é o momento de transição eletrônico suposto independente das coordenadas nucleares (aproximação de Condon). A função $A_{n,m}(\omega_L)$ é :

$$A_{n,m}(\omega_L) = \sum_r \frac{\langle n|r \rangle \langle r|m \rangle}{\omega_{er,gm} - \omega_L - i\Gamma} \quad (\text{III.8}) ,$$

onde $\omega_{er,gm}$ é a diferença de energia entre os estados intermediários e o inicial.

No espalhamento Rayleigh $n = m$, e uma simples relação de Kramers-Kronig permite calcular a (III.6) conhecendo-se a parte

imaginária dada em (III.7). A função complexa $A_{m,m}(\omega_L)$ deve ser identificada à própria função $\phi(\omega)$ das equações (III.4) (notar que a polarizabilidade foi citada como exemplo na equação III.2). No espalhamento Raman, no entanto, $n \neq m$ e precisamos de uma relação entre $A_{m,m}(\omega_L)$ e $A_{n,m}(\omega_L)$. Portanto o ponto central da dedução do método de transformada, neste formalismo, é usar as conhecidas relações de recorrência para integrais de recobrimento de auto-funções do oscilador harmônico [25]. Especificamente, usamos a seguinte relação entre os produtos desses fatores de Franck-Condon [26]:

$$\begin{aligned} \langle m_f + k_f | r_f \rangle \langle r_f | m_f \rangle &= (m_f + k_f)^{-1/2} \{ m_f^{1/2} \langle m_f + k_f - 1 | r_f - 1 \rangle \langle r_f - 1 | m_f - 1 \rangle + \\ &+ \xi_f [\langle m_f + k_f - 1 | r_f \rangle \langle r_f | m_f \rangle - \langle m_f + k_f - 1 | r_f - 1 \rangle \langle r_f - 1 | m_f \rangle] \} \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

onde o índice f representa o modo vibracional envolvido na transição Raman, ou seja, a transição fundamental: $|0, 0 \dots 0_f \dots\rangle \rightarrow |0, 0 \dots 1_f \dots\rangle$; ξ_f é o parâmetro de acoplamento vibrônico linear ou a magnitude de acoplamento do tipo Condon, isto é, ξ_f quantifica o deslocamento da curva potencial do estado excitado em relação ao fundamental na direção do modo normal f (ξ_f é adimensional, e a sua relação com deslocamentos em unidades de distância será discutida nas seções VIII e IX).

Na equação (III.9), se $k_f = 0$ temos o espalhamento Rayleigh e, se $m_f = 0$ e $k_f = 1$, temos a transição Raman

fundamental. Neste caso:

$$\langle 1_f | r_f \rangle \langle r_f | 0_f \rangle = \xi_f [\langle 0_f | r_f \rangle \langle r_f | 0_f \rangle - \langle 0_f | r_f - 1 \rangle \langle r_f - 1 | 0_f \rangle] \quad (\text{III.10}).$$

A equação acima resulta na desejada relação entre $A_{m,m}(\omega_L)$ e $A_{n,m}(\omega_L)$:

$$A_{1,0}(\omega_L) = \xi_f [A_{0,0}(\omega_L) - A_{0,0}(\omega_L - \omega_f)] \quad (\text{III.11}).$$

$A_{0,0}(\omega_L)$ difere de $A_{0,0}(\omega_L - \omega_f)$ em que este tem um quanta vibracional a menos do modo f no estado eletrônico excitado, devido ao termo com $r_f - 1$ na equação (III.10).

A função $A_{1,0}(\omega_L)$ é o próprio tensor de polarizabilidade para a banda fundamental do modo f , o qual satisfaz as condições para a validade das equações de Kramers-Kronig (eqs. III.4). Na notação comum do método de transformada, as funções $A_{0,0}(\omega_L)$ são escritas como $\phi(\omega_L)$. Usando essa notação, inserindo (III.11) em (III.6) e ignorando fatores simplesmente multiplicativos, temos que a intensidade de uma banda Raman fundamental do modo totalmente simétrico f pelo método de transformada nas suposições padrões é simplesmente [24,26]:

$$I_R(\omega_L) = (\xi_f)^2 | \phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f) |^2 \quad (\text{III.12}) ,$$

onde a função complexa $\phi(\omega_L)$ tem a parte imaginária proporcional ao perfil da linha do espectro de absorção, e a parte real é calculada por uma transformada de Hilbert da parte imaginária:

$$\phi(\omega_L) = \frac{1}{\pi} \text{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_A(\omega)}{\omega(\omega - \omega_L)} d\omega + i \frac{I_A(\omega_L)}{\omega_L} \quad (\text{III.13}).$$

Assim, dado o espectro de absorção, isto é, a parte imaginária de $\phi(\omega_L)$, pela relação de Kramers-Kronig calcula-se a parte real desta. A equação mostra como um simples deslocamento da função $\phi(\omega_L)$, pela frequência do modo em questão, permite calcular o perfil Raman, onde o parâmetro ξ_f , neste modelo, funciona apenas como um parâmetro de escala. A introdução de refinamentos no modelo e maiores detalhes do cálculo são descritos nas seções IV e V, respectivamente.

III.3. O FORMALISMO DO TEMPO DO EFEITO RAMAN RESSONANTE.

O formalismo do tempo foi usado desde os primeiros trabalhos do método de transformada [18,19], pois mostra-se mais poderoso para a inclusão de refinamentos no modelo físico. A interpretação física correspondente ao formalismo matemático abre uma visão dinâmica para o processo de espalhamento, uma vez que as expressões em função da frequência são colocadas em termos da variável tempo. Nesta seção, em vez de centrarmos a atenção na dedução do método de transformada propriamente dito, focalizaremos os aspectos interpretativos dados por essa visão temporal do efeito Raman.

O desenvolvimento matemático parte da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac, a qual, por simplicidade, supomos na aproximação adiabática de Born-Oppenheimer (eq. II.3) e, adicionalmente, consideramos um único estado eletrônico no somatório. Reescrevemos a eq. (II.3) para um elemento diagonal do tensor de polarizabilidade como:

$$\alpha = \sum_r \frac{\langle \chi_n | \mu | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \mu | \chi_m \rangle}{\omega_r - \omega_m - \omega_L - i\Gamma_r} \quad (\text{III.14}) ,$$

onde ignoramos os índices de coordenadas; os $|\chi_i\rangle$ são as funções de onda vibracionais; simplificamos a notação omitindo a indicação dos estados eletrônicos; assim, o momento de transição, na aproximação de Condon, é $\mu = \mu_{ge}^0$. Denominando $|\varphi_m\rangle = \mu \cdot |\chi_m\rangle$ e

$|\varphi_n\rangle = \mu.|\varphi_n\rangle$, e considerando o fator de amortecimento igual para todos os níveis vibracionais do estado excitado, obtemos:

$$\alpha = \sum_r \frac{\langle \varphi_n | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \varphi_m \rangle}{\omega_r - \omega' - i\Gamma} \quad (\text{III.15}) ,$$

onde $\omega' = \omega_m + \omega_L$.

O denominador de energia é substituído pela identidade:

$$(\omega_r - \omega' - i\Gamma)^{-1} \equiv i \int_0^\infty \exp \{ -it(\omega_r - \omega' - i\Gamma) \} dt ,$$

resultando:

$$\begin{aligned} \alpha &= i \int_0^\infty \sum_r \langle \varphi_n | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \varphi_m \rangle \exp \{ i(\omega' - \omega_r + i\Gamma)t \} dt \\ &= i \int_0^\infty \sum_r \langle \varphi_n | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \exp(-i\omega_r t) | \varphi_m \rangle \exp \{ (i\omega' - \Gamma)t \} dt . \end{aligned}$$

Substituindo a igualdade $\langle \chi_r | \exp(-i\omega_r t) = \langle \chi_r | \exp(-iH_\bullet t)$ onde $H_\bullet$ é o Hamiltoniano do estado eletrônico excitado, obtém-se:

$$\alpha = i \int_0^\infty \sum_r \langle \varphi_n | \chi_r \rangle \langle \chi_r | \varphi_m(t) \rangle \exp \{ (i\omega' - \Gamma)t \} dt$$

com a notação

$$|\varphi(t)\rangle \equiv \exp(-iH_\bullet t) |\varphi_m\rangle \quad (\text{III.16}) .$$

A soma sobre os estados vibracionais pode ser eliminada pela relação de fechamento:

$$\sum_r |\chi_r\rangle \langle \chi_r| = 1 .$$

Finalmente, chegamos na equação para o tensor de polarizabilidade no formalismo do tempo [27,28,29]:

$$\alpha = i \int_0^{\infty} \langle \varphi_n | \varphi(t) \rangle \exp\{i\omega' - \Gamma)t\} dt \quad (\text{III.17}).$$

O termo $\langle \varphi_n | \varphi(t) \rangle$ no integrando da equação acima é chamado de função de correlação Raman. De acordo com ele, há a transferência do pacote de onda inicial ($|\chi_m\rangle$) para a superfície potencial do estado eletrônico excitado (notar que $|\chi_m\rangle$ não é uma auto-função de H_0), na qual evolui no tempo pela definição de $|\varphi(t)\rangle$ (eq. III.16). Para cada instante do tempo é calculada a integral de recobrimento com a função de onda vibracional final. O perfil Raman é o módulo quadrado da semi-transformada de Fourier desta.

Comparando-se com a equação prévia de Kramers-Heisenberg-Dirac na forma da equação (III.15), notamos a vantagem computacional do formalismo do tempo, uma vez que agora não é necessário o conhecimento dos muitos estados intermediários de (III.15). Adicionalmente, o fator exponencial limita o intervalo de tempo significativo a ser considerado, ou seja, se a exponencial diminuir rapidamente, o pacote de onda propaga-se apenas sobre uma pequena região da superfície do estado excitado. Uma dinâmica de tempo curto ocorrerá quando o fator Γ é elevado, isto é, um tempo de vida curto para o estado excitado, ou se o laser não está sintonizado numa transição eletrônica, ou seja, no

efeito Raman normal . Por outro lado, no efeito Raman ressonante, o tempo é suficiente para que o pacote de onda visite grande parte da superfície do estado eletrônico excitado [28,29].

A equação (III.17) também pode ser escrita como [30]:

$$\alpha = \langle \varphi_n | \int_0^{\infty} \exp(i\omega' - \Gamma)t |\varphi(t)\rangle dt \quad (\text{III.18}) .$$

Aqui, toda a dinâmica do pacote de onda é primeiro integrada para depois calcularmos a integral de recobrimento com o estado final.

A função de onda Raman é definida como:

$$|R(\omega_L)\rangle = \int_0^{\infty} \exp(i\omega' - \Gamma)t |\varphi(t)\rangle dt \quad (\text{III.19}).$$

e corresponde ao chamado "estado virtual" do espalhamento Raman (então, $\alpha = \langle \varphi_n | R(\omega_L) \rangle$). Em outras palavras, a função de onda Raman é a soma no tempo da evolução do pacote de onda inicial, onde o fator exponencial atua como um "filtro", selecionando um intervalo de tempo. Se a frequência do laser é sintonizada para um determinado nível excitado, observa-se que a função de onda Raman torna-se praticamente igual ao estado ressonante. Em contrapartida, no efeito Raman normal, $|R(\omega_L)\rangle$ tende à própria função de onda vibracional inicial. Os mesmos efeitos sobre o "estado virtual" podem ser obtidos se o fator de amortecimento presente no termo exponencial é, respectivamente, diminuído ou aumentado [28].

Portanto, as vantagens do formalismo do tempo residem em dois aspectos. Em primeiro lugar, há uma vantagem computacional, pois o perfil Raman é obtido por técnicas bem estabelecidas de cálculo de transformada de Fourier, eliminando as dificuldades de obtenção e soma dos inúmeros estados intermediários da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac. Além disso, a nova visão dada pelo formalismo relaciona processos de dinâmica molecular com as consequências experimentais em um espectro ou perfil Raman ressonante.

A expressão para a intensidade de absorção (eq. III.5), também pode ser colocada numa forma semelhante à eq. (III.17), sendo possível uma relação entre ambas, ou seja, o próprio método de transformada. Os trabalhos que usam o formalismo do tempo para a dedução do método de transformada estão concentrados principalmente na vantagem computacional do formalismo e os vários refinamentos que podem ser incluídos na teoria. Para efeito do método de transformada, a principal vantagem é que o formalismo do tempo permite a inclusão exata de efeitos de temperatura. De fato, o maior desenvolvimento do método de transformada encontra-se em trabalhos como os de Tonks e Page (por exemplo, as referências 20 e 31), onde, mais especificamente, usa-se o formalismo de correlatores de tempo. Estas são algumas fontes para as discussões e generalizações do método de transformada que serão apresentadas em seções subsequentes do presente trabalho.

Evidentemente, nos modelos físicos mais simples, em que

a dedução do método de transformada pode ser feita diretamente como na seção (III.2) ou pelo formalismo do tempo, as equações obtidas são idênticas. Assim, na presente seção não mostraremos a dedução relativamente longa da mesma equação (III.12) por este formalismo. Em vez disso, apresentaremos na próxima seção as possibilidades desenvolvidas durante mais de uma década, assim como as aplicações experimentais do método de transformada existentes na literatura.

IV. OS MODELOS FISICOS PARA O METODO DE TRANSFORMADA.

IV.1. O METODO DE TRANSFORMADA PARA TRANSIÇÕES RAMAN FUNDAMENTAIS.

Pela seção anterior, tomamos conhecimento do modelo mais simples para o método de transformada, segundo o qual a intensidade e o formato de linha do perfil Raman é dado pelo mecanismo de Franck-Condon. Notamos também que o método de transformada deve ser visto mais como um algoritmo prático para o cálculo de perfis do que propriamente uma nova teoria, uma vez que a interpretação se baseia em teorias bem conhecidas como a teoria de Albrecht. Assim, a equação (III.12) do método de transformada nas suposições padrões corresponde ao termo A da teoria de Albrecht. Reescrevemos aqui a expressão para o perfil de uma banda Raman fundamental de um modo totalmente simétrico com uma notação comumente empregada, onde introduz-se os chamados operadores de desvio [20]:

$$I_R(\omega_L) = (\xi_f)^2 | \hat{\Delta}(\omega_f) \phi(\omega_L) |^2 \quad (IV.1) ,$$

onde,

$$\hat{\Delta}(\omega_f) \phi(\omega_L) \equiv [1 - \hat{\sigma}(\omega_f)] \phi(\omega_L) = \phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f) \quad (IV.2)$$

e lembrando que

$$\phi(\omega_L) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_A(\omega)}{\omega(\omega - \omega_L)} d\omega + i \frac{I_A(\omega_L)}{\omega_L} \quad (IV.3)$$

Embora várias suposições estejam implícitas na equação acima, muitos perfis experimentais são bem reproduzidos com ela, pois as aproximações são, de fato, fisicamente razoáveis. Por exemplo, três perfis de bandas fundamentais de modos totalmente simétricos de β -caroteno em solução de pentano foram satisfatoriamente reproduzidos com a expressão acima [32] (na seção V mostramos essas figuras).

Nas suposições padrões, a frequência vibracional é a mesma nos estados eletrônicos excitado e fundamental. Se esta suposição for eliminada, ainda mantemos a forma da equação (IV.1), apenas usando o valor da frequência no estado excitado em vez daquela no estado fundamental (distinguiremos, respectivamente, por $\omega_{e,f}$ e $\omega_{g,f}$). Caso $\omega_{e,f}$ não for conhecida a priori, torna-se outro parâmetro ajustável, ou seja, a frequência vibracional no estado excitado pode ser obtida pelo cálculo teórico do perfil. Introduzindo-se, então, $\omega_{e,f}$, a eq. (IV.1) é alterada simplesmente para [31,33]:

$$\begin{aligned} I_R(\omega_L) &= (\xi_f^{RR})^2 \left| \hat{\Delta}(\omega_{e,f}) \phi(\omega_L) \right|^2 \\ &= (\xi_f^{RR})^2 \left| \phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_{e,f}) \right|^2 \end{aligned} \quad (IV.4) ,$$

onde há uma renormalização do fator de acoplamento tipo Condon ou acoplamento vibrônico linear:

$$\zeta_f^{RR} = \zeta_f \cdot \frac{2 (\omega_{g,f})^2}{\omega_{e,f} (\omega_{e,f} + \omega_{g,f})} \quad (\text{IV.5})$$

Os perfis da molécula de azuleno, na região da banda de absorção no visível ($S_0(A_1) \rightarrow S_1(B_1)$), exemplificam quase todos os refinamentos que apresentaremos nesta seção. Por exemplo, enquanto que o modo totalmente simétrico em 900 cm^{-1} pode ser reproduzido por (IV.1), para o modo em 1260 cm^{-1} deve-se utilizar o valor da frequência no estado excitado, 1193 cm^{-1} [42], previamente conhecida por dados de espectroscopia de absorção e emissão em baixas temperaturas. Na próxima seção também usaremos o azuleno para verificar a validade dos programas de computador desenvolvidos para este trabalho.

Uma maior alteração no modelo consiste em introduzir termos de acoplamento não-Condon, ou seja, considerar a dependência do momento de transição com as coordenadas nucleares de acordo com a expansão (II.4). O método de transformada pode levar em conta o acoplamento não-Condon linear, isto é, o termo de primeira ordem da expansão para um modo f , dado pelo parâmetro $m_f = (\partial(\mu)_{g_e} / \partial Q_f)_0 / (\mu)_{g_e}^0$, onde estamos ignorando os índices de coordenadas ρ e σ [41]. Primeiramente, tal proposta não incluía o desvio de frequência como existente em (IV.2) [24,34], mas atualmente podemos considerar simultaneamente o desvio de

frequência e acoplamento não-Condon linear, de acordo com a expressão [35]:

$$I_R(\omega_L) = \left| -\xi_f^{RR} [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_{e,f})] + \right. \\ \left. + m_f^{RR} [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L - \omega_{e,f})] \right|^2 \quad (IV.6)$$

onde, semelhante a (IV.3), há uma renormalização de m_f :

$$m_f^{RR} = m_f \cdot \frac{2 \omega_{g,f}}{\omega_{e,f} + \omega_{g,f}} \quad (IV.7)$$

Contrário à equação nas suposições padrões (IV.1), agora o fator de acoplamento tipo Condon, ξ_f , não é mais um mero fator de escala ajustado pelas intensidades relativas de perfis de vários modos. Na verdade, o formato do perfil é determinado pela proporção de acoplamento não-Condon para acoplamento tipo Condon, tanto que, em vários trabalhos, é introduzido somente um parâmetro $C_f = m_f/\xi_f$ [24,36].

O acoplamento não-Condon corresponde ao termo B da teoria de Albrecht, discutida em detalhes na seção II. No limite em que não há desvio de frequência, isto é, $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f$, e, então, não há a renormalização de ξ_f e m_f como em (IV.5) e (IV.7), a equação (IV.6) pode ser deduzida tanto pelo formalismo do tempo [34,55], como pelo procedimento da seção II.2, onde utiliza-se fórmulas de recorrência para as integrais de recobrimento [24]. O desvio de frequência é um refinamento que encontra-se na

literatura quando é empregado o formalismo do tempo [35]. Com essa elaboração, elimina-se a suposição que só há o acoplamento vibrônico linear, isto é, o deslocamento da curva de energia potencial do estado eletrônico excitado, em relação ao fundamental, na direção da coordenada normal. Assim, introduziu-se o acoplamento vibrônico quadrático, pelo qual pode ocorrer, além do citado desvio da frequência vibracional, também a chamada rotação Duschinsky (pelo efeito Duschinsky, que veremos possível de ser incorporado ao método de transformada, temos uma nova descrição dos modos normais no estado excitado).

O termo de acoplamento não-Condon é responsável pelo correto ajuste de perfis calculados pelo método de transformada para vários sistemas. Em citrocromo-c [36], os perfis dos modos em 1362 cm^{-1} e 690 cm^{-1} apresentam seu máximo deslocado para maior energia em relação a banda de absorção Soret centrada em 416 nm. A inclusão do termo não-Condon levou o perfil calculado à excelente concordância com o experimental. Recentemente, o método de transformada foi empregado em perfis do complexo hexametilbenzeno:tetracianoetileno (HMB:TCNE), sendo indispensável considerar o acoplamento não-Condon [37].

Nos perfis de pireno [38], em ressonância com a transição centrada em 240 nm (B_{1u}), observou-se uma contribuição não-Condon crescente com o aumento da frequência vibracional dos modos. Lembramos que as interações vibrônicas não-adiabáticas são proporcionais à razão da energia do quanta vibracional pela

diferença de energia dos estados excitados acoplados no acoplamento tipo Herzberg-Teller , $\hbar\omega_f/\Delta E_{e,s}$ [39,4]. Isto foi embutido no fator de acoplamento não-Condon por Stallaard, et. al. [36]. Assim, o cálculo pelo método de transformada para o pireno revelou a presença de interações vibrônicas não-adiabáticas.

O modelo por fim mais elaborado para os perfis de bandas fundamentais inclui simultaneamente o acoplamento vibrônico linear (ξ_f) e quadrático ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$ e rotação Duschinsky) e o acoplamento não-Condon linear (m_f). O efeito Duschinsky é incorporado através da matriz de rotação Duschinsky, pela qual modos normais da mesma simetria do estado eletrônico fundamental ($Q_{g,f}$) são misturados no estado excitado ($Q_{e,f}$) :

$$\begin{bmatrix} Q_{e,1} \\ Q_{e,2} \\ \vdots \\ Q_{e,j} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & \dots & R_{1j} \\ R_{21} & R_{22} & \dots & \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \\ R_{j1} & & & R_{jj} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} Q_{g,1} \\ Q_{g,2} \\ \vdots \\ Q_{g,j} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

Em suma, no estado eletrônico excitado a descrição dos modos normais é diferente do estado fundamental.

Os elementos $R_{ff'}$ são os novos parâmetros que, descrevendo a mistura de modos*, são incorporados ao método de transformada [40,41] :

$$I_R(\omega_L) = \left| \sum_{f'} (\omega_{g,f'}/\omega_{g,f})^{1/2} R_{f,f'} \left\{ -(\xi_{f'}^{RR}) [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_{e,f'})] + \right. \right. \\ \left. \left. + \omega_{g,f} (\omega_{g,f'})^{-1} (m_{f'}^{RR}) [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L - \omega_{e,f'})] \right\} \right|^2 \quad (IV.9)$$

onde os parâmetros são renormalizados de uma forma mais geral:

$$\underline{\xi}^{RR} = 2 \underline{\omega}_e (\underline{\omega}_g)^{-1/2} (\underline{\omega}^+)^{-1} \underline{R} \underline{\omega}_g \underline{R} (\underline{\omega}_e)^{-2} \underline{R} (\underline{\omega}_g)^{3/2} \underline{\xi} \quad (IV.10) \text{ e}$$

$$\underline{m}^{RR} = 2 (\underline{\omega}_g)^{1/2} (\underline{\omega}^+)^{-1} \underline{R} (\underline{\omega}_g)^{1/2} \underline{m} \quad (IV.11)$$

onde a barra indica que tratam-se de matrizes e o sinal $\sim$ significa a matriz inversa, e $\underline{\omega}^+ = \underline{R} \underline{\omega}_g \underline{R} + \underline{\omega}_e$. Portanto, quando há mistura de modos no estado excitado, além dos parâmetros do modo f cujo perfil está sendo calculado, precisa-se conjuntamente dos parâmetros dos modos f' que estão misturados.

* Traduzimos a expressão "mode mixing" por "mistura de modos", a qual significa exclusivamente que a descrição dos modos normais é diferente entre os estados eletrônicos fundamental e excitado.

O azuleno é um exemplo da aplicação de mistura de modos no método de transformada. Embora o formato de linha do perfil para vários modos pode ser reproduzido pelo modelo expresso na equação (IV.4), cálculos modelo pelo formalismo de correlatores do tempo revelam que as intensidades relativas dos perfis não são corretas [43]. Um cálculo modelo reproduz simultaneamente o perfil Raman e o espectro de absorção, e utiliza simultaneamente os parâmetros de todos os modos. Tais cálculos mostram que incluindo-se isoladamente o acoplamento não-Condon ou mistura de modos, há concordância das intensidades relativas dos perfis dos modos 900 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} com a relação observada experimentalmente, sem alterar significativamente o formato dos perfis [43].

A questão acima não pode ser levantada pelo método de transformada, porque, diferente de cálculos modelos, nele é feito apenas o ajuste do formato de linha do perfil pela proporção dos parâmetros para um modo isolado. As intensidades relativas entre vários perfis não são derivadas do cálculo, mas a posteriori, simplesmente aumentando-se os valores dos parâmetros, por exemplo, a proporção m_i/ξ_i , até igualar com as intensidades relativas experimentais. Evidentemente, se investigamos pelo método de transformada as alterações ditadas pelos cálculos modelo no formalismo do tempo, observamos os mesmos efeitos sobre os formatos e intensidades dos perfis.

Os valores absolutos dos parâmetros são obtidos quando

são medidas intensidades Raman absolutas, as quais são normalmente obtidas por referência a sistemas cuja seção de choque de espalhamento absoluta são previamente conhecidas. Chegando-se ao valor absoluto de ζ_r , podemos calcular variações da coordenada de equilíbrio no estado excitado em termos de coordenadas internas, ou seja, em termos de distâncias de ligações. Este foi o caso para o mencionado complexo HMB:TCNE [37], citrocromo-c [36] e azuleno [44]. Neste último trabalho, estudou-se o efeito Raman ressonante na região UV, onde o azuleno possui uma transição eletrônica centrada em 280 nm.

IV.2 O MÉTODO DE TRANSFORMADA PARA BANDAS RAMAN HARMÔNICAS E DE COMBINAÇÃO.

A alternativa para se obter valores absolutos do acoplamento tipo Condon (ξ_f), faz uso de bandas de combinação e/ou harmônicas. Até o momento apresentamos fórmulas apenas para transições fundamentais de modos totalmente simétricos, mas o método de transformada, dentro de alguns modelos, está desenvolvido para o cálculo de bandas de combinação e harmônicas. Nas suposições padrão, temos que o perfil de uma transição Raman envolvendo n quanta do modo f e n' do modo f' , é dado por [20] :

$$I_R(\omega_L) = |(\xi_f)^n (\xi_{f'})^{n'} \hat{A}^n(\omega_f) \hat{A}^{n'}(\omega_{f'}) \phi(\omega_L)|^2 \quad (\text{IV.12}),$$

onde o operador $\hat{A}^n(\omega_f)$ deve ser entendido como n aplicações sucessivas de $\hat{A}(\omega_f)$, por exemplo, $\hat{A}^2(\omega_f)\phi(\omega_L) = \hat{A}(\omega_f)\hat{A}(\omega_f)\phi(\omega_L)$. Especificamente, o perfil para uma transição $|0,0\dots 0,0_{f'}\dots\rangle \rightarrow |0,0\dots 1,1_{f'}\dots\rangle$ é dado por:

(IV.13)

$$I_R(\omega_L) = \xi_f^2 \xi_{f'}^2 |\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f) - \phi(\omega_L - \omega_{f'}) + \phi(\omega_L - \omega_f - \omega_{f'})|^2$$

e, fazendo $f' = f$, a mesma equação daria o perfil para a primeira harmônica do modo f ($2\nu_f$), $|0,0\dots 0_{f'}\dots\rangle \rightarrow |0,0\dots 2_f\dots\rangle$:

$$I_R(\omega_L) = \xi_f^4 \left| \phi(\omega_L) - 2\phi(\omega_L - \omega_f) + \phi(\omega_L - 2\omega_f) \right|^2 \quad (\text{IV.14}).$$

Portanto, ajustando-se o formato e a intensidade relativa para o perfil de uma banda fundamental e, por exemplo, de sua primeira harmônica, pela relação entre as equações (IV.14) e (IV.1), obtemos o valor absoluto do parâmetro ξ_f . Dessa forma foram obtidos os valores de ξ_f para ferro-citrocromo-c [45] e KMnO_4 [33].

Permanganato de potássio, incluído em pequena quantidade em cristais de KClO_4 , teve seus perfis calculados pelo método de transformada para a banda fundamental, primeira e segunda harmônica do modo de estiramento totalmente simétrico em 870 cm^{-1} [33]. Como pela progressão vibracional no espectro de absorção sabe-se que a frequência vibracional no estado excitado é 847 cm^{-1} , então, deve-se incluir o desvio de frequência, como na equação (IV.4) para a transição fundamental. A equação do método de transformada para uma banda harmônica ($n\nu_f$), incluindo o desvio de frequência, é ainda muito semelhante ao modelo das suposições padrões (eq. IV.12) [31,33,42] :

$$I_R(\omega_L) = \left| (\xi_f^{\text{RR}})^n \hat{\Delta}^n(\omega_{\text{e},f}) \phi(\omega_L) \right|^2 \quad (\text{IV.15}).$$

Esta mesma equação foi usada para o cálculo do perfil da primeira harmônica do modo 825 cm^{-1} do azuleno, na região da banda de absorção no visível, o qual tem a frequência no estado excitado maior que no estado fundamental ($\omega_{\text{e},f} = 857 \text{ cm}^{-1}$) [42].

No nosso estudo do TiI_4 (seção IX), encontraremos perfis de bandas fundamentais e harmônicas, tanto Stokes como anti-Stokes. Deixamos para aquela seção a discussão em maiores detalhes dos modelos existentes na literatura que estão desenvolvidos também para o caso de bandas harmônicas.

Finalizamos, mencionando que perfis de fundamentais anti-Stokes foram calculados pelo método de transformada para o ferrocitocromo-c [46]. A alteração limita-se, praticamente, em trocarmos o operador de desvio $\hat{A}(\omega_f)$ por $\hat{A}(-\omega_f)$. Encontra-se na literatura a expressão para uma fundamental anti-Stokes ($-\nu_f$) com acoplamento não-Condon incluído no modelo, a qual é [24] :

$$I_R(\omega_L) = \left| \xi_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L + \omega_f)] + \right. \\ \left. + m_f [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L + \omega_f)] \right|^2 \quad (\text{IV.16}) .$$

De fato, (IV.16) é muito semelhante à equação para fundamental Stokes (eq. IV.6), desde que ignoremos o desvio de frequência.

IV.3. EFEITOS DE TEMPERATURA, ALARGAMENTO NÃO-HOMOGENEO E OUTROS REFINAMENTOS DO MÉTODO DE TRANSFORMADA.

É necessário discutir um aspecto importante do método de transformada, a saber, a inclusão de efeitos de temperatura, pois tal ponto também surgirá no estudo do TiI_4 . A existência de níveis vibracionais excitados, termicamente populados, no estado eletrônico fundamental, é analiticamente incluído no método de transformada quando parte-se do formalismo de correlatores de tempo de Tonks e Page [20,31]. As equações resultantes são uma expansão em termos de várias ordens. Por exemplo, nas suposições padrões, a equação (IV.1) é o termo de primeira ordem, e os termos de maior ordem (para uma fundamental são os termos de terceira, quinta, ... ordens) anulam-se em $T = 0 \text{ K}$, ou seja, (IV.1) é formalmente válida apenas em $T = 0 \text{ K}$. A equação (IV.1), ampliada com pelo menos mais um termo, torna-se [20]:

$$I_{\mathbf{R}}(\omega_{\mathbf{L}}) = (1 + \langle n_f \rangle) (\xi_f)^2 \left| \hat{\Delta}(\omega_f) \phi(\omega_{\mathbf{L}}) \right|^2 + \quad (IV.17) ,$$

$$+ \sum_f (1 - 1/2 \delta_{ff'}) (\xi_{f'})^4 (1 + \langle n_{f'} \rangle) \langle n_{f'} \rangle \left| \hat{\Delta}^3(\omega_f, \omega_{f'}, -\omega_{f'}) \phi(\omega_{\mathbf{L}}) \right|^2$$

onde o fator de distribuição térmica, $\langle n_f \rangle$, é :

$$\langle n_f \rangle \equiv [\exp(\hbar\omega_f/kT) - 1]^{-1} \quad (IV.14) .$$

O operador $\hat{\Delta}^3(\omega_f, \omega_{f'}, -\omega_{f'})$ deve ser compreendido como

$$\hat{A}(\omega_f) \hat{A}(\omega_{f'}) \hat{A}(-\omega_{f'}).$$

Quando $T = 0$ K, $\langle n_f \rangle = 0$, ou, se a frequência do modo vibracional é alta, também na temperatura ambiente $\langle n_f \rangle \rightarrow 0$, e identifica-se (IV.17) com (IV.1). É importante notar que na eq. (IV.17) para o cálculo do perfil da transição fundamental do modo totalmente simétrico f , introduz-se todos os modos normais da molécula, através do somatório em f' . Os termos de maior ordem refletem a contribuição ao estado inicial da transição Raman de níveis vibracionais termicamente excitados no estado eletrônico fundamental. Se o fator de acoplamento tipo Condon (ξ_f) é pequeno para esses modos normais, a presença de $(\xi_f)^4$ também torna negligenciável os termos de maior ordem. De fato, mostra-se, tanto numericamente como analiticamente, que são normalmente válidas as equações simples apresentadas para o método de transformada [32,33], e apenas formalmente não seriam corretas em $T \neq 0$ K.

Observando-se as equações (IV.1) à (IV.9), vemos uma sequência de complexidade crescente do modelo, desde a existência somente de acoplamento vibrônico linear (ou acoplamento tipo Condon, ξ_f), até a inclusão simultânea de acoplamento vibrônico quadrático ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$ e $R_{ff} \neq 0$) e acoplamento não-Condon (m_f). De acordo com a discussão acima, essas expressões são apenas o termo de primeira ordem. Mas, na verdade, fora das suposições padrões, isto é, exceto a eq. (IV.1), os efeitos de temperatura já aparecem nos termos de primeira ordem. Por exemplo, a equação (IV.4), a qual difere das suposições padrões apenas porque a

frequência vibracional no estado eletrônico excitado é diferente do fundamental, é corretamente escrita como [33] :

$$I_R(\omega_L) = (1 + \langle n_f \rangle) (\xi_f^{RR})^2 \left| \hat{\Delta}(\omega_{e,f}) \left\{ 1 + \delta_f \sigma(\omega_{e,f}) - \right. \right. \quad (IV.19),$$

$$\left. - \langle n_f \rangle [1 - \hat{\sigma}(\omega_{e,f} - \omega_{g,f})] + \langle n_f \rangle \delta_f [\hat{\sigma}(\omega_{e,f}) - \hat{\sigma}(-\omega_{g,f})] \right\} \phi(\omega_L) \right|^2$$

onde o parâmetro de desvio de frequência, δ_f , é dado por:

$$\delta_f = \frac{\omega_{e,f} - \omega_{g,f}}{\omega_{e,f} + \omega_{g,f}} \quad (IV.20) .$$

De fato, se o fator de distribuição térmica e o desvio de frequência são pequenos, a equação (IV.19) reduz-se à forma normalmente usada (IV.4) .

A principal limitação para a aplicação do método de transformada reside em efeitos de alargamento não-homogêneo no espectro de absorção. Isto consiste em, por exemplo, efeitos de interação soluto/solvente, acarretando moléculas em sítios com diferentes vizinhanças e, conseqüentemente, uma distribuição dos níveis de energia da molécula, tanto no estado eletrônico fundamental como no excitado. O espectro de absorção conterá, então, contribuições das várias transições, e apresentará um significativo alargamento da banda. De acordo com a teoria do método de transformada, a banda de absorção está relacionada, a priori, com uma transição eletrônica na molécula isolada, e espera-se erros no perfil calculado a partir de uma banda de

absorção alargada por efeitos do meio.

Pode-se aplicar ao método de transformada a mesma estratégia empregada em vários trabalhos, dentro de outras teorias, para contornar os efeitos de alargamento não-homogêneo [47,48]. No método de transformada, o procedimento análogo consiste em obter uma banda de absorção representando a transição eletrônica isolada de um sítio, mais uma função de distribuição, por exemplo, uma Gaussiana, que acarrete um simples alargamento da banda. A banda de absorção deconvolvida, ou seja, representando a contribuição de um sítio, é submetida ao método de transformada, resultando no perfil do sítio. Este perfil é convolvido com a mesma função Gaussiana aplicada no espectro de absorção, gerando o perfil Raman com os efeitos de alargamento não-homogêneo corretamente incluído [49].

No formalismo do tempo, o alargamento pela temperatura é analiticamente levado em conta pelos termos de maior ordem como em (IV.17). Esta é a principal vantagem de usar esse formalismo para a dedução do método de transformada. No procedimento mostrado na seção III.2, os efeitos de temperatura seriam considerados também por uma forma a posteriori, onde a função de distribuição sobre a contribuição mono-sítio é uma distribuição de Boltzmann [24].

No citrocromo-c, o alargamento foi simulado por uma função Gaussiana [36]. No sistema $\text{KMnO}_4/\text{KClO}_4$, altas pressões impostas ao sólido alargaram o espectro de absorção, e foi estudado se efeitos de moléculas de KMnO_4 em diferentes sítios,

devido à pressão, seriam importantes no formato de linha do perfil teórico [50]. Outros exemplos são os perfis de vários modos da molécula de β -caroteno em solução de iso-pentano e em dissulfeto de carbono, onde há um alargamento do espectro de absorção [49]. Esses exemplos mostraram que a inclusão de alargamento não-homogêneo, de acordo com o procedimento acima, pouco influenciou na já satisfatória qualidade do perfil calculado pelo método de transformada.

Finalmente, apenas citaremos alguns aprimoramentos do método de transformada restritos à artigos isolados na literatura. A eliminação da aproximação do oscilador harmônico foi exemplificada pelo ClO_2 [51], para o cálculo do perfil do modo totalmente simétrico de estiramento Cl-O em 951 cm^{-1} . Basicamente, é feita a separação do modo específico do restante espaço de coordenadas normais. Para o modo em estudo são calculadas as integrais de recobrimento para os vários níveis intermediários, enquanto que o espaço dos outros modos é tratado de acordo com o método de transformada, isto é, através das relações de Kramers-Krönig [56].

Nas suposições padrão, o fator de amortecimento, Γ , é assumido independente do número quântico vibracional no estado eletrônico excitado, ou seja, suposto único para o estado excitado. A dependência de Γ com o nível vibracional pode ser simulada assumindo-o como uma função da energia no estado eletrônico excitado. Isto foi introduzido no método de

transformada e aplicado ao perfil de citrocromo P450 [52].

A inversão do procedimento do método de transformada [53], ou seja, dado um perfil de excitação Raman obter o correspondente espectro de absorção, sugere uma maneira de confirmar a transição eletrônica responsável pela intensificação ressonante em espectros eletrônicos com bandas sobrepostas. O método de transformada inverso implica no próprio conceito da interferência de todos os modos, uma vez que do espectro de absorção calculado poderíamos obter os outros perfis pelo próprio método de transformada. Em suma, de um único perfil calcular o perfil de todos os outros modos, via o método de transformada inverso para obter o espectro de absorção e, então, o método de transformada normal. A dificuldade prática do procedimento inverso, superada por Cable et. al [54], reside na sensibilidade da computação numérica aos limites de integração, em expressão semelhante à equação (IV.3), para a recuperação da parte imaginária a partir do perfil.

IV.4. CONCLUSÃO.

Nesta seção, foi apresentada uma revisão dos aspectos teóricos e práticos do método de transformada. Um artigo de revisão do método de transformada, consistindo de duas partes, foi enviado para publicação na revista Química Nova. Na primeira parte, apresentamos os fundamentos do efeito Raman ressonante, e, na segunda parte, colocamos o método de transformada como um eficiente algoritmo para contornar o problema dos muitos modos no cálculo de um perfil de excitação Raman.

Pelo conhecimento relativamente detalhado em que agora chegamos do método de transformada, podemos passar para os resultados deste trabalho. Depois de apresentar os programas de computador desenvolvidos (seção V), sugerimos novas possibilidades a nível teórico (seções VI e VII), assim como mostramos duas novas aplicações (seções VIII e IX) do método de transformada.

V. OS PROGRAMAS DESENVOLVIDOS PARA MICROCOMPUTADOR.

V.1. APRESENTAÇÃO DOS PROGRAMAS.

O primeiro passo para a implementação prática das equações apresentadas na seção anterior, consiste em obter o espectro de absorção da espécie em forma digitalizada. Assim, um espectrofotômetro UV-VIS acoplado a um microcomputador do tipo PC fornece-nos o espectro de absorção digitalizado como um arquivo em ASCII. A banda de absorção, a ser empregada na equação (IV.3), é agora um conjunto de pares ordenados relacionando a intensidade de absorção e o comprimento de onda, em intervalos de 2 nm.

A etapa lenta do método de transformada reside no cálculo da parte real de $\phi(\omega_L)$ a partir do espectro de absorção, enquanto que a parte imaginária é dada diretamente como visto na eq. (IV.3). Para cada ponto do espectro de absorção, isto é, para cada frequência do laser (ω_L), é necessária a integração sobre todos os outros pontos. Teoricamente, essa integração estende-se de $-\infty$ a $+\infty$, mas na prática, evidentemente, limita-se aos extremos experimentais da banda de absorção da transição eletrônica em ressonância. No procedimento comumente adotado, é feita uma extrapolação à intensidade de absorção zero, a partir de ambas extremidades da banda experimental (figura V.3.a). Dessa forma, isolamos a banda relacionada à transição ressonante, e mostra-se que uma simples extrapolação linear, mesmo com significativas

alterações na inclinação dessa extensão, não afeta o formato de linha do perfil resultante [19,32].

Com a banda de absorção contendo em média cerca de 200 pontos, efetuam-se, na integração de todos os pontos, $200 \times 200 = 40000$ operações. No entanto, com os programas desenvolvidos na linguagem TURBO PASCAL, isto consome apenas alguns segundos num microcomputador tipo PC-AT.

A referência [32] apresenta detalhes do cálculo da integral de (IV.3). Pelo que foi dito, temos uma integração sobre N pontos, desde o extremo de menor frequência ω_1 até a maior frequência ω_N :

$$H_i \equiv \int_{\omega_1}^{\omega_N} \frac{I(\omega)}{\omega - \omega_i} d\omega = \sum_{j=1}^{N-1} \int_{\omega_j}^{\omega_{j+1}} \frac{I(\omega)}{\omega - \omega_i} d\omega \quad (V.1),$$

onde $I(\omega) = I_A(\omega)/\omega$, e H_i é a integração contida na parte real de (IV.3) para cada frequência do laser, isto é, $\omega_i = \omega_L$. Notar que devido à extrapolação dos extremos da banda de absorção até zero, $I(\omega_1) = I(\omega_N) = 0$.

Chan e Page [32] assumem que há um segmento de linha reta no espectro de absorção unindo cada ω_j e ω_{j+1} :

$$h_{ij} \equiv \int_{\omega_j}^{\omega_{j+1}} \frac{I(\omega)}{\omega - \omega_i} d\omega = \int_{\omega_j}^{\omega_{j+1}} \frac{a.\omega + b}{\omega - \omega_i} d\omega \quad (V.2),$$

onde os coeficientes angular e linear são tirados do mesmo intervalo :

$$a = \frac{I_{j+1} - I_j}{\omega_{j+1} - \omega_j} \quad (V.3) \text{ e}$$

$$b = I_{j+1} - a \cdot \omega_{j+1} \quad (V.4) ,$$

onde $I_j \equiv I(\omega_j)$.

Efetuada a integração em (V.2) e substituindo (V.4) e (V.3), temos :

$$h_{ij} = a \cdot \omega + (b + a \cdot \omega_i) \cdot \ln(\omega - \omega_i) \Big|_{\omega_j}^{\omega_{j+1}} \quad (V.5)$$

$$= I_{j+1} - I_j + [I_{j+1} - a \cdot \omega_{j+1} + a \omega_i] \cdot \ln(\omega_{j+1} - \omega_i / \omega_j - \omega_i)$$

$$= I_{j+1} - I_j + [I_{j+1} + (\omega_i - \omega_{j+1} / \omega_{j+1} - \omega_j)(I_{j+1} - I_j)] \cdot \ln(\omega_{j+1} - \omega_i / \omega_j - \omega_i)$$

Esta é a expressão mostrada no apêndice B da referência [32], pela qual a integração total de (V.1) é obtida:

$$H_i = \sum_{j=1}^{i-2} h_{ij} + \sum_{j=i+1}^{N-1} h_{ij} + h \quad (V.6) ,$$

onde os limites superiores da soma evitam indefinições do logaritmo. O terceiro termo de (V.6) leva em conta a região da singularidade, quando $\omega = \omega_i$, isto é, $\omega = \omega_L$, a qual foi evitada pela separação do somatório em duas partes. h considera em (V.5) o intervalo $\omega_j = \omega_i - 1$ a $\omega_{j+1} = \omega_{i+1}$:

$$h = I_{i+1} - I_{i-1} + \quad (V.7)$$

$$+ [I_{i+1} + (I_{i+1} - I_{i-1}) / (\omega_{i+1} - \omega_{i-1}) (\omega_i - \omega_{i+1})] \cdot \ln(\omega_{i+1} - \omega_i / \omega_i - \omega_{i-1})$$

$$= I_{i+1} - I_{i-1} + I_i \cdot \ln(\omega_{i+1} - \omega_i / \omega_i - \omega_{i-1})$$

Portanto, a equação (V.6), com as definições (V.5) e (V.7), permite a computação numérica da parte real de $\phi(\omega_L)$, eq. (IV.3), a partir do espectro de absorção. No entanto, propomos uma alternativa ainda mais simples para a integração numérica, onde a integral é simplesmente o resultado da soma de áreas inscritas sob a curva. Em termos de comprimento de onda, os pontos da curva estão igualmente espaçados (2 nm), mas não em termos de número de onda (a unidade de ω é cm^{-1}). Na notação da referência [32], a presente proposta é simplesmente:

$$H_i = \sum_{j=1 \atop (j \neq i)}^{N-1} (\omega_{j+1} - \omega_j) \cdot (I_j / \omega_j - \omega_i) \quad (V.8) .$$

No somatório é evitada a singularidade, de acordo com o significado de valor principal presente na integral em (IV.3). A nível conceitual, o método de Chan e Page [32], de fato, é mais exato, pois ele supõe linear o espectro de absorção, $I(\omega)$, enquanto que (V.8) assume linear todo o integrando, $I(\omega) / \omega - \omega_i$.

Na figura (V.1) comparamos a parte real de $\phi(\omega_L)$, quando

calculada de acordo com a referência [32] (eq. V.6) e pela presente proposta (eq. V.8). Neste exemplo, usamos a banda de absorção de β -caroteno em solução em iso-pentano, cujos perfis serão discutidos em detalhes logo a seguir. Vemos que ambos procedimentos dão praticamente o mesmo resultado e, quando comparados os perfis finais, são idênticos. Tal comparação foi realizada em todos os cálculos do presente trabalho, e convenceu-nos da validade da nossa proposta (V.8), cujo cálculo numérico é ainda mais rápido.

Figura V.1. Parte real de $\phi(\omega_L)$ para β -caroteno, em solução em iso-pentano, calculada pela equação (V.6) (....) e pela equação proposta (V.8) (—), (unidades arbitrárias).

V.2. TESTES DOS PROGRAMAS.

É indispensável comparar primeiro os resultados dos programas desenvolvidos com cálculos conhecidos da literatura, antes de passar às novas aplicações discutidas nas próximas seções. A rotina mantida como base emprega a equação (IV.6) para o cálculo de perfis de bandas fundamentais de modos totalmente-simétricos. Este programa base pode ser facilmente alterado para adaptar-se a casos particulares ou simplesmente para elaboração das figuras. Usaremos o β -caroteno [32] para mostrar as etapas sucessivas do cálculo, no entanto, no modelo das suposições padrões, ou seja, em (IV.6) faz-se $m_f = 0$ e $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f$, obtendo-se (IV.1). A eq. (IV.1), com as partes real e imaginária explícitas, é :

$$I_R(\omega_L) = (\xi_f)^2 \left\{ \left[\text{Re}(\phi(\omega_L)) - \text{Re}(\phi(\omega_L - \omega_f)) \right]^2 + \right. \\ \left. + \left[\text{Im}(\phi(\omega_L)) - \text{Im}(\phi(\omega_L - \omega_f)) \right]^2 \right\} \quad (V.9).$$

Em primeiro lugar, o programa lê o arquivo do espectro de absorção e permite a seleção da banda que será transformada. A figura (V.3.a) mostra a banda de absorção do β -caroteno em iso-pentano, onde os extremos da banda (pontilhado) são as citadas extrapolações. Agora é possível calcular a função complexa $\phi(\omega_L)$. A parte imaginária de $\phi(\omega_L)$ (linha contínua na fig. V.2.a) é

semelhante ao próprio espectro de absorção, de acordo com a definição de $\phi(\omega_L)$ (eq. IV.3). A parte real (linha contínua na fig. V.2.b), é a transformada de Hilbert da parte imaginária, cuja integração numérica foi detalhadamente discutida acima (eq. V.8). Uma vez obtido $\text{Re}[\phi(\omega_L)]$ e $\text{Im}[\phi(\omega_L)]$, calcula-se a função $\phi(\omega_L - \omega_f)$ simplesmente efetuando-se um deslocamento em $\phi(\omega_L)$ pelo valor da frequência do modo em questão (ω_f). Para efetuar esses deslocamento supõe-se que os pontos de $\phi(\omega_L)$ estão unidos por segmentos de reta. As partes real e imaginária de $\phi(\omega_L - \omega_f)$ são as linhas pontilhadas das figuras V.2.a e V.2.b, respectivamente, onde o deslocamento em relação à linha contínua corresponde ao modo tomado como exemplo, ou seja, 1155 cm^{-1} . As figuras V.2.c e V.2.d contém, respectivamente, o primeiro e o segundo termo da eq. (V.9), cuja soma resulta no perfil final.

Portanto, uma vez obtido $\phi(\omega_L)$, podemos calcular vários perfis simplesmente introduzindo diferentes deslocamentos nessa função, de acordo com o valor de ω_f , ou seja, a etapa lenta do cálculo (a integração na parte real de $\phi(\omega_L)$) é realizada só uma vez. A figura V.3 mostra os perfis dos modos totalmente simétricos 1525 cm^{-1} , 1155 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} do β -caroteno, junto com o espectro de absorção, todos calculados nas suposições padrões. As figuras V.2 e V.3 devem ser comparadas com as da referência [32], confirmando, então, o correto funcionamento dos nossos programas para o método de transformada.

Figura V.2. Passos intermediários do cálculo pelo método de transformada (eq. V.9) para o modo 1155 cm^{-1} de β -caroteno em iso-pentano: (a) $\text{Im}[\phi(\omega_L)]$ (—) • $\text{Im}[\phi(\omega_L - \omega_f)]$ (...); (b) $\text{Re}[\phi(\omega_L)]$ (—) • $\text{Re}[\phi(\omega_L - \omega_f)]$ (...); (c) $(\text{Im}[\phi(\omega_L)] - \text{Im}[\phi(\omega_L - \omega_f)])^2$; (d) $(\text{Re}[\phi(\omega_L)] - \text{Re}[\phi(\omega_L - \omega_f)])^2$, (unidades arbitrárias).

Figura V.3. Espectro de absorção de β -caroteno em solução de iso-pentano (a), mostrando a extrapolação da banda para uso no método de transformada. Perfis de excitação Raman calculados nas suposições padrões (eq. V.9) para os modos totalmente simétricos: (b) 1005 cm^{-1} , (c) 1155 cm^{-1} e (d) 1525 cm^{-1} (intensidades em unidades arbitrárias).

A figura V.4 contém as telas típicas dos programas. A primeira tela é comum ao cálculo do perfil de qualquer modo, isto é, nessa etapa seleciona-se a banda de absorção e calcula-se a função $\phi(\omega_L)$, consumindo apenas alguns segundos de computação. Na segunda tela, são introduzidos os parâmetros do modo normal em estudo. Assim, para calcularmos vários outros perfis retornamos apenas para essa segunda tela.

O azuleno ($C_{10}H_8$) é um ótimo exemplo para outros testes dos programas desenvolvidos, usando muitas das equações apresentadas na seção anterior. A figura V.5.a mostra o espectro de absorção do azuleno em CS_2 . A fig. V.5.b é o perfil do modo 1260 cm^{-1} , mas com a frequência no estado excitado $\omega_{e,f} = 1193\text{ cm}^{-1}$, eq. (IV.4), [42]. A fig. V.5.c é o perfil do modo $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = 900\text{ cm}^{-1}$, mas com acoplamento não-Condon incluído, eq. (IV.6), [43]. A fig. V.5.d exemplifica o efeito de uma mistura com o modo 1400 cm^{-1} sobre o perfil do modo 900 cm^{-1} , eq. (IV.9), [40]. É mostrado o perfil nas suposições padrões, junto com o resultante de uma mistura de modos, onde a matriz de rotação Duschinsky é:

$$R = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (V.10) ,$$

com $\sin \theta = -0,5$. Finalmente, a fig. V.5.e é o perfil da primeira harmônica do modo 825 cm^{-1} , com $\omega_{e,f} = 857\text{ cm}^{-1}$, eq. (IV.13), [42].

Portanto, pela comparação dessas figuras com as referências citadas, comprovamos que podemos empregar os programas

a

ARQUIVO DE ENTRADA ? AZULENO.WAV

MENOR COMPRIMENTO DE ONDA = 400

MAIOR COMPRIMENTO DE ONDA = 800

FATOR DE ESCALA DO ESPECTRO DE ABSORCAO = 1

b

ALTERA EXTRAPOLACAO [1], CONTINUA [2] = 2

FREQUENCIA DO MODO VIBRACIONAL = 900

ACOPLAMENTO TIPO CONDON = 0.38

ACOPLAMENTO NAO-CONDON LINEAR = -0.095

FATOR DE ESCALA DO PERFIL RAMAN = 1

Figura V.4. Tela para introdução de dados nos programas de cálculo de perfis de excitação Raman pelo método de transformada: (a) preparação da banda de absorção; (b) entrada de dados do modo normal.

Figura V.5. Espectro de absorção de azuleno em CS_2 (a). Perfis de excitação Raman calculados pelo método de transformada para os modos: (b) $\omega_{g,f} = 1260 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{e,f} = 1193 \text{ cm}^{-1}$ (eq. IV.4); (c) $\omega_{g,f} = \omega_{e,f} = 900 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta_f = 0,38$, $m_f = -0,095$ (eq. IV.6); (d) 900 cm^{-1} nas suposições padrão (...) e com mistura com o modo 1400 cm^{-1} , $\zeta_{1400} = 5,39 \cdot \zeta_{900}$, $\omega_{e,f} = \omega_{g,f}$, $m_f = 0$, $\sin \theta = -0,5$ (—) (eq. IV.9); (e) primeira harmônica, $2 \times 825 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{e,f} = 857 \text{ cm}^{-1}$ (eq. IV.15), (intensidades em unidades arbitrárias).

com segurança no decorrer do presente trabalho, sendo que ainda encontraremos outras oportunidades para testá-los. Pequenas modificações eventualmente serão necessárias nas seções seguintes, mas os programas permanecerão essencialmente os mesmos acima descritos.

VI. CALCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN DE MODOS NÃO-TOTALMENTE SIMÉTRICOS PELO MÉTODO DE TRANSFORMADA.

As aplicações do método de transformada discutidas na literatura sempre referem-se a perfis de modos totalmente simétricos, onde apenas um elemento diagonal do tensor de polarizabilidade é diferente de zero. Nas expressões apresentadas na seção IV, a intensidade Raman é proporcional ao módulo quadrado desse elemento $\alpha_{\rho\rho}$, simplesmente escrito como α , pois os índices de coordenadas podem ser ignorados (α_{xx} , α_{yy} ou α_{zz}). Nesta seção, desejamos ampliar as possibilidades do método de transformada empregando-o no estudo de perfis de modos não-totalmente simétricos. Nesse sentido, as expressões anteriores devem ser revistas, uma vez que argumentos de simetria mostram que elementos não-diagonais do tensor serão agora responsáveis pela intensidade Raman. A generalização das equações do método de transformada aqui apresentada, também nos permite calcular curvas de dispersão da razão de depolarização. Portanto, primeiramente revemos alguns aspectos teóricos relativos à razão de depolarização no caso do efeito Raman ressonante.

VI.1. DISPERSÃO DA RAZÃO DE DEPOLARIZAÇÃO NO ESPALHAMENTO RAMAN RESSONANTE.

Até o momento temos ignorado que, inerente ao processo de espalhamento da luz, a radiação espalhada pode ter a polarização diferente da radiação incidente. A equação (II.1), formalmente mais correta, deve conter o vetor de polarização da radiação incidente (ϵ_i) e da radiação espalhada (ϵ_s) [13]:

$$I_R(\omega_L) = \omega_L \cdot \omega_s^3 \cdot \left| \sum_{\rho, \sigma} \epsilon_{s, \rho}^* \cdot \alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) \cdot \epsilon_{i, \sigma} \right|^2 \quad (\text{VI.1})$$

Os índices ρ, σ referem-se a coordenadas cartesianas x, y, z num sistema de eixos fixos na molécula. Como devemos pensar em termos de uma amostra macroscópica, esses índices são relacionados pelos ângulos de Euler a um sistema fixo no laboratório, além de serem mediados sobre todas as possíveis orientações das moléculas. Como resultado, obtemos três combinações dos componentes $\alpha_{\rho\sigma}$ que são independentes da orientação, isto é, são rotacionalmente invariantes, e denominados por invariantes de Placzek [13] ($\sum^k$, onde $k = 0, 1$ e 2 são, respectivamente, as partes isotrópica, antissimétrica e a anisotropia simétrica do tensor).

Pelos invariantes de Placzek, o módulo quadrado da equação (II.1) é dado pela soma $\sum^0 + \sum^1 + \sum^2$, com cada invariante dado por [13]:

$$\Sigma^0 = \frac{1}{3} \{ |\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}|^2 \} \quad (\text{VI.2.a})$$

$$\Sigma^1 = \frac{1}{2} \{ |\alpha_{xy} - \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{xz} - \alpha_{zx}|^2 + |\alpha_{yz} - \alpha_{zy}|^2 \} \quad (\text{VI.2.b})$$

$$\begin{aligned} \Sigma^2 = \frac{1}{2} \{ |\alpha_{xy} + \alpha_{yx}|^2 + |\alpha_{xz} + \alpha_{zx}|^2 + |\alpha_{yz} + \alpha_{zy}|^2 \} + \\ + \frac{1}{3} \{ |\alpha_{xx} - \alpha_{yy}|^2 + |\alpha_{xx} - \alpha_{zz}|^2 + |\alpha_{yy} - \alpha_{zz}|^2 \} \end{aligned} \quad (\text{VI.2.c})$$

No entanto, mais interessantes são os casos onde a radiação incidente é linearmente polarizada e observamos a radiação espalhada seja com polarização paralela ou perpendicular a primeira. Com observação perpendicular temos [32]:

$$I_{\mathbf{R},\perp}(\omega_{\mathbf{L}}) = 5 \Sigma^1 + 3 \Sigma^2 \quad (\text{VI.3}) ,$$

enquanto que com observação paralela:

$$I_{\mathbf{R},\parallel}(\omega_{\mathbf{L}}) = 10 \Sigma^0 + 4 \Sigma^2 \quad (\text{VI.4}) .$$

A razão de depolarização, $\rho(\omega_{\mathbf{L}})$, é exatamente o quociente das equações acima:

$$\rho(\omega_{\mathbf{L}}) \equiv \frac{I_{\mathbf{R},\perp}(\omega_{\mathbf{L}})}{I_{\mathbf{R},\parallel}(\omega_{\mathbf{L}})} = \frac{5 \Sigma^1 + 3 \Sigma^2}{10 \Sigma^0 + 4 \Sigma^2} \quad (\text{VI.5}) .$$

A razão de depolarização é, então, uma forma de expressar o quanto foi perdida da polarização da radiação incidente, pelo fenômeno de espalhamento, para uma determinada banda Raman.

Escrevemos a razão de depolarização como $\rho(\omega_{\mathbf{L}})$ para

ênfatizar a sua dependência com a frequência do laser de excitação. A dispersão da razão de depolarização é evidente da própria definição (VI.5), uma vez que a intensidade Raman com polarização perpendicular no numerador não tem necessariamente a mesma dependência com ω_L que a intensidade com polarização paralela no denominador.

No caso do efeito Raman ordinário, ou seja, não ressonante, a dependência de ρ com ω_L é ignorada, pois numa região fora da ressonância a intensidade de uma banda Raman é praticamente independente da frequência de excitação (descontando o fator ν^4), conduzindo a uma faixa restrita de valores possíveis para ρ . Essa restrição no valor de ρ é um caso particular, quando a excitação não está em ressonância e também quando os momentos de transição na equação (II.2) para $\alpha_{\rho\sigma}(\omega_L)$ podem ser considerados reais. O resultado é que $\alpha_{\rho\sigma}$ torna-se real e simétrico, ou seja, $\alpha_{\rho\sigma} = \alpha_{\sigma\rho}$. De fato, neste limite, a parte antissimétrica do tensor é zero ($\Sigma^1 = 0$), e a razão de depolarização reduz-se para:

$$\rho(\omega_L) = \frac{3 \Sigma^2}{10 \Sigma^0 + 4 \Sigma^2} \quad (\text{VI.6})$$

Justifica-se, então, impor limites nos extremos em que $\Sigma^2 = 0$ ($\rho = 0$) ou $\Sigma^0 = 0$ ($\rho = 3/4$). Na presente seção, no entanto, deixaremos o caso particular e passamos a pensar em termos mais gerais, necessário no caso do efeito Raman ressonante, onde, como veremos, não há um limite superior para ρ .

De acordo com a discussão da seção II, a intensificação ressonante para um modo não-totalmente simétrico é dada, geralmente, pelo mecanismo do termo B de Albrecht. A expansão do momento de transição nas coordenadas nucleares faz com que ocorram dois picos: no perfil na ressonância $v''=0 \longrightarrow v'=0$ e $v''=0 \longrightarrow v'=1$, enquanto que o espectro de absorção eletrônico apresenta apenas um pico devido a transição muito mais intensa $v''=0 \longrightarrow v'=0$. No caso simples em que apenas dois elementos do tensor de polarizabilidade são diferentes de zero, por exemplo, α_{xy} e α_{yx} , pela definição (VI.5) temos:

$$\rho(\omega_L) = \frac{3}{4} + \frac{5}{4} \frac{|\alpha_{xy} - \alpha_{yx}|^2}{|\alpha_{xy} + \alpha_{yx}|^2} \quad (VI.7)$$

Com cada elemento α_{xy} e α_{yx} contendo contribuições ressonâncias 0-0 e 0-1, a correspondente curva $\rho(\omega_L)$ será uma Lorentziana com o máximo entre os dois picos do perfil [60]. Podemos compreender isto ainda mais facilmente se consideramos o caso em que a transição eletrônica é polarizada, por exemplo, na direção x. Os termos resultantes da equação (II.5) são:

$$\alpha_{xy} = \frac{(\mu_x)_{ge}^0 \langle 1|1 \rangle (\mu_y)_{eg} \langle 1|Q|0 \rangle}{\omega_{1,g0} - \omega_L - i\Gamma_{e1}} \quad (VI.8) \text{ e}$$

$$\alpha_{yx} = \frac{(\mu_y)_{ge} \langle 1|Q|0 \rangle (\mu_x)_{eg}^0 \langle 0|0 \rangle}{\omega_{e0,g0} - \omega_L - i\Gamma_{e0}} \quad (VI.9)$$

Vemos que α_{xy} é responsável pela ressonância 0-1 e α_{yx} pela 0-0. Na região de frequência entre as ressonâncias 0-0 e 0-1, isto é, $\omega_{e0,g0} < \omega_L < \omega_{e1,g0}$, os denominadores de (VI.8) e (VI.9) contribuem com sinais contrários e, por (VI.7), $\rho(\omega_L)$ apresentará um máximo entre os dois picos do perfil [61]. (Veja que quando ocorre uma perfeita antissimetria, $\alpha_{\rho\sigma} = -\alpha_{\sigma\rho}$, a razão de depolarização será infinita, $\rho = \infty$, chamada de polarização inversa). Fora da ressonância, $\alpha_{xy} \cong \alpha_{yx}$, confirmando que $\rho = 3/4$ e não dependeria da energia da radiação incidente.

A figura padrão detalhada acima (o perfil com dois picos e a curva $\rho(\omega_L)$ com um máximo entre eles) é chamada de dublete ou padrão de Mortensen [4,60]. Vários fatores podem alterar o padrão da figura como, por exemplo, a introdução de acoplamento não-adiabático [39,62]. Outros fatores que podem alterar o padrão de Mortensen são modelos passíveis de serem estudados pelo método de transformada. A seguir, veremos como devem ser alteradas as equações do método para modos não-totalmente simétricos, e reproduziremos resultados de cálculos modelos conhecidos na literatura efetuados por outros métodos.

VI.2. GENERALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MÉTODO DE TRANSFORMADA PARA MODOS NÃO-TOTALMENTE SIMÉTRICOS.

Os trabalhos que partem do formalismo do tempo eliminam os índices de coordenadas ρ, σ em etapas anteriores a obtenção das equações do método de transformada, já antecipando que serão estudados modos totalmente-simétricos. Então, retomamos a dedução mantendo os índices ρ, σ até às equações finais do método.

O apêndice I contém os detalhes da dedução. No limite em que não há mistura de modos ($R = I$ da seção IV, onde I é a matriz identidade), um elemento genérico do tensor Raman será dado por:

$$\begin{aligned} \alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) = & - \xi_f^{RR} \cdot (\mu_\rho)_{g\bullet}^0 \cdot (\mu_\sigma)_{\bullet g}^0 \cdot [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_{\bullet f})] + \\ & + (\mu_\sigma)_{\bullet g}^0 \cdot m_{\rho f}^{RR} \cdot \phi(\omega_L) + (\mu_\rho)_{g\bullet}^0 \cdot m_{\sigma f}^{RR} \cdot \phi(\omega_L - \omega_{\bullet f}) \end{aligned} \quad (VI.10)$$

A definição original dos termos de acoplamento não-Condon inclui os momentos de transição como denominadores, ou seja, $m_{\rho f} = (\partial(\mu_\rho)_{\bullet g} / \partial Q_f) / (\mu_\rho)_{\bullet g}^0$ (ver a seção IV). A impressão de que o acoplamento não-Condon tende a infinito se o momento de transição é zero, não é correta, porque as expressões do formalismo do tempo no apêndice I são, em verdade, multiplicadas pelos mesmos momentos de transição. Assim, na forma em que apresentamos a eq. (VI.10), já está eliminada a dúvida, e o acoplamento não-Condon é, de fato,

apenas $m_{\rho,f} = (\partial(\mu_\rho)_{eg}/\partial Q_f)_0$. Além disso, os elementos $(\mu_\rho)_{eg}^0$ e $(\mu_\sigma)_{eg}^0$ explícitos são agora fundamentais, pois trataremos de transições eletrônicas polarizadas numa direção, onde um desses elementos anular-se-á, resultando em diferentes elementos $\alpha_{\rho\sigma}$ e $\alpha_{\sigma\rho}$. Por exemplo, com $\xi_f = 0$ e a transição eletrônica polarizada em ρ , obtemos:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\mu_\rho)_{ge}^0 \cdot m_{\sigma,f}^{RR} \cdot \phi(\omega_L - \omega_{e,f}) \quad \text{e}$$

$$\alpha_{\sigma\rho} = (\mu_\rho)_{eg}^0 \cdot m_{\sigma,f} \cdot \phi(\omega_L) \quad .$$

A equação (VI.10) é a generalização da prévia equação (IV.6), sendo que, evidentemente, no presente caso o perfil não será simplesmente o módulo quadrado de (VI.10), mas o resultado da substituição dos elementos $\alpha_{\rho\sigma}$ nos invariantes de Placzek. A referência [24], a qual não emprega o formalismo do tempo, mas sim o procedimento da seção III.2 de relação entre integrais de Franck-Condon, apresenta a expressão do método de transformada para $\alpha_{\rho\sigma}$. De fato, apesar da diferente notação, vemos que a equação aqui obtida é idêntica. Adicionalmente, como também discutido na referência [24], notamos que para a correta relação entre a seção de choque de espalhamento Raman e de absorção, devemos supor que a última está expressa na aproximação de Condon (apêndice I). Em trabalho mais recente no formalismo do tempo [63], as expressões apresentadas confirmam diretamente a eq. (VI.10) aqui obtida.

Seguindo o mesmo procedimento, podemos ampliar a eq. (VI.10) e incluir mistura de modos no modelo, De acordo com o

apêndice I obtemos:

$$\alpha_{\rho\sigma}(\omega_L) = \sum_{f'} (\omega_{g,f'}/\omega_{g,f})^{1/2} \cdot R_{f'f} \quad (VI.11) ,$$

$$\cdot \{ -\xi_{f'}^{RR} \cdot (\mu_{\rho})_{g\bullet}^{\circ} \cdot (\mu_{\sigma})_{g\bullet}^{\circ} [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_{\bullet,f'})] +$$

$$+ (\omega_{g,f'}/\omega_{g,f}) [m_{\rho,f'} \cdot (\mu_{\sigma})_{g\bullet}^{\circ} \phi(\omega_L) + m_{\sigma,f'} \cdot (\mu_{\rho})_{g\bullet}^{\circ} \phi(\omega_L - \omega_{\bullet,f'})] \}$$

como generalização da prévia eq.(IV.9).

Passamos a descrever, então, aplicações de (VI.10) e (VI.11) que revelam a eficácia do método de transformada no cálculo de perfis e curvas de dispersão da razão de depolarização de modos não-totalmente simétricos.

VI.3. REPRODUÇÃO DE PERFIS DE MODOS NÃO-TOTALMENTE SIMÉTRICOS DE SISTEMAS MODELOS PELO MÉTODO DE TRANSFORMADA.

As aplicações desta seção têm por objetivo testar as equações desenvolvidas através de cálculos em sistemas modelos. Os programas de computador da seção V foram alterados para permitir a construção de espectros de absorção simulados em vez de ler espectros experimentais. Vamos enfatizar que as bandas de absorção desta seção são simplesmente simulações por justaposição de curvas Lorentzianas, e não tem a pretensão de serem realistas, mas sim didáticas. Mesmo para um modelo com curvas de energia potencial deslocadas entre o estado eletrônico fundamental e excitado para dois modos, os vários níveis vibracionais finais da transição eletrônica resultariam em uma banda de absorção com estrutura vibracional complexa, que não pretendemos reproduzir de maneira exata e nem é estritamente necessário para os exemplos que seguem.

Consideremos, por exemplo, um sistema com um modo totalmente-simétrico apresentando uma progressão vibracional no espectro de absorção. O perfil Raman quando calculado pelo mecanismo do termo A de Albrecht apresenta o padrão da progressão diferente da absorção. A figura VI.1 contém uma estrutura com três bandas e seus respectivos perfis calculados pelo método de transformada de acordo com as suposições padrões (eq. IV.1). A absorção foi construída pela superposição de curvas Lorentzianas,

Figura VI.1. Esquerda: espectros de absorção simulados para o modelo de um modo vibracional, com diferentes deslocamento da curva de energia potencial do estado eletrônico excitado. Direita: correspondentes perfis de excitação calculados pelo método de transformada nas suposições padrões (eq. IV.1). Energias expressas em quanta vibracional do estado excitado (intensidades em unidades arbitrárias).

e a separação entre os máximos corresponde à própria frequência vibracional arbitrária. O eixo das abscissas nas figuras mostradas nesta seção serão expressos em termos de quantum vibracional do estado excitado (v'), o qual é o mesmo que no estado fundamental, pois estamos considerando a mesma frequência vibracional em ambos estados eletrônicos. Quando comparamos a figura com análogas bem conhecidas da literatura [15], vemos o método de transformada repetir exatamente o esperado, especialmente a posição dos mínimos no perfil.

No caso de modos não-totalmente simétricos, se supomos a mesma simetria da molécula no estado eletrônico fundamental e excitado, não pode existir um deslocamento da curva de energia potencial no estado excitado, em relação ao fundamental, na direção desse modo. A banda de absorção apresentará um só máximo devido à transição $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$ e o perfil Raman será dominado pelo mecanismo do termo B de Albrecht (ver a seção II). Uma simples Lorentziana simulará o espectro de absorção para testarmos as equações (VI.10) e (VI.11).

A figura VI.2 mostra as conclusões obtidas na referência [63] através do formalismo do tempo, no limite em que não há mistura de modos, aqui calculadas pelo método de transformada (eq. VI.10). Neste exemplo, considera-se que o tensor de polarizabilidade contém os elementos α_{zz} , α_{xz} e α_{zx} diferentes de zero, sendo o perfil dado pela soma das equações (VI.3) e (VI.4), ou seja:

$$I_R(\omega_L) = 16 |\alpha_{zz}|^2 + 5 |\alpha_{xz} - \alpha_{zx}|^2 + 7 |\alpha_{xz} + \alpha_{zx}|^2 \quad (\text{VI.12}) ,$$

e a razão de depolarização por:

$$\rho(\omega_L) = \frac{3}{4} - \frac{5}{4} \cdot \frac{|\alpha_{zz}|^2 - |\alpha_{xz} - \alpha_{zx}|^2}{3|\alpha_{zz}|^2 + |\alpha_{xz} + \alpha_{zx}|^2} \quad (\text{VI.13})$$

Na figura VI.2.b vemos o típico padrão de Mortensen, também mostrando como o máximo da razão de depolarização diminui com o aumento do parâmetro m_z , isto é, o acoplamento não-Condon que não causa a rotação do momento de transição assumido polarizado em z. O mesmo efeito é observado na figura VI.2.c, onde introduzimos um deslocamento da curva potencial do estado excitado (quantificado pelo parâmetro ξ_f). Se introduzimos ambos parâmetros, o sinal relativo entre eles produz diferentes resultados no perfil e na curva $\rho(\omega_L)$ (fig. VI.2.d). Essas figuras são exatamente as figuras 1, 2 e 3 da referência [63], com as quais deveriam ser comparadas.

A introdução no modelo de outro modo vibracional, por exemplo, um modo totalmente simétrico apresentando uma progressão vibracional no espectro de absorção, produz interessantes efeitos na curva $\rho(\omega_L)$. A figura VI.3.a representa esquematicamente um espectro de absorção com a separação entre os picos devido a outro modo com frequência igual a metade do modo cujo perfil estamos

Figura VI.3. (a) Espectro de absorção simulando uma progressão num modo com frequência igual a metade da frequência do modo não-totalmente simétrico da figura VI.2 (unidades arbitrárias). (b) perfil (...) e $\rho(\omega_L)$ (—) calculados pelo método de transformada com os parâmetros $m_x=0,12$, $m_z=0$ e $\xi_f=0,15$.

Figura VII.3. Contribuição pré-ressonante ao perfil de excitação Raman calculado pelo método de transformada a partir do espectro de absorção simulado da fig. VII.2, $\xi_{0,r} = 1.0$ e $m_{0,r} = 0$, (a) parte real e (b) parte imaginária. Contribuição ressonante ao perfil, $\xi_{0,r} = 0$ e $m_{0,r} = 0.05$, (c) parte imaginária e (d) parte real, em unidades arbitrárias.

Figura VII.4. Perfil de excitação Raman do modo 526 cm^{-1} de $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ calculado pelo método de transformada a partir do espectro de absorção experimental (fig. VII.1): $\xi_{0,r} = \xi_{0,i} = 1$, $m_{0,r} = m_{0,i} = 0.1$. (e) dados experimentais da referência [66], em unidades arbitrárias.

oscilação discutida na mesma referência [63].

Passamos agora a verificar os efeitos no padrão de Mortensen devido à rotação Duschinsky e usaremos a equação (VI.11) para reproduzir as figuras obtidas na referência [64]. Se comparamos as expressões complicadas daquela referência com a simplicidade da eq. (VI.11), realçamos ainda mais a vantagem prática do método de transformada.

Assumiremos, como na referência [64], que apenas dois elementos do tensor de polarizabilidade (digamos, α_{xz} e α_{zx}) são diferentes de zero, e a transição é polarizada em z, $(\mu_z)_{eg}^0 \neq 0$ e $(\mu_x)_{eg}^0 = 0$. As expressões VI.12 e VI.13 simplificam para :

$$I_R(\omega_L) = 5 |\alpha_{xz} - \alpha_{zx}|^2 + 7 |\alpha_{xz} + \alpha_{zx}|^2 \quad (\text{VI.14}) \quad \text{e}$$

$$\rho(\omega_L) = \frac{3}{4} + \frac{5}{4} \cdot \frac{|\alpha_{xz} - \alpha_{zx}|^2}{|\alpha_{xz} + \alpha_{zx}|^2} \quad (\text{VI.15}) ,$$

onde α_{xz} e α_{zx} são dado por (VI.11). A frequência do modo em estudo fixamos arbitrariamente igual a $\omega_1 = 1,0$ e veremos a influência da mistura com um segundo modo de menor frequência. O método de transformada reproduziu corretamente as alterações do dublete de Mortensen devido a variações dos parâmetros como nas figuras 2 a 5 da referência [64]. Aqui, foram empregadas larguras de bandas menores para melhor observação do surgimento de uma

misturado.

Na figura VI.4.b, a frequência do modo misturado é $\omega_2 = 0,75.\omega_1$, e observamos um máximo no perfildo modo 1 na região da ressonância 0 - 1 do segundo modo, o qual é mais intenso conforme aumentamos o ângulo de mistura, isto é, o coeficiente que define a composição dos modos no estado excitado (em toda a figura VI.4, o módulo do ângulo θ da matriz de rotação Duschinsky, eq. (V.10), é 0,25).

Na figura VI.4.c, com $\omega_2 = 0,5.\omega_1$, vemos que, de fato, o perfil apresenta um máximo entre os picos do típico padrão de Mortensen da fig. VI.2.b, no centro do antigo dublete. Nitidamente, na figura VI.4.c, notamos que a razão de depolarização aumenta entre os máximos do perfil, fato análogo apontado por Zgierski [65] em perfis de modos totalmente simétricos, onde o acoplamento tipo Herzberg-Teller provoca a dispersão de ρ .

Os parâmetros de acoplamento não-Condon empregados na referência [64] significam, na nossa notação, todos $m_{\rho,f}$ iguais (arbitrariamente iguais a 0,1). Na figura VI.4.d mostramos que, realmente, o sinal relativo entre estes e o ângulo de mistura de modos tem influência significativa sobre a distorção do padrão de Mortensen.

Figura VI.4. (a) idem a figura (VI.2.a). Correspondentes perfis de excitação Raman (.....) e curvas $\rho(\omega_L)$ (—) para o modelo de mistura de modos no estado excitado, com um segundo modo: (b) $\omega_2 = 0,75.\omega_1$, $\xi_f = 0$, $m_{\rho,f} = 0,1$ e o ângulo de mistura $\theta = -0,25$; (c) idem, mas com $\omega_2 = 0,5.\omega_1$; (d) idem, mas com $\theta = +0,25$.

Na presente seção, generalizamos o método de transformada e mostramos como este funciona corretamente para o cálculo de perfis de modos não-totalmente simétricos, através da reprodução de cálculos modelo bem conhecidos da literatura. Nesse sentido, estamos seguros da potencialidade do método para aplicações em casos reais, até o momento limitados a modos totalmente simétricos. Curvas de dispersão da razão de depolarização, tão importantes na revelação de acoplamento vibrônico, podem ser tão facilmente calculadas como são os perfis de excitação Raman pelo método de transformada.

VII. ESTUDO DE INTERFERENCIA ENTRE ESTADOS ELETRONICOS EM PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN PELO METODO DE TRANSFORMADA.

Os desenvolvimentos encontrados na literatura dos modelos físicos para o método de transformada, revistos na seção IV, revelam que apenas uma das suposições padrões, listadas na seção III.2, ainda não foi relaxada, a saber, a existência de um único estado eletrônico ressonante. Nesta seção, portanto, consideramos as consequências num perfil de excitação Raman quando mais de um estado eletrônico excitado é responsável pela intensificação ressonante. Veremos como o método é generalizado, e exemplificamos esta nova possibilidade do método de transformada em um sistema teorica e experimentalmente bem conhecido.

No caso simples de dois estados ressonantes, próprio do somatório sobre os estados excitados na equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (eq. II.2), permanecem dois termos na expressão da polarizabilidade, onde cada termo está relacionado a um estado eletrônico excitado. Mas, como a intensidade Raman é proporcional ao módulo quadrado dessa expressão, ocorrerá um termo cruzado contendo a contribuição de ambos estados. O perfil resultante, então, não é uma simples justaposição dos perfis relacionados a cada transição eletrônica isolada. Na verdade, há uma interferência entre as contribuições de ambos estados excitados, resultando em efeitos interessantes no perfil Raman

[4] . Uma consequência dessa interferência, bem estabelecida experimentalmente , é a chamada desintensificação ressonante ou efeito anti-ressonante [66,67], na qual observa-se um mínimo no perfil na região de energia de uma das transições eletrônicas ressonantes. O cálculo dos perfis desses sistemas pode ser reproduzido pelo método de transformada, desde que o ampliemos como discutido a seguir.

A extensão do método de transformada consiste em aplicar as equações apresentadas na seção IV separadamente para cada uma das bandas de absorção das transições eletrônicas consideradas. De fato, acompanhando a dedução das equações do método, vemos que simplesmente houve a eliminação da soma sobre os estados eletrônicos excitados, como realizado na seção III.2. Com dois estados excitados, por exemplo, a equação (IV.1) é ampliada para:

$$I_R(\omega_L) = \left| \xi_{e,f} \cdot \hat{\Delta}(\omega_f) \phi_e(\omega_L) + \xi_{e',f} \cdot \hat{\Delta}(\omega_f) \phi_{e'}(\omega_L) \right|^2 \quad (\text{VII.1}),$$

onde distinguimos os dois estados ressonantes (e , e'), cada um com o seu deslocamento da curva potencial ao longo do modo f (dado por $\xi_{e,f}$ e $\xi_{e',f}$), e com a sua banda de absorção correspondente incluída nas funções $\phi_e(\omega_L)$ e $\phi_{e'}(\omega_L)$.

Fica claro da equação acima que, embora exista um termo isolado para cada estado ressonante, quando calculamos o módulo quadrado surge um termo cruzado, resultando na interferência eletrônica. As equações para todos os modelos apresentados na seção V poderiam ser aplicadas isoladamente para cada banda de absorção, e o perfil total calculado pelo módulo quadrado da soma das contribuições. Por exemplo, cada estado excitado poderia possuir uma frequência vibracional diferente do estado eletrônico

fundamental, e, então, mudaria-se os operadores para $\hat{A}(\omega_{e,f})$ e $\hat{A}(\omega_{e,f})$.

Podemos distinguir, então, dois casos limites onde efeitos de interferência serão significativos. Primeiro, os dois estados eletrônicos estão próximos em energia, com momentos de transição equivalentes, ocasionando bandas de absorção sobrepostas. Este caso foi tratado teoricamente tanto pelo método de soma-sobre-estados, isto é, diretamente da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac [68], como pelo formalismo do tempo [69]. Experimentalmente, é comum observar nesses casos um padrão de intensificação muito seletivo ao longo da região de absorção, isto é, as diferentes transições eletrônicas ressonantes intensificam diferentes modos normais [67]. Em termos do método de transformada, seria necessário uma deconvolução do espectro de absorção para transformar cada banda separadamente.

No entanto, efeitos de interferência são também importantes quando os estados eletrônicos são distantes em energia, mas um deles possui um momento de transição muito maior que o outro. Neste limite, temos a interferência entre ressonância e pré-ressonância, e passamos a descrever o emprego com sucesso do método de transformada num caso bem estabelecido desta.

METODO DE TRANSFORMADA.

O complexo cloreto de tris-etilenodiamina cobalto (III), $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$, possui a transição d-d (centrada em 465 nm) na cauda de uma intensa banda de transferência de carga localizada no ultra-violeta (210 nm). O perfil de excitação Raman do modo totalmente simétrico de estiramento metal-ligante (526 cm^{-1}), na região da banda no visível, apresenta uma desintensificação devido à interferência desta com a pré-ressonância da transição no UV (anti-ressonância).

Empregando a teoria de Albrecht, Stein et. al. [66] reproduziram teoricamente o padrão de intensificação do perfil, com o mecanismo do termo B para a transição ressonante, uma vez que ela é proibida por dipolo elétrico, e o termo A para a transição pré-ressonante. Como mencionado na própria referência [66], o mínimo no perfil não é o resultado desses diferentes mecanismos, mas sim devido à interferência entre as partes reais da contribuição de cada transição ao tensor de polarizabilidade. Mesmo se ambas transições eletrônicas são permitidas, pode ocorrer uma desintensificação no perfil, como no caso de bandas de absorção sobrepostas dos complexos macrocíclicos da referência [67]. De fato, mais recentemente [69], o sistema $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$ teve seus perfis calculados pelo formalismo do tempo, o qual foi ampliado para incluir mais de um estado ressonante, de forma

análoga à eq. (VII.1), onde foi considerado um mecanismo de Franck-Condon, ou seja, o termo A de Albrecht, para ambas transições eletrônicas

A fim de se utilizar o método de transformada, a banda de absorção no visível é suavemente extrapolada à zero, assim como a cauda da banda intensa em 210 nm (fig. VII.1). Rigorosamente, os pontos de toda a extensão desta banda deveriam ser submetidos ao cálculo da equação de Kramers-Krönig. Como ela é muito mais intensa que a centrada em 465 nm, a localização do comprimento de onda de corte nos extremos da banda influencia fortemente a contribuição da intensidade relativa das duas bandas. Verificamos que usando-se apenas a cauda da banda em 210 nm já resulta num formato correto do perfil Raman, deixando para um fator de escala arbitrário o ajuste da contribuição relativa da pré-ressonância. Com esse procedimento, então, não obtemos os valores relativos do acoplamento tipo Condon das transições envolvidas ($\xi_{\bullet,f}/\xi_{\bullet',f}$). Eles estariam embutidos no ajuste a posteriori, de acordo com o perfil experimental, da contribuição dos dois termos da equação (VII.1). Devemos lembrar, no entanto, que no caso em que as transições são próximas em energia e apresentam intensidades comparáveis, ao usar toda a extensão das bandas pode-se obter realmente o valor relativo dos acoplamentos tipo Condon.

Para um estudo sistemático da influência dos parâmetros sobre os perfis calculados, o espectro de absorção inteiro é bem simulado por curvas Lorentzianas (fig. VII.2, onde a banda em 340

nm é ignorada). Com um mecanismo de Franck-Condon para a intensificação Raman, o único parâmetro ajustável para cada banda é o acoplamento tipo Condon (ou acoplamento vibrônico linear). Se ambos possuem o mesmo sinal ($\xi_{e,f} = \xi_{e',f}$), observa-se um mínimo no perfil, enquanto que ocorre um máximo quando $\xi_{e,f} = -\xi_{e',f}$ (fig. VII.2). Zgierski [70] reproduziu teoricamente o perfil do modo de estiramento metal-ligante do $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$, concluindo que os dois estados excitados apresentam deslocamentos do mínimo da curva de energia potencial em direções opostas ao longo da coordenada normal. Empregando o método de transformada, concluimos justamente o contrário: o mínimo no perfil ocorre quando ambos estados excitados possuem desvios da coordenada de equilíbrio no mesmo sentido. A conclusão obtida aqui pelo método de transformada está de acordo com trabalhos mais recentes sobre esse mesmo sistema, mas utilizando outros métodos de cálculo [69,71].

A origem da desintensificação ressonante é claramente demonstrada na figura VII.3, onde são mostradas as partes real e imaginária de cada contribuição ao perfil. Enquanto que a parte real referente à pré-ressonância é a maior contribuição, a parte real da transição ressonante muda de sinal na região do máximo dessa banda. O resultado da interferência entre ambos é justamente o mínimo no perfil Raman ressonante. Na figura VII.3, calculada aqui pelo método de transformada, foi empregado o mesmo modelo de [66], isto é, o mecanismo do termo B de Albrecht para a transição ressonante, dado pelo parâmetro m_f , e o termo A para a

Figura VII.1. Espectro de absorção de solução aquosa de $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$, (—) e extrapolação das bandas utilizadas no método de transformada (...), (intensidade em unidade arbitrária).

Figura VII.2. Espectro de absorção simulado de $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_3$, (...) ignorando a banda em 340 nm. Perfil de excitação Raman do modo de estiramento Co-N a partir do espectro de absorção simulado (eq. VII.1): (—) $\xi_{\bullet} = \xi_{\bullet} = 1$; (-.-) $\xi_{\bullet} = -\xi_{\bullet} = 1$, (intensidades em unidades arbitrárias).

Figura VI.2. (a) Espectro de absorção simulado por uma curva Lorentziana para o modelo de um modo não-totalmente simétrico (unidades arbitrárias). Correspondentes perfis (...) e curvas $\rho(\omega_L)$ (—) para os parâmetros: (b) $\xi_f=0$, $m_x=0,1$, $m_z=0$ (superior) e $m_z=0,03$ (inferior); (c) $m_x=0,1$, $m_z=0$, $\xi_f=0,03$ (superior) e $\xi_f=0,07$ (inferior); (d) $m_x=0,1$, $\xi_f=0,03$, $m_z=0,03$ (esquerda) e $m_z=-0,03$ (direita).

pré-ressonância, dado pelo parâmetro ξ_f . Esta deve ser comparada à figura 9 daquela referência, obtida a partir da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac.

A origem dessa desintensificação é completamente distinta da interferência eletrônica recentemente reportada por Zink [72], utilizando o formalismo do tempo para o cálculo dos perfis e do espectro de absorção. Na referência [72], foi considerado o cruzamento das curvas potenciais (efeito não-adiabático) dos estados ressonantes, os quais passam a estar acoplados. O acoplamento das curvas faz com que o pacote de onda propague-se através de ambas superfícies potenciais (ver a seção III.3), cuja interferência pode provocar um mínimo no perfil na região de energia onde as curvas potenciais se cruzam. Mas este fenômeno, adequadamente descrito pelo formalismo do tempo, é bem distinto da desintensificação aqui discutida, principalmente porque, quando ocorre esse acoplamento, o próprio espectro de absorção também mostra um mínimo na região de energia do cruzamento das curvas [72].

Voltando ao sistema $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_2$, para um ajuste adequado do perfil teórico com o experimental é necessário introduzir o termo de intensificação não-Condon, na proporção $m_f/\xi_f = 0,1$, para cada transição eletrônica. A operação contida na expressão (IV.6) é, então, aplicada para cada banda isoladamente, e o perfil final é o módulo quadrado da soma de ambas contribuições, em analogia à eq. (VII.1). De fato, um modelo com acoplamento do tipo

Herzberg-Teller foi utilizado na referência [70], mas enfatizamos que, contrário aquele artigo, concluímos pelo deslocamento da coordenada de equilíbrio na mesma direção em ambos estados excitados, ou seja, $\xi_{e,f}$, $\xi_{g,f}$ têm o mesmo sinal. A figura VII.4 mostra o perfil teórico junto com os dados experimentais da referência [66].

Os cálculos dos perfis encontrados na literatura para esta espécie partem da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac, onde as integrais de recobrimento são fatoradas do somatório dentro de um fator constante [66], ou é efetivamente computada [71], ou também através do formalismo do tempo [69]. Comparando-se a figura VII.4 com as reportadas na literatura, vemos que o método de transformada também funciona adequadamente quando introduzimos mais de um estado eletrônico ressonante.

Os dados experimentais do $\text{Co(en)}_3\text{Cl}_2$ [66,71] não mostram dispersão da razão de depolarização para o modo em 526 cm^{-1} , isto é, ρ permanece constante em 0,33 em toda a região da banda de absorção no visível. Se as transições envolvidas fossem perpendicularmente polarizadas, a razão de depolarização mostraria dispersão nessa região de energia. Embora não seja o caso deste sistema, é interessante notar que com o método de transformada poderíamos calcular a curva $\rho(\omega_L)$ supondo uma transição contribuindo com, por exemplo, α_{xx} e a outra com α_{yy} ao tensor de polarizabilidade (como na seção anterior, devemos empregar os invariantes de Placzek). A figura VII.5 contém curvas de dispersão

da razão de depolarização calculadas pelo método de transformada, seja unicamente pelo mecanismo de Franck-Condon (eq. VII.1) ou com a inclusão de acoplamento não-Condon. De fato, a vantagem de se investigar a curva $\rho(\omega_L)$ reside em que ela é geralmente muito mais sensível às alterações dos parâmetros físicos do que o próprio perfil Raman ressonante [73,74].

gura VII.5. Dispersão da razão de depolarização calculada pelo
 todo de transformada a partir do espectro de absorção simulado
 fig. VII.2: (...) $\xi_{\bullet} = \xi_{\bullet} = 1$, $m_{\bullet} = m_{\bullet} = 0$; (—) $\xi_{\bullet} = \xi_{\bullet}$
 1 , $m_{\bullet} = -m_{\bullet} = 0,1$.

VII.3. CONCLUSÃO.

Os resultados desta seção revelam a potencialidade do método de transformada em casos de interferência eletrônica, desde que seja possível a deconvolução das bandas de absorção envolvidas. Esta seção amplia as possibilidades teóricas do método de transformada discutidas na literatura. O estudo descrito nesta seção foi apresentado na 14^a reunião da Sociedade Brasileira de Química (trabalho FQ-034).

VIII. CÁLCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN DOS COMPLEXOS $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ PELO MÉTODO DE TRANSFORMADA.

VIII.1. INTRODUÇÃO.

Nesta seção apresentamos o estudo dos complexos de 1,3 ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato (ou dimercapto-isotitritona, dmit) com zinco (II) e níquel (II). Esse ligante dianiônico forma complexos estáveis, por exemplo, o $[\text{Ni}(\text{dmit})_2][\text{NBU}_4]_2$, com a estrutura:

que passamos a denominar como $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ e $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$. Tais sistemas foram detalhadamente investigados no Laboratório de Espectroscopia Molecular do IQ-USP no trabalho de doutoramento de Wagner José Barreto. Foram discutidas as sínteses dos complexos, seus espectros eletrônicos e perfis Raman ressonante. Aqui, limitamos a discussão ao cálculo dos perfis, onde foi possível a união do trabalho experimental prévio com a análise teórica pelo método de transformada, através dos programas apresentados na

seção V.

Os complexos com o ligante dmit, o qual pertence a classe de compostos conhecidos como ditiolenos, apresentam em seu espectro eletrônico bandas de absorção muito intensas, em alguns casos em energias muito baixas, devido a extensiva deslocalização eletrônica ao longo de toda a sua estrutura. Por isso, tal espécie tem recebido considerável interesse nos últimos anos no contexto de materiais condutores não metálicos [75]. Neste sentido, é essencial um conhecimento detalhado de sua estrutura eletrônica, onde a atribuição de seu espectro eletrônico é um passo fundamental. No caso do $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$, uma banda forte em aproximadamente 515 nm foi atribuída a uma transição interna do ligante, uma vez que ela também está presente praticamente na mesma posição no espectro do sal de sódio do ligante [76]. Para o complexo de níquel (II), no entanto, não há uma atribuição prévia na literatura.

Deve-se enfatizar que em sistemas como esse, onde há um alto grau de deslocalização eletrônica, perde muito do sentido a classificação de transições eletrônicas como internas do ligante, inter-ligante, transferência de carga do metal para ligante ou vice-versa. Portanto, o objetivo desta seção é mostrar a eficiência de perfis de excitação Raman na caracterização de transições eletrônicas, aliás, uma aplicação básica do efeito Raman ressonante. No presente trabalho estamos interessados na análise teórica realizada com o método de transformada, a qual veremos a

seguir. O desenvolvimento experimental do estudo foi objeto da tese de doutoramento de Wagner J. Barreto, cujos detalhes, por exemplo, a síntese dos complexos, encontra-se na referência [77]. Aqui, citaremos apenas os pormenores relacionados à obtenção dos perfis experimentais.

VIII.2. EXPERIMENTAL.

Os espectros Raman foram obtidos usando-se um espectrômetro Jarrel-Ash 25-300, com duplo monocromador e detecção por contagem de fótons. Os espectros foram excitados com várias linhas de laser de íons Ar^+ e Kr^+ , modelos 165 da Spectra-Physics. Foi empregada uma cela rotatória para líquidos, e as intensidades das linhas Raman, em termos de altura do pico, foram medidas em relação à banda Raman do solvente, 660 cm^{-1} do clorofórmio para $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$ e 900 cm^{-1} da acetonitrila para $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, as quais, então, atuam como padrão interno. Os espectros eletrônicos foram obtidos num espectrofotômetro UV-VIS da HP, modelo 8452-A, acoplado a um microcomputador tipo PC, fornecendo o espectro digitalizado a ser utilizado pelos programas desenvolvidos para o método de transformada.

VIII.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A figura VIII.1 contém os espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{NBu}_4]_2$ (em clorofórmio) e $[\text{Ni}(\text{dmit})_2][\text{NBu}_4]_2$ (em acetonitrila), onde podemos observar as bandas no visível em 498 nm e 595 nm, respectivamente. No complexo com Zn (II), tanto a banda em 498 nm como a 314 nm são atribuídas a transições internas do ligante [76]. Para o complexo de Ni (II), a grande dependência do máximo da banda em 595 nm com o solvente utilizado (enquanto que a 406 nm é pouco sensível), leva-nos a interpretá-la com caráter de transferência de carga níquel- $\rightarrow$ dmit. Além disso, devido à mencionada deslocalização eletrônica, devemos preferencialmente falar em termos de contribuições internas do ligante e de transferência de carga, em vista do que, a análise dos perfis Raman mostrar-se-á primordial.

Os modos vibracionais intensificados no espectro Raman quando em ressonância com a banda de absorção no visível, são: estiramento metal-enxofre, $\nu(\text{M-S})$, 345 cm^{-1} para o complexo de zinco e 320 cm^{-1} para o complexo de níquel; modo interno do ligante, provavelmente deformação do anel, 530 cm^{-1} para o complexo de zinco e 520 cm^{-1} para o de níquel; modo interno do ligante, $\nu(\text{C=C})$, 1420 cm^{-1} para o zinco e 1445 cm^{-1} para o níquel.

Os perfis de excitação Raman experimentais, usando linhas do laser de íon argônio (457,9; 465,8; 472,0; 476,5; 488,0; 496,5; 501,7; 514,5 nm) e kriptônio (568,0; 647,0; 676,0 nm) são

mostrados na figura VIII.1, junto com os espectros de absorção, e na figura VIII.2 com os calculados pelo método de transformada. Os espectros Raman excitados com algumas radiações laser são mostrados nas figuras VIII.3 e VIII.4, respectivamente, para os complexos $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$ e $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, mas lembramos que o interesse aqui reside essencialmente nos perfis de excitação Raman.

Observando os pontos experimentais dos perfis na fig. VIII.1, notamos imediatamente uma diferença marcante entre os complexos de zinco e níquel. No primeiro, é mais intenso o perfil do modo $\nu(\text{C}=\text{C})$ do que do modo $\nu(\text{Zn}-\text{S})$, enquanto que no complexo de níquel o perfil do modo $\nu(\text{Ni}-\text{S})$ é mais intenso que $\nu(\text{C}=\text{C})$ (os dados na figura VIII.1 estão na mesma escala). Pelo ajuste das intensidades relativas dos perfis podemos obter, para um dado complexo, os valores relativos dos deslocamentos das coordenadas normais de equilíbrio dos vários modos no estado eletrônico excitado, através do parâmetro de acoplamento tipo Condon, ξ_i . Tais valores mostrarão como as transições eletrônicas para os dois complexos são diferentemente localizadas na ligação metal-ligante.

Mas, para reproduzir os dados experimentais de alguns modos, foi necessário a inclusão do termo de acoplamento não-Condon, ou seja, empregamos a equação (IV.6) com $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f$. Como as frequências vibracionais dos três modos em questão são significativamente diferentes, por exemplo, aproximadamente de 340 cm^{-1} para 1440 cm^{-1} , é importante manter o fator de

Figura VIII.1. Espectro de absorção dos complexos: (a) $[\text{Zn}(\text{dmit})_2][\text{NBu}_4]_2$ em clorofórmio e perfis Raman experimentais dos modos: 345 cm^{-1} (+) , 530 cm^{-1} (•) e 1420 cm^{-1} (o) . (b) $[\text{Ni}(\text{dmit})_2][\text{NBu}_4]_2$ em acetonitrila e perfis Raman experimentais dos modos: 320 cm^{-1} (+) , 520 cm^{-1} (•) e 1445 cm^{-1} (o) , (intensidades em unidades arbitrárias e na mesma escala).

Tabela VIII.1. Parâmetros obtidos pelo ajuste do formato e intensidades relativas dos perfis calculados pelo método de transformada com os perfis experimentais.

	[Zn(II)(DMIT) ₂] ²⁻		[Ni(II)(DMIT) ₂] ²⁻	
	ξ	m	ξ	m
√ (M-S)	0,662	0,023	1,100	0
estiramento. do anel	1,000	0,020	1,000	0
√ (C=C)	0,326	-0,097	0,160	-0,0462

Figura VIII.2. Perfis experimentais e calculados pelo método de transformada (eq. VIII.1) para os modos: (a) 345 cm^{-1} , (b) 530 cm^{-1} , (c) 1420 cm^{-1} do complexo $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$ em clorofórmio e (d) 320 cm^{-1} , (e) 520 cm^{-1} , (f) 1445 cm^{-1} do complexo $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$ em acetonitrila, (intensidades em unidades arbitrárias).

Figura VIII.3. Espectros Raman de $[\text{ZnCdmit})_2]^{2-}$, 6.10^{-4} M em clorofórmio, com excitação laser em: A, 457,9 nm; B, 465,8 nm; C, 476,5 nm; D, 488,0 nm; E, 496,5 nm; F, 501,7 nm; G, 514,5 nm. A banda indicada (+) é a banda do solvente usada como padrão interno.

Figura VIII.4. Espectros Raman de $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$, $2 \cdot 10^{-3}$ M em acetonitrila, com excitação laser em: A, 457,9 nm; B, 472,0 nm; C, 476,0 nm; D, 514,5 nm; E, 647,1 nm; F, 676,0 nm. A banda indicada (+) é a banda do solvente usada como padrão interno.

distribuição térmica ainda no termo de primeira ordem, como na eq. (IV.17). Portanto, a expressão do método de transformada usada para calcular os perfis de excitação da transição Raman fundamental do modo f, é [35,40]:

$$I_R(\omega_L) = (\langle n_f \rangle + 1) \left| -\xi_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f)] \right| + \quad (VIII.1), \\ + m_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f)]^2$$

onde $\langle n_f \rangle$ é dado pela eq. (IV.18) (notar que na temperatura ambiente $\langle n_{940} \rangle + 1 \cong 1,258$, enquanto que $\langle n_{1440} \rangle + 1 \cong 1,001$).

O ajuste do formato e intensidade de linha dos perfis resultou nos parâmetros dados na tabela VIII.1, os quais estão normalizados para o modo em cerca de 530 cm^{-1} em ambos complexos. Pela figura VIII.2 notamos que não obtemos um perfil teórico satisfatório apenas para o modo em 1440 cm^{-1} do complexo de níquel. Embora para o complexo de níquel não tenhamos suficientes linhas laser na região da transição ressonante, os parâmetros são confiáveis porque os formatos de linha dos perfis são muito sensíveis a alterações dos parâmetros, e na tabela VIII.1 está o melhor conjunto deles.

O cálculo dos perfis pelo método de transformada mostra que o perfil do modo de estiramento metal-ligante para o complexo de níquel é reproduzido via o mecanismo do termo A de Albrecht, enquanto que para o complexo de zinco isto não é possível. Isto

leva-nos a acreditar num maior deslocamento da coordenada de equilíbrio sob excitação eletrônica desse modo normal para o complexo de níquel. Isto é, sugere-nos uma transição eletrônica mais localizada na ligação metal-ligante para o complexo de níquel. De fato, o parâmetro de acoplamento tipo Condon, ou acoplamento vibrônico linear, ξ_f , do modo metal-ligante é bem maior no complexo de níquel do que no complexo de zinco.

O parâmetro adimensional ξ_f é proporcional ao deslocamento da coordenada normal de equilíbrio em unidades de distância, Δ_f , pela relação [33,29]:

$$\Delta_f \propto \xi_f (M \cdot \omega_f)^{-1/2} \quad (\text{VIII.2}).$$

onde M é a massa envolvida no modo vibracional, ou seja, rigorosamente, é preciso uma análise de coordenadas normais. Uma vez que não é disponível a descrição exata dos modos normais para estes complexos, podemos estimar as massas envolvidas nas vibrações considerando a presente atribuição dos modos e supondo-os não acoplados. De forma análoga à referência [29], a massa, em unidades de massa atômica, envolvida no modo metal-ligante, $\nu(M-S)$, é metade da massa de todo o ligante, $(3M_C + 5M_S)/2 = 98$; para o modo $\nu(C=C)$ é 12 e para o modo de estiramento do anel é a massa do anel, $3M_C + 2M_S = 100$.

Nesta aproximação, obtemos a seguinte relação entre os deslocamentos:

$$[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}, \quad \Delta_{345} : \Delta_{530} : \Delta_{1420} = 0,84 : 1 : 0,57 \quad \text{e}$$

$$[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}, \quad \Delta_{320} : \Delta_{520} : \Delta_{1445} = 1,40 : 1 : 0,27 \quad .$$

Apesar dos prováveis erros nos valores estimados para as massas envolvidas nos modos vibracionais, é muito significativo o fato do complexo de zinco apresentar deslocamentos Δ_f semelhantes para os modos $\nu(\text{C}=\text{C})$ e $\nu(\text{M}-\text{S})$, enquanto que no complexo de níquel $\nu(\text{M}-\text{S})$ é muito mais deslocado que $\nu(\text{C}=\text{C})$.

Devemos lembrar que os deslocamentos relativos Δ_f acima são desvios de coordenadas normais, ou seja, para conhecê-los em termos de coordenadas internas também seria necessária a análise de coordenadas normais. Mas é suficiente para a atribuição das transições eletrônicas a interpretação comparativa entre os dois complexos pelo parâmetro ξ_f .

Quando comparamos o deslocamento ao longo da coordenada metal-enxôfre nos complexos de zinco e níquel, é claro que o deslocamento é muito maior no último. Conclui-se, portanto, que no complexo de níquel a transição em 595 nm tem maior caráter de transferência de carga (provavelmente metal-ligante). De acordo com a grande deslocalização eletrônica dessas espécies, devemos falar que a participação da entidade Ni-S no cromóforo é muito mais significativa do que a participação Zn-S no correspondente $[\text{Zn}(\text{dmit})_2]^{2-}$.

Pelo mecanismo do termo A de Albrecht (o mecanismo de Franck-Condon), de fato, espera-se a intensificação ressonante

mais pronunciada para os modos que, sob excitação eletrônica, apresentam o maior deslocamento da coordenada de equilíbrio. Portanto, o método de transformada facilmente colocou em base quantitativa a mencionada observação evidente tirada dos pontos experimentais da figura VIII.1, a saber, que o modo $\nu(\text{Ni-S})$ é muito mais intensificado que o $\nu(\text{Zn-S})$. Adicionalmente, por esta figura observamos que apenas o perfil experimental do modo do ligante em 520 cm^{-1} para o complexo de níquel é visto aumentar quando aproxima-se a transição em 407 nm, assim sugerindo, mas insuficiente para confirmar, que as duas transições são de diferente natureza para o complexo $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^{2-}$.

VIII.4. CONCLUSÃO.

A obtenção de valores relativos de acoplamento tipo Condon (ξ_f) é uma proposta básica do método de transformada, e este trabalho é um exemplo direto de uma aplicação fundamental de perfis Raman ressonante, ou seja, na atribuição de transições eletrônicas. O trabalho reportando os resultados desta seção foi publicado no Journal of Molecular Structure [77].

IX. CALCULO DE PERFIS DE EXCITAÇÃO RAMAN DE TETRAIODETO DE TITANIO, TiI_4 , PELO MÉTODO DE TRANSFORMADA.

IX.1. INTRODUÇÃO.

Tetraiodeto de titânio, TiI_4 , foi objeto de estudo realizado neste laboratório por Márcia A. L. Temperini e Wagner J. Barreto em 1979, cujos resultados não foram publicados. Nesse estudo, foram levantados pela primeira vez os perfis de excitação Raman experimentais dessa espécie, pois trabalhos anteriormente publicados investigaram apenas o espectro Raman ressonante e não os perfis [78,79]. Apesar das características muito favoráveis para uma investigação teórica, ainda não se encontra na literatura o cálculo de seus perfis. Nesta seção, então, apresentamos o cálculo pelo método de transformada dos perfis de excitação Raman do TiI_4 , onde empregamos os dados experimentais obtidos por Márcia A. L. Temperini e Wagner J. Barreto.

Tetraiodeto de titânio, em solução de ciclohexano, apresenta no seu espectro Raman ressonante uma longa progressão no modo totalmente simétrico de estiramento $Ti - I$ ($\nu_1 = 161 \text{ cm}^{-1}$), quando a excitação se aproxima da sua intensa transição eletrônica com máximo em 514 nm [78,79,80,81]. Esta é atribuída como transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) [78,82]. É possível observar bandas Raman de harmônicas até $13 \nu_1$. Uma vez que a frequência vibracional correspondente à ν_1 é somente 161 cm^{-1} , componentes anti-Stokes também apresentam intensidades

apreciáveis. Além disso, como consequência da posição muito favorável de seu máximo de absorção, perfis experimentais são facilmente obtidos com as linhas disponíveis de lasers de íon argônio e kriptônio.

Apesar dessas características favoráveis, TiI_4 ainda não foi alvo de uma investigação detalhada englobando o conjunto dos perfis das várias bandas Raman. As dificuldades experimentais no trabalho com TiI_4 , devido a sua decomposição em atmosfera úmida, foram superadas por Clark [78], que, a partir da longa progressão vibracional no espectro Raman ressonante, mostrou que a anarmonicidade é muito pequena para o modo ν_1 no estado eletrônico fundamental [79]. O espectro de absorção eletrônico, fundamental no presente trabalho pois usamos o método de transformada, mereceu uma atenção especial [82], pois o máximo de absorção no visível é muito próximo ao iodo (515 nm em ciclohexano), o qual pode estar presente pela própria decomposição do TiI_4 . Apenas recentemente encontra-se na literatura uma análise teórica do efeito Raman ressonante do TiI_4 [83], mas voltada para as intensidades relativas entre a banda fundamental e as várias harmônicas, e sem a reprodução teórica dos perfis.

Portanto, no presente trabalho, utilizamos o método de transformada para o cálculo simultâneo dos perfis das bandas fundamental e harmônicas, tanto Stokes como anti-Stokes, para o modo ν_1 do TiI_4 . Mas, limitado por uma satisfatória relação sinal/ruído nos espectros Raman, foram levantados experimentalmente os perfis Stokes de ν_1 , $2\nu_1$, $3\nu_1$, $4\nu_1$ e $6\nu_1$ ($5\nu_1$

coincide com uma banda do solvente) e anti-Stokes $-\nu_1$ e $-2\nu_1$. O cálculo que reproduza o perfil da fundamental ν_1 deve, com o mesmo grupo de parâmetros, reproduzir tanto o formato como as intensidades relativas dos perfis das harmônicas e anti-Stokes, uma vez que todos os perfis correspondem ao mesmo modo vibracional.

Como mostrado na seção IV.2, pelo ajuste das intensidades relativas dos perfis calculados para as bandas fundamental e harmônicas, pode-se calcular o valor absoluto do deslocamento da coordenada de equilíbrio, ao longo do modo ν_1 , no estado eletrônico excitado em relação ao fundamental. Esta possibilidade é diretamente limitada pela qualidade do ajuste do perfil calculado com o experimental. Os bons perfis teóricos alcançados revelam o TiI_4 como um ótimo sistema para testar essa aplicação básica do método de transformada.

A significativa população térmica de níveis vibracionais excitados do modo ν_1 no estado eletrônico fundamental, também resulta na oportunidade de se verificar os efeitos de temperatura nas equações do método de transformada (ver a equação IV.17). Adicionalmente, apresentamos algumas equações do método de transformada necessárias ao presente trabalho e não encontradas na literatura. Estas se referem à componente anti-Stokes, quando incluímos no modelo um desvio da frequência vibracional ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$), e às bandas harmônicas acima de $2\nu_1$, quando incluímos o acoplamento não-Condon (m_f).

IX.2. EXPERIMENTAL.

Enfatizamos que o desenvolvimento experimental desse estudo foi efetuado previamente por Márcia A. L. Temperini e Wagner J. Barreto. Os espectros Raman ressonante de TiI_4 são bem conhecidos da literatura [78,81], mas os perfis de excitação Raman não se encontram discutidos. Uma vez que os resultados desse trabalho não foram ainda publicados, descrevemos aqui os aspectos importantes relacionados à obtenção dos perfis experimentais.

Tetraiodeto de titânio foi obtido da Sigma Co. e, uma vez que é sabido ser extremamente sensível à umidade, todas as manipulações foram executadas em linha de vácuo.

O solvente utilizado foi ciclohexano grau espectroscópico. As soluções foram seladas em celas rotatórias para a obtenção dos espectros Raman em um espectrômetro Jarrell-Ash 25-300. Os espectros Raman foram excitados com lasers Spectra Physics, modelos 165, de íon Kr^+ (647,1 , 574,8 nm) e Ar^+ (528,7 , 514,5 , 501,7 , 496,5 , 488,0 , 476,5 , 457,9 nm). As intensidades das bandas Raman, medidas pelas áreas das bandas com um planímetro, são relativas à intensidade da banda em 806 cm^{-1} do ciclohexano, usada, então, como um padrão interno.

Devido a razoável diferença da frequência da radiação espalhada da banda do padrão em relação a uma banda com deslocamento Raman, por exemplo, em 161 cm^{-1} , algumas correções tornam-se necessárias sobre os valores de intensidade. Em primeiro lugar, a própria dependência da intensidade Raman com a quarta

potência da frequência espalhada (pela eq. (II.1), vemos a dependência com $\omega_L \omega_s^3 \cong \omega_s^4$). Além desta, incluímos a dependência da sensibilidade da fotomultiplicadora e da fenda espectral efetiva com a frequência da radiação espalhada. Foi evitada uma reabsorção significativa da radiação espalhada posicionando-se o feixe do laser próximo à parede da cela rotatória.

A mesma cela foi usada para obter o espectro de absorção eletrônico em um espectrofotômetro HP 8452-A acoplado a um microcomputador tipo PC. Como na seção anterior, usamos os programas descritos na seção V, os quais empregam o espectro de absorção digitalizado diretamente nas expressões do método de transformada.

IX.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

O espectro eletrônico do TiI_4 em ciclohexano é mostrado na figura IX.1, onde as posições das radiações laser empregadas são indicadas pelas linhas verticais. Nesta figura, em linha pontilhada, está uma curva Lorentziana que suavemente extrapola a zero os extremos da banda de absorção, em vez de uma simples extrapolação linear, a qual seria muito grosseira neste caso. De fato, essa curva Lorentziana simula exatamente toda a banda de absorção do TiI_4 .

O primeiro passo no uso do método de transformada consiste no cálculo do perfil da banda fundamental Stokes, empregando o modelo das suposições padrões (eq. IV.1). O resultado desse cálculo (fig. IX.2), mostra claramente um desvio sistemático do perfil teórico para maior comprimento de onda. Em outras palavras, comparando-se com a banda de absorção (linha pontilhada na mesma figura), o perfil experimental está deslocado para maior energia. Nas suposições padrões, esse mesmo desvio do perfil teórico em relação ao experimental também ocorre para as banda harmônicas (eq. IV.12 e, por exemplo, para $2\nu_1$, a eq. IV.14) e anti-Stokes (eq. IV.16, com $m_f = 0$). Embora a longa progressão vibracional observada no espectro Raman ressonante para o modo ν_1 sugira que um simples mecanismo de Franck-Condon, isto é, o termo A de Albrecht, seria suficiente para reproduzir os perfis, este resultado indica que precisamos ir além desse modelo.

Figura IX.1. Espectro de absorção de TiI_4 , em solução em ciclohexano, mostrando a extrapolação da banda a ser empregada no método de transformada (intensidade em unidade arbitrária). As linhas verticais indicam as linhas do laser de excitação dos espectros Raman.

Figura IX.2. Perfil de excitação Raman experimental (●) e calculado nas suposições padrões (—), eq. (IV.1), para o modo 161 cm^{-1} de TiI_4 ; (....) a banda de absorção da fig. (IX.1), (intensidades em unidades arbitrárias).

No entanto, antes de prosseguir com um modelo mais elaborado, deve-se investigar se os efeitos de temperatura no método de transformada não corrigirão os perfis calculados ainda dentro das suposições padrões (eq. IV.17), uma vez que a frequência do modo é apenas 161 cm^{-1} . O fator de distribuição térmica para o modo ν_1 , na temperatura ambiente, é $\langle n_{161} \rangle = 0,848$, portanto, um valor significativo.

Como mostrado por Chan e Page [32], três condições tornam importantes os termos de maior ordem, formalmente necessários para $T \neq 0 \text{ K}$: frequência vibracional baixa (ou alta temperatura), deslocamento significativo da coordenada normal de equilíbrio sob excitação eletrônica (isto é, grande ξ_r) e uma banda de absorção com estrutura resolvida com espaçamentos pelo menos da ordem da frequência vibracional. O próprio modo ν_1 deve satisfazer também a segunda condição, pois a longa progressão vibracional no espectro Raman ressonante sugere um deslocamento considerável da curva de energia potencial do estado excitado ao longo do modo ν_1 , bastando lembrar da interpretação do mecanismo do termo A da teoria de Albrecht (seção II). Portanto, o TiI_4 é um exemplo onde consideramos o efeito de apenas uma das condições não satisfeitas, uma vez que a banda de absorção é completamente sem estrutura em solução de ciclohexano.

Precisamos investigar, então, se os termos de maior ordem, como na equação (IV.17), são importantes no formato de linha do perfil. No somatório em f' de (IV.17) consideramos apenas o próprio modo em 161 cm^{-1} . Empregamos também o próximo termo da

expansão, o qual, para uma banda Raman fundamental, é o termo de quinta ordem, não mostrado em (IV.13) [20,33]. Tais termos de maior ordem resultaram duas ordens de grandeza menores e, mesmo se fossem numericamente significativos, o formato de linha deles levaria o perfil teórico ainda para menor energia, ou seja, em sentido oposto do perfil experimental.

De acordo com a discussão da referência [32], os termos de maior ordem podem ser ignorados porque uma das condições apontadas não foi satisfeita, a saber, a banda de absorção não apresenta uma estrutura resolvida, e os vários operadores de desvio sucessivos, $\hat{\Delta}^g(\omega_f, \omega_f, -\omega_f)$, praticamente cancelam esses termos. Portanto, podemos continuar empregando as expressões do método de transformada apenas com o termo de primeira ordem, e o sistema TiI_4 deve ser compreendido dentro de um modelo mais elaborado que as suposições padrão.

A possibilidade seguinte é considerar um desvio da frequência vibracional ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$), ou seja, em vez de usar o valor da frequência vibracional do estado fundamental (161 cm^{-1}), introduz-se a frequência no estado excitado, a qual torna-se um parâmetro ajustável (eq. IV.4). Novamente, devido ao valor significativo do fator de distribuição térmica ($\langle n_f \rangle$), precisamos considerar a forma mais exata de (IV.4), isto é, a expressão (IV.19). De fato, (IV.19) reduz-se à (IV.4) se $\langle n_f \rangle \cong 0$ e $|\delta_f| \ll 1$ [33] (lembrar que (IV.19) ainda é o termo de primeira ordem, isto é, em um modelo físico além das suposições padrão, o fator $\langle n_f \rangle$ complica as expressões já no termo de primeira ordem).

Variando-se $\omega_{e,f}$ em relação a $\omega_{g,f}$ por valores fisicamente razoáveis praticamente não altera o perfil de ν_1 da figura IX.2 . Realmente, apenas na situação fisicamente inaceitável, em que $\omega_{e,f} = 320 \text{ cm}^{-1}$, o perfil teórico ajusta-se ao experimental. (Apesar de ser um resultado descartado, é interessante assinalar que esse ajuste do perfil teórico só é obtido com a expressão completa (IV.19), e a eq. (IV.4) resulta num formato de linha bem diferente). Valores razoáveis para $\omega_{e,f}$ também não melhoram o perfil das bandas $2\nu_1$ e $3\nu_1$, cujas expressões generalizadas, como a (IV.19) para a fundamental, encontram-se discutidas na literatura [31,33] (a versão simplificada, como a (IV.4) para ν_1 , é a eq. IV.15). De fato, em vez de optar por variações tão exageradas da frequência vibracional, veremos a seguir um modelo físico muito mais razoável, capaz de reproduzir simultaneamente o formato e as intensidades relativas dos vários perfis.

O perfil teórico satisfatório da fundamental Stokes , $I_{\nu_1}(\omega_L)$, foi alcançado quando introduzimos uma pequena contribuição do acoplamento não-Condon (fig. IX.3). Na equação (IV.6) usamos os parâmetros na proporção $m_{1\alpha}/\xi_{1\alpha} = 0,055$, mas com $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f = 161 \text{ cm}^{-1}$ (isto é, a eq. (VIII.1) da seção anterior) [35,40]:

$$I_{\nu_1}(\omega_L) = (\langle n_f \rangle + 1) \left| -\xi_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f)] + \right. \\ \left. + m_f [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L - \omega_f)] \right|^2 \quad (\text{IX.1}).$$

Figura IX.3. Perfis Raman experimentais das bandas 161 cm^{-1} (●) e $2 \times 161\text{ cm}^{-1}$ (+) de TiI_4 e os calculados com os parâmetros $\xi_{161} = 3,7$ e $m_{161} = 0,2035$, ($m/\xi = 0,055$), eqs. (IX.1) e (IX.3). Intensidades em unidades arbitrárias mas na correta escala experimental.

Figura IX.4. Perfil da banda de combinação $900 + 1400\text{ cm}^{-1}$ do azuleno calculado com os parâmetros: $\omega_{e,f} = \omega_{g,f}$; $\xi_{900} = 0,38$, $m_{900} = -0,095$; $\xi_{1400} = 0,78$, $m_{1400} = 0,06$, eq. (IX.2), (intensidade em unidade arbitrária).

As expressões necessárias para o cálculo de perfis de bandas harmônicas, no modelo em que há simultaneamente o acoplamento tipo Condon (acoplamento vibrônico linear, ξ_f) e o acoplamento não-Condon linear (m_f), merecem alguns comentários específicos.

As equações do método de transformada com a inclusão de acoplamento não-Condon estão explícitas na literatura apenas para os casos de ν_1 [34], $2\nu_1$ [44] e $-\nu_1$ [24]. A equação para uma banda de combinação é apresentada por Cable e Albrecht [44], mas não é mostrada a sua dedução. De acordo com essa referência, o perfil de uma banda de combinação de modos totalmente simétricos f e f' é dada por :

$$I_R(\omega_L) = (1 - 0,5\delta_{ff'}) (\langle n_f \rangle + 1) (\langle n_{f'} \rangle + 1) \quad (IX.2),$$

$$\left| \xi_f \xi_{f'} [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f) - \phi(\omega_L - \omega_{f'}) + \phi(\omega_L - \omega_f - \omega_{f'})] - \right.$$

$$- \xi_f m_{f'} [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L - \omega_f) - \phi(\omega_L - \omega_{f'}) - \phi(\omega_L - \omega_f - \omega_{f'})] -$$

$$\left. - m_f \xi_{f'} [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f) + \phi(\omega_L - \omega_{f'}) - \phi(\omega_L - \omega_f - \omega_{f'})] \right|^2$$

onde $\delta_{ff'} = 0$ se $f \neq f'$, e $\delta_{ff'} = 1$ se $f = f'$, isto é, o caso da primeira harmônica ($2\nu_1$):

$$I_{2\nu_1}(\omega_L) = (1 + \langle n_f \rangle)^2 \cdot (1/2) \left| (\xi_f)^2 [\phi(\omega_L) - 2\phi(\omega_L - \omega_f) + \right.$$

$$\left. + \phi(\omega_L - 2\omega_f)] - 2 \xi_f m_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - 2\omega_f)] \right|^2 \quad (IX.13).$$

Lu e Page [59], desenvolveram o formalismo de correladores de tempo para tratar bandas harmônicas por cálculos modelos, incluindo o acoplamento não-Condon linear. No entanto, não foi efetuada a união das expressões para a intensidade Raman e de absorção, a qual geraria o método de transformada. No apêndice II, então, partindo deste formalismo, confirmamos a eq. (IX.3). Exemplificamos a aplicação de (IX.2) no perfil da banda de combinação ($900 + 1400 \text{ cm}^{-1}$) do azuleno. O resultado desse cálculo (fig. IX.4), aqui obtido pelo método de transformada, é idêntico ao obtido pelo formalismo de correladores de tempo de Lu e Page [59].

A referência [44] sugere um meio de se obter a eq. (IX.2) de uma forma análoga à situação nas suposições padrões. Nas suposições padrões, a eq. (IV.14) para $2\nu_1$ é o resultado de duas aplicações sucessivas do operador $\hat{A}(\omega_f)$, como definido em (IV.2), sobre a função $\phi(\omega_L)$. Isto é analiticamente correto, desde que consideremos só o termo de primeira ordem [20]. Em verdade, mesmo com a variação da frequência vibracional no estado eletrônico excitado, mostra-se que o perfil de uma banda Raman $n\nu_1$ pode ser calculado com a expressão simplificada $\hat{A}^n(\omega_{\bullet,f})\phi(\omega_L)$, eq. (IV.15) [31,33].

Definindo o operador $\hat{\rho}(\omega_f)$ como

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\omega_f)\phi(\omega_L) &= \{ -\xi_f [1 - \hat{\sigma}(\omega_f)] + m_f [1 + \hat{\sigma}(\omega_f)] \} \phi(\omega_L) \\ &= -\xi_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_f)] + m_f [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L - \omega_f)] \end{aligned} \quad (\text{IX.4}),$$

a expressão (IV.6) para ν_1 (com $\omega_{e,f} = \omega_{g,f}$) é simplesmente escrita como $|\hat{\rho}(\omega_f)\phi(\omega_L)|^2$. De fato, duas aplicações sucessivas, $\hat{\rho}(\omega_f)\hat{\rho}(\omega_f)\phi(\omega_L)$, resulta exatamente o termo dentro do módulo quadrado de (IX.2), desde que termos com $(m_f)^2$ sejam ignorados, uma vez que m_f é numericamente pequeno.

Em suma, n aplicações sucessivas de $\hat{\rho}(\omega_f)$ sobre $\phi(\omega_L)$, como definido em (IX.4), resultaria no perfil da banda Raman $n\nu_1$ (ver o apêndice II). Portanto, no presente trabalho propomos a expressão do método de transformada abaixo para o cálculo do perfil da segunda harmônica ($3\nu_1$) de um modo totalmente simétrico, com acoplamento não-Condon incluído:

$$\begin{aligned}
 I_{3\nu_1}(\omega_L) &= (1 + \langle n_f \rangle)^3 \cdot (1/6) \left| -(\xi_f)^3 [\phi(\omega_L) - 3\phi(\omega_L - \omega_f) + \right. \\
 &+ 3\phi(\omega_L - 2\omega_f) - \phi(\omega_L - 3\omega_f)] + 3(\xi_f)^2 m_f [\phi(\omega_L) - \\
 &- \phi(\omega_L - \omega_f) - \phi(\omega_L - 2\omega_f) + \phi(\omega_L - 3\omega_f)] \left. \right|^2
 \end{aligned}
 \tag{IX.5}$$

A figura (IX.3) mostra, junto com o perfil de ν_1 e os dados experimentais, o perfil da banda $2\nu_1$ (eq. IX.3). Na fig. (IX.6) está o perfil de $3\nu_1$ (eq. IX.5). O perfil da banda fundamental anti-Stokes ($-\nu_1$) é mostrado na figura (IX.5), como calculado pela equação (IV.16) [24]. Todos os perfis foram calculados com os mesmos parâmetros, como será discutido em

Figura IX.5. Perfis Raman experimentais do modo 161 cm^{-1} Stokes (●) e anti-Stokes (+) de TiI_4 , e os calculados com os mesmos parâmetros da fig. IX.3, pelas eqs. (IX.1) e (IX.6).

Figura IX.6. Perfil Raman experimental da banda Stokes $3 \times 161\text{ cm}^{-1}$ de TiI_4 e o calculado com os parâmetros $\xi_{161} = 3,1$ e $m_{161} = 0,155$ ($m/\xi = 0,050$), eq. (IX.5). Intensidade em unidade arbitrária mas na mesma escala da figura IX.3.

Figura IX.7. Perfil Raman experimental da banda anti-Stokes -2×10^4 cm^{-1} de TiI_4 e o calculado com os parâmetros $\xi_{101} = 3,65$ e $m_{101} = 0,219$, ($m/\xi = 0,060$), eq. (IX.7). Intensidade em unidade arbitrária mas na mesma escala da figura IX.3.

detalhes abaixo.

A figura (IX.5) apresenta conjuntamente o perfil da fundamental Stokes e anti-Stokes para efeito de comparação das intensidades relativas, de acordo com os perfis experimentais. Como veremos a seguir, as intensidades relativas são muito importantes na presente análise e, por isso, devemos lembrar que na eq. (IV.16) para $-\nu_1$, o fator multiplicativo relacionado à distribuição térmica é apenas $\langle n_f \rangle$, e não $(\langle n_f \rangle + 1)$ [20]:

$$I_{-\nu_1}(\omega_L) = \langle n_f \rangle \left| \xi_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L + \omega_f)] + m_f [\phi(\omega_L) + \phi(\omega_L + \omega_f)] \right|^2 \quad (IX.6).$$

Dentro das suposições padrões, a expressão para $-2\nu_1$ está disponível na literatura [20], mas não quando m_f é considerado, como no presente caso. Propomos, então, a expressão

$$I_{-2\nu_1}(\omega_L) = \langle n_f \rangle^2 \cdot (1/2) \left| (\xi_f)^2 [\phi(\omega_L) - 2\phi(\omega_L + \omega_f) + \phi(\omega_L + 2\omega_f)] + 2 \xi_f m_f [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L + 2\omega_f)] \right|^2 \quad (IX.7),$$

a qual é obtida da mesma forma que (IX.3), isto é, usando-se duas vezes o operador $\hat{\rho}(\omega_f)$, mas agora definido como

$$\hat{\rho}(\omega_f) = \xi_f [1 - \hat{\sigma}(\omega_f)] + m_f [1 + \hat{\sigma}(\omega_f)] ,$$

de acordo com a operação contida em (IX.6). O resultado da aplicação de (IX.7) para o perfil da banda $-2\nu_1$ do TiI_4 é mostrado na figura (IX.7), junto com o perfil experimental.

Na sequência de (IX.5), podemos chegar às equações para $4\nu_1$ e $6\nu_1$, cujos perfis experimentais também foram obtidos. No entanto, os perfis calculados apresentam-se muito estruturados, certamente devido à ocorrência de vários termos $\phi(\omega_L - n\omega_f)$. Infelizmente, isto tornou impossível o ajuste do perfil teórico com o experimental das harmônicas $4\nu_1$ e $6\nu_1$.

A existência do acoplamento não-Condon, formalmente acarreta o acoplamento vibrônico quadrático, isto é, o desvio de frequência ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$) e/ou a rotação Duschinsky [84,85]. Podemos facilmente testar a influência da variação da frequência vibracional para o perfil de ν_1 : simplesmente variando-se o valor da frequência vibracional, em torno de 161 cm^{-1} , por valores razoáveis, pelo mesmo programa empregado no cálculo acima (eq. IV.6). Variações significativas de $\omega_{e,f}$ não produziram alterações visíveis no perfil de ν_1 mostrado na figura IX.3.

Podemos imaginar que o perfil de outra banda seja mais sensível à variação da frequência vibracional, e possa revelar o melhor valor para $\omega_{e,f}$. No entanto, encontra-se na literatura a expressão do método de transformada com a inclusão simultânea de ξ_f , m_f e $\omega_{e,f}$ apenas para a fundamental Stokes [35]. Portanto,

precisamos deduzir uma nova equação e, nesse sentido, optamos por generalizar a equação para a fundamental anti-Stokes, eq. (IX.6).

Assim, novamente partindo do formalismo de correlatores de tempo, introduzimos em (IX.6) o valor da frequência vibracional do estado excitado. O resultado dessa dedução, mostrada no apêndice III, revela que, para a fundamental anti-Stokes, não basta trocar $\omega_f (= \omega_{g,f})$ por $\omega_{e,f}$ (veja que, para a fundamental Stokes, a eq. (IX.1) torna-se a (IV.6) simplesmente trocando ω_f por $\omega_{e,f}$, além de uma renormalização dos parâmetros ξ_f e m_f). A equação obtida no Apêndice III é:

$$I_{-\nu_1}(\omega_L) = \langle n_f \rangle \left| -\xi_f^{RR} [\phi(\omega_L + \omega_{g,f}) - \phi(\omega_L - (\omega_{e,f} - \omega_{g,f}))] + \right. \\ \left. + m_f^{RR} [\phi(\omega_L + \omega_{g,f}) + \phi(\omega_L - (\omega_{e,f} - \omega_{g,f}))] \right|^2 \quad (IX.8).$$

A equação acima, então, é uma proposta de generalização da equação encontrada na referência [24], para a fundamental anti-Stokes. De fato, fazendo-se $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f$, identifica-se a eq.(IX.8) com a (IX.6). Pelo perfil de $-\nu_1$, de acordo com (IX.8), também não detectamos alterações significativas do perfil teórico quando variamos $\omega_{e,f}$. Nesse sentido, concluímos que $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f = 161 \text{ cm}^{-1}$.

Portanto, o presente estudo compreendeu o cálculo simultâneo dos perfis das bandas Raman ν_1 , $2\nu_1$, $3\nu_1$, $-\nu_1$ e $-2\nu_1$.

Apenas os pontos experimentais localizados já na cauda de menor energia da banda de absorção mostram um desvio sistemático em relação aos perfis teóricos. De fato, pontos situados fora da região de absorção, ou seja, numa pré-ressonância, são esperados não concordarem muito adequadamente com o perfil calculado, devido provavelmente ao fato de que nas expressões do método de transformada não está incluído o termo não ressonante da equação de Kramers-Heisenberg-Dirac (eq. II.2), que já pode ser importante nessa região fora da ressonância. Mas os pontos restantes, incluindo a região de maior energia, são satisfatoriamente reproduzidos.

O formato de linha desses cinco perfis foram obtidos com um só parâmetro, a saber, a razão $m_{101}/\xi_{101} = 0,055 \pm 0,005$. Este valor representa a média obtida a partir dos vários perfis, cuja incerteza relaciona-se ao melhor ajuste do perfil teórico de cada banda. Por exemplo, enquanto que o melhor perfil teórico para $3\nu_1$ é obtido com $m_{101}/\xi_{101} = 0,050$, para a banda $-2\nu_1$ o melhor valor é $m_{101}/\xi_{101} = 0,060$. Mas, variando-se m_{101}/ξ_{101} por $\pm 0,005$ para cada perfil, não observa-se alteração significativa no formato do mesmo. Em outras palavras, o valor m_{101}/ξ_{101} indicado nas figuras é o melhor ajuste para cada perfil, mas, dentro dessa faixa de valores, todos os perfis calculados ainda são satisfatórios.

Todos os dados experimentais nas figuras IX.3, 5, 6 e 7

estão na mesma escala. Assim, ajustando-se agora as intensidades relativas, podemos obter o valor absoluto para ξ_{101} , desde que mantenhamos a proporção $m_{101}/\xi_{101} = 0,055$. Os perfis teóricos com as intensidades ajustadas, já mostrados nas figuras anteriores, resultam em $\xi_{101} = 3,7 \pm 0,1$ (então, $m_{101} = 0,2035$), ou seja, uma incerteza menor que 3 %. (Apenas a comparação da intensidade da banda ν_1 com a $3\nu_1$ resulta num valor significativamente menor, isto é, $\xi_{101} = 3,1$, o qual não foi considerado). Portanto, dentro desta incerteza, as alterações das intensidades relativas são pouco visíveis.

Na seção VIII, como tratamos com diferentes modos normais, o máximo que obtivemos foi a relação entre os vários ξ_f e, conseqüentemente, entre os deslocamentos das coordenadas de equilíbrio sob excitação eletrônica. Sem o cálculo simultâneo do perfil de uma harmônica, ou uma banda de combinação, o método de transformada só fornece os valores relativos dos ξ_f . Os valores absolutos poderiam ser obtidos apenas com um cálculo modelo, onde todos os parâmetros são usados conjuntamente para calcular o perfil de um dado modo. (Isto poderia ser feito através do formalismo do tempo apresentado na seção III.3). No caso do TiI_4 , onde são disponíveis vários perfis, todos relacionados ao mesmo modo de estiramento $\text{Ti} - \text{I}$, apenas um valor de ξ_{101} resulta nas intensidades relativas obtidas experimentalmente. Isto é, se o parâmetro ξ_{101} é maior ou menor que $3,7 \pm 0,1$, as intensidades relativas dos vários perfis calculados não se ajustam com o experimental, embora o formato de linha de cada perfil continue em

ótima concordância, pois este é dado apenas pela relação $m_{\text{iodo}}/\xi_{\text{iodo}}$
 $= 0,055 \pm 0,005$.

O acoplamento tipo Condon, ξ_f , é um parâmetro adimensional que quantifica o deslocamento da coordenada normal de equilíbrio sob excitação eletrônica. Como chegamos ao seu valor absoluto, podemos obter o valor absoluto do deslocamento em unidades de distância (Δ_f). Além disso, se consideramos que a descrição do modo ν_1 é puramente o estiramento totalmente simétrico Ti - I, podemos relacioná-lo à variação da distância de equilíbrio da ligação Ti - I ($\delta_{\text{Ti-I}}$). A relação necessária é [15,29,33,86]:

$$\delta_{\text{TiI}_4} = (\hbar/M_I 2\pi c \omega_f)^{1/2} \cdot (1/2) \cdot \xi_{\text{iodo}} \quad (\text{IX.9}),$$

onde M_I é a massa do iodo.

A variação obtida da distância de equilíbrio Ti - I sob excitação eletrônica é $\delta_{\text{TiI}_4} = 0,105 \text{ \AA}$. Isto representa uma variação de 4 % sobre a distância Ti - I no estado eletrônico fundamental (2,61 Å, [82]). O único cálculo para o TiI_4 encontrado na literatura, concluiu que $\delta_{\text{Ti-I}} = 0,078 \text{ \AA}$ [83]. No entanto, naquele trabalho não foram calculados os perfis Raman ressonante, mas apenas as intensidades relativas de bandas harmônicas dentro de um espectro Raman, para algumas radiações do laser de excitação. Foi assumido um mecanismo de Franck-Condon para a intensificação ressonante e a frequência vibracional no estado eletrônico excitado foi considerada $\omega_{e,f} = 145 \text{ cm}^{-1}$ [83]. No presente trabalho, tal frequência não resultou em melhores perfis

A compreensão da distorção da geometria molecular no estado eletrônico excitado é um dos objetivos finais de um cálculo de perfis de excitação Raman [29]. Neste sentido, o presente trabalho revelou o TiI_4 como um excelente exemplo. É interessante concluir esse estudo relacionando os resultados aqui alcançados com informações conhecidas a respeito dos estados excitados deste sistema ou de espécies análogas.

A variação da distância de equilíbrio Ti - I no estado eletrônico excitado ressonante é 0,105 Å. Mas esta variação pode ser tanto um aumento como uma diminuição da distância da ligação, isto é, foi obtido o valor absoluto do parâmetro ξ_r , a menos de seu sinal. Isto deve ser inferido a partir de considerações sobre os orbitais envolvidos na transição eletrônica em questão. (Mesmo com os cálculos modelos do formalismo do tempo, onde ξ_r de todos os modos são usados concomitantemente, a mesma ambiguidade prevalece. Isto ocorre porque a intensidade Raman é dada pelo módulo quadrado das expressões, seja no formalismo do tempo (seção III.3) ou no método de transformada).

A banda de absorção do TiI_4 centrada em 19600 cm^{-1} (514 nm) refere-se a uma transição de transferência de carga, no sentido ligante-metal (LMCT), uma vez que titânio (IV) é um íon d^0 . O diagrama abaixo mostra as energias relativas dos orbitais moleculares para um íon tetraédrico genérico, $[\text{MX}_4]^{n-}$, (onde X é um halogênio), [87]:

A transição eletrônica em ressonância estudada no TiI_4 , refere-se a transição de um elétron de um orbital não ligante $1t_1$ para um orbital anti-ligante $2e$. Trata-se, então, de uma transição permitida por dipolo elétrico, $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ [87]. Portanto, como está sendo populado um orbital anti-ligante, a variação da distância de equilíbrio $Ti - I$ no estado excitado significa um aumento da distância desta ligação, em relação ao estado eletrônico fundamental.

O cálculo dos perfis mostrou também a existência de um acoplamento não-Condon para o modo ν_1 . Como mostrado no capítulo

II, a dependência do momento de transição eletrônico com a coordenada normal, a qual é quantificada por m_f , pode ser relacionada com o acoplamento vibrônico do tipo Herzberg-Teller. O modo normal, então, é responsável pelo acoplamento do estado ressonante com outro estado eletrônico excitado (eq. II.6). Mas, como no caso do TiI_4 , o modo ν_1 é um modo totalmente simétrico, ele só pode acoplar estados da mesma simetria. Se o estado ressonante é 1T_2 , a presença do parâmetro m_f no cálculo dos perfis necessita de outro estado 1T_2 próximo em energia.

As outras duas bandas observadas no espectro de absorção do TiI_4 localizam-se em 25000 cm^{-1} (400 nm) e 27800 cm^{-1} (359 nm). As atribuições possíveis são $1t_1 - 4t_2$ e $3t_2 - 2e$, respectivamente, e a diferença de energia com a banda no visível sugere que $1t_1 - 4t_2$ seja a banda em 27800 cm^{-1} (a diferença de aproximadamente 8000 cm^{-1} seria, então, o valor de $10Dq$). Seja qual for a atribuição, essas bandas de absorção também se referem à transições permitidas $^1A_1 - ^1T_2$ [87]. Portanto, a presença do acoplamento não-Condon, isto é, o acoplamento vibrônico tipo Herzberg-Teller (ou o termo B de Albrecht), para o modo de estiramento totalmente simétrico do TiI_4 , está coerente com a existência de outro estado excitado próximo em energia; e da mesma espécie de simetria que o estado eletrônico ressonante.

IX.4. CONCLUSÃO.

Este estudo detalhado dos perfis de excitação Raman do TiI_4 , em solução de ciclohexano, mostrou a aplicação do método de transformada em um novo sistema, além de exigir algumas equações não encontradas na literatura. As novas expressões apresentadas nesta seção se referem a perfis de bandas harmônicas (ou bandas de combinação) acima de $2\nu_f$, com acoplamento não-Condon (m_f) incluído no modelo, e perfis de bandas fundamentais anti-stokes, com a inclusão simultânea de m_f e variação da frequência vibracional no estado eletrônico excitado ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$).

Foram calculados os perfis das bandas Raman Stokes ν_1 , $2\nu_1$ e $3\nu_1$ e anti-Stokes $-\nu_1$ e $-2\nu_1$, todas referentes ao modo de estiramento totalmente simétrico $\text{Ti} - \text{I}$, cuja frequência vibracional observada no espectro Raman é 161 cm^{-1} . Apesar da baixa frequência vibracional desse modo, mostramos que os efeitos de $T \neq 0 \text{ K}$ no método de transformada podem ser ignorados neste caso. Esses cinco perfis foram reproduzidos com um único parâmetro ajustável, a saber, a relação entre acoplamento não-Condon e acoplamento tipo Condon, $m_{101}/\xi_{101} = 0,055 \pm 0,005$.

O ajuste das intensidades relativas entre os vários perfis calculados, de acordo com as intensidades experimentais, revelou o valor absoluto dos parâmetros: $\xi_{101} = 3,7 \pm 0,1$ e, então, $m_{101} = 0,2035$. Sendo o modo normal ν_1 o resultado do estiramento simétrico das ligações $\text{Ti} - \text{I}$, o parâmetro adimensional ξ_{101} foi relacionado à variação da distância de

equilíbrio da ligação Ti - I no estado eletrônico excitado, $\delta_{\text{Ti-I}}$

Obteve-se o valor $\delta_{\text{Ti-I}} = 0,105 \text{ \AA}$. Isto certamente significa um aumento da distância Ti - I, uma vez que a transição eletrônica ressonante é o resultado da excitação de um elétron para um orbital anti-ligante. Adicionalmente, a existência do acoplamento não-Condon para este modo totalmente simétrico está coerente com a presença de outro estado excitado próximo em energia e com a mesma simetria (1T_2) que o estado ressonante.

X. CONCLUSÃO.

O presente trabalho foi um estudo detalhado a respeito do método de transformada, desde um ponto de vista teórico até suas aplicações em casos reais. Ficou evidente que a sua grande vantagem reside na facilidade de implementá-lo em programas para microcomputadores. Apesar de simples em termos computacionais, é fundamental o fato de ser um método analiticamente correto, ou seja, não é o resultado de aproximações introduzidas em teorias anteriores. Por exemplo, muitos cálculos de perfis são efetuados em um limite mono-modo a fim de simplificar a computação das auto-funções e das várias integrais de recobrimento presentes na equação de Kramers-Heisenberg-Dirac. Neste sentido, o método de transformada, embora não sendo uma nova teoria, dentro de um modelo físico proposto é um procedimento formalmente exato.

A revisão detalhada realizada na seção IV permitiu conhecer o nível de complexidade das superfícies de energia potencial que pode ser incorporado no método de transformada. Isto, por sua vez, resultou na investigação de pontos não discutidos na literatura, como o cálculo de perfis de modos não-totalmente simétricos e o efeito de interferência eletrônica, bastante comuns em situações práticas. Especificamente, a possibilidade de calcular curvas de dispersão da razão de depolarização é muito interessante, pois esta é geralmente mais sensível às alterações dos parâmetros do que o próprio perfil. Embora ela seja, então, um dado experimental rico em informações,

não é analisada tão frequentemente como é o perfil de excitação, justamente porque sua interpretação precisaria da análise teórica de forma mais acentuada. Além disso, a medida do fator de depolarização com precisão razoável é mais difícil do que a medida de intensidades relativas no espectro Raman.

Acreditamos que a contribuição maior do presente trabalho, a saber, a interligação dos trabalhos experimentais previamente desenvolvidos neste laboratório através da análise teórica, foi alcançado nas duas últimas seções da dissertação. O estudo dos complexos de dmit tornou-se um exemplo quase didático de uma aplicação básica do efeito Raman ressonante, ou seja, a atribuição de transições eletrônicas. O sistema TiI_4 mostrou-se particularmente interessante, pois impôs a necessidade da derivação de algumas expressões não encontradas na literatura. Adicionalmente, o cálculo da variação da distância de equilíbrio da ligação química sob excitação eletrônica, isto é, a distorção da molécula no estado eletrônico excitado, é um dos objetivos últimos de um estudo Raman ressonante e, em particular, através do cálculo simultâneo de perfis de bandas fundamental e harmônicas, também é uma das principais propostas do método de transformada.

APENDICE I. O MÉTODO DE TRANSFORMADA PARA UM ELEMENTO GÊNÉRICO $\alpha_{\rho\sigma}$ DO TENSOR DE POLARIZABILIDADE.

Neste apêndice, partindo do formalismo de correlatores de tempo [35,40,41,57], ampliamos o método de transformada para aplicá-lo a um elemento não-diagonal $\alpha_{\rho\sigma}$ do tensor de polarizabilidade (ρ e σ são x, y ou z). Uma vez calculado cada componente $\alpha_{\rho\sigma}$ pelas expressões derivadas abaixo, o perfil é dado pela combinação destes de acordo com os invariantes de Placzek mostrados na seção VI.

Precisamos encontrar no desenvolvimento dos citados trabalhos o momento em que os índices de coordenadas são eliminados. A principal referência utilizada no presente trabalho é a referência [41], cujas expressões completas, infelizmente, não encontram-se todas publicadas. Sempre que possível, faremos referência a equações encontradas em artigos. O ponto ao qual devemos retornar é a passagem da equação (2.46) para a eq. (2.63) da referência [41], onde começa-se a considerar apenas um elemento diagonal do tensor de polarizabilidade, ou seja, simplesmente α .

Portanto, retomamos os termos $\eta(t)$ e $\rho_f(t)$ das equações (6) e (8) da ref. [35], respectivamente, e os generalizamos (esta generalização é evidente a partir da eq. (2.46) da ref. [41]):

$$\eta_{\rho\sigma}(t) = \eta^o(t) [\psi_\rho(t)\psi_\sigma(t) + \zeta_{\rho\sigma}(t)] \quad (\text{AI.1}) \quad \text{e}$$

$$\rho_{f,\rho\sigma}(t) = \rho_f^{\circ}(t) + [\psi_{\rho}(t)\psi_{\sigma}(t) + \zeta_{\rho\sigma}(t)]^{-1}. \quad (\text{AI.2}).$$

$$\cdot \{ \underline{B}^{-}(t)\psi_{\rho}(t) \underline{m}_{\sigma} + \underline{B}^{+}(t)\psi_{\sigma}(t) \underline{m}_{\rho} \}_f$$

Nas equações acima, para a dedução do método de transformada não será considerado o acoplamento não-Condon quadrático [57], da mesma forma como na ref. [35]. Isto é, o modelo físico que estamos considerando inclui o acoplamento não-Condon linear (m_f), o acoplamento vibrônico linear (ξ_f) e quadrático ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$ e $R_{ff} \neq 0$) para o modo f (ver a seção IV). Neste modelo, as funções $\eta^{\circ}(t)$ e $\rho^{\circ}(t)$ são as mesmas dadas nas eqs. (6) e (8) da ref. [35]. Na eq. (8), uma vez que não há os índices ρ e σ , o produto $\psi(t).m$ foi posto em evidência, e introduziu-se a função $\underline{W}(t) = \underline{B}^{+}(t) + \underline{B}^{-}(t)$, (a definição de $\underline{B}^{+}(t)$ encontra-se na eq. (2.54) da ref. [41]). A barra sob um símbolo significa que trata-se de uma matriz, e a notação $\{\dots\}_f$ indica o componente relacionado ao modo normal f .

Então, precisamos redefinir apenas:

$$\psi_{\rho}(t) = 1 + \underline{\tilde{m}}_{\rho} \underline{U}(t) \underline{\xi} \quad (\text{AI.3}) \text{ e}$$

$$\zeta_{\rho\sigma}(t) = \underline{\tilde{m}}_{\rho} \underline{P}^{+}(t) \underline{m}_{\sigma} \quad (\text{AI.4}),$$

onde as matrizes $\underline{U}(t)$ e $\underline{P}^{+}(t)$ são dadas também na eq. (6) de [35], e o símbolo $\sim$ indica a matriz inversa. Portanto, os índices de coordenadas ρ e σ , isto é, x , y ou z , surgem nos componentes do acoplamento não-Condon, uma vez que este refere-se a variação com

a coordenada normal do momento de transição eletrônico, o qual possui três componentes.

É a função $\rho_{f,\rho\sigma}(t)$, dada por (AI.2). que contém as operações que, aplicadas ao correlator de absorção, resulta no componente $\alpha_{\rho\sigma}$ relacionado à transição Raman fundamental do modo f. Então, de $\rho_{f,\rho\sigma}(t)$ originar-se-á o operador a ser aplicado à função $\phi(\omega_L)$, dada por (IV.3), ou seja, o próprio método de transformada [35]. Portanto, seguiremos aqui os mesmos passos para alterar a expressão (AI.2) até sua forma final.

A expansão (10) da ref. [35] é generalizada para:

$$\rho_{f,\rho\sigma}(t) = \rho^0(t) + \{ \underline{B}^+(t) \underline{m}_\rho \}_f + \{ \underline{B}^-(t) \underline{m}_\sigma \}_f \quad (\text{AI.5}),$$

onde também ignoramos contribuições de segunda ou maiores ordens nos coeficientes de acoplamento não-Condon. Explicitando as matrizes $\rho^0(t)$, $\underline{B}^+(t)$ e $\underline{B}^-(t)$, a expressão análoga à eq. (3) da ref. [40], com o acoplamento não-Condon incluído, é:

$$\begin{aligned} \rho_{f,\rho\sigma}(t) &= 2(\omega_{g,f})^{1/2} (1 + \langle n_f \rangle)^{-1} \underline{\tilde{R}} \cdot \\ &\cdot \{ \underline{f}^+(t) [\underline{I} - \underline{\theta}(-t)] \underline{\omega}_g^{-1} \underline{R} \underline{\omega}_g^{3/2} \underline{x} + [\underline{f}^-(t) [\underline{I} - \underline{\theta}(-t)] - \\ &- \underline{f}^+(t) [\underline{I} + \underline{\theta}(-t)]] \underline{R} \underline{\omega}_g^{1/2} \underline{m}_\rho + [-\underline{f}^-(t) [\underline{I} - \underline{\theta}(-t)] - \\ &- \underline{f}^+(t) [\underline{I} + \underline{\theta}(-t)]] \underline{R} \underline{\omega}_g^{1/2} \underline{m}_\sigma \} \quad f \end{aligned} \quad (\text{AI.6}).$$

As matrizes $\underline{f}^\pm(t)$ foram definidas na eq. (6) da ref. [35], $\underline{I}$ é a

matriz identidade e $\underline{\theta}(-t) = \exp(-it\underline{\omega}_0)$.

É justamente a função $\underline{\theta}(-t)$ responsável pela forma de operador de desvio característico do método de transformada (ver, por exemplo, a eq. IV.1). O fator $\exp(-it\underline{\omega}_0)$ é escrito como o operador $\hat{\sigma}(\omega_{0,f})$, o qual, quando aplicado sobre $\phi(\omega_L)$, resulta no desvio $\phi(\omega_L - \omega_{0,f})$. Com isso, a própria função $\rho_{f,\rho\sigma}(t)$ torna-se um operador, $\hat{\rho}_{f,\rho\sigma}(t)$, a ser aplicado na parte comum tanto ao correlator Raman como ao de absorção (esta é a parte identificada como $\phi(\omega_L)$ e que também contém a função $\eta(t)$) [35].

Introduzindo-se em (AI.6) a matriz com os operadores de desvio, $\hat{\sigma}(\omega_0)$, assim como a forma explícita de $\underline{f}^+(t)$ e $\underline{f}^-(t)$, além de lembrar a definição do fator de distribuição térmica $\langle n_f \rangle$, dada em (IV.18) ($1/kT = \beta$), obtemos a eq. (3.17) da ref. [41], agora generalizada:

$$\hat{\rho}_{f,\rho\sigma}(t) = \omega_{g,f}^{1/2} (1 + \langle n_f \rangle)^{-1} \tilde{R} \{ 2 .$$

$$. [\omega^- + \hat{\sigma}(\omega_g)\omega^+] R \exp(-\beta\hbar\omega_g) \hat{\sigma}(-\omega_g) R - [\hat{\sigma}(\omega_g)\omega^- + \omega^+]^{-1} .$$

$$. [I - \hat{\sigma}(\omega_g)] \omega_g^{-1} R \omega_g^{3/2} I + [\omega^- - \hat{\sigma}(\omega_g)\omega^+] R \exp(-\beta\hbar\omega_g) .$$

$$. \hat{\sigma}(-\omega_g) R - [\hat{\sigma}(\omega_g)\omega^- - \omega^+]^{-1} [I - \hat{\sigma}(\omega_g)] - [\omega^- + \hat{\sigma}(\omega_g)\omega^+] .$$

$$. R \exp(-\beta\hbar\omega_g) \hat{\sigma}(-\omega_g) R - [\hat{\sigma}(\omega_g)\omega^- + \omega^+]^{-1} [I + \hat{\sigma}(\omega_g)] .$$

$$. R \omega_g^{1/2} m_\rho - [\omega^- - \hat{\sigma}(\omega_g)\omega^+] R \exp(-\beta\hbar\omega_g) R - \quad (A1.7) .$$

$$- [\hat{\sigma}(\omega_g)\omega^- - \omega^+]^{-1} [I - \hat{\sigma}(\omega_g)] - [\omega^- + \hat{\sigma}(\omega_g)\omega^+] .$$

$$. R \exp(-\beta\hbar\omega_g) R - [\hat{\sigma}(\omega_g)\omega^- + \omega^+]^{-1} [I + \hat{\sigma}(\omega_g)] R \omega_g^{1/2} m_\sigma \} ,$$

Seguindo os passos da referência [41], também consideramos primeiro o caso onde não há mistura de modos e , depois, incluímos a matriz de mistura de modos.

MODOS COM DESLOCAMENTO DE FREQUENCIA ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$) E ACOPLAMENTO NÃO-CONDON LINEAR (m_f).

Se não há mistura de modos, temos que $R = I$, ou seja, todas as matrizes dentro do termo $[\dots]_f$ da eq. (AI.7) são diagonais. Consequentemente, o componente f contém apenas os parâmetros do modo normal f . A eq. (AI.7) simplifica-se para:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{f,\rho\sigma}(t) = & -\xi_f^{RR} \hat{\theta}_f^- + (1/2) m_{f,\rho}^{RR} [\hat{\theta}_f + \hat{\theta}_f^+] + \\ & + (1/2) m_{f,\sigma}^{RR} [-\hat{\theta}_f + \hat{\theta}_f^+] \end{aligned} \quad (\text{AI.8}),$$

onde a renormalização dos parâmetros ξ_f^{RR} e m_f^{RR} foi definida em (IV.5) e (IV.7), respectivamente. A expressão acima é uma simples generalização da eq. (11) da ref. [35], e, de fato, para ela se reduz caso $m_{f,\rho}^{RR} = m_{f,\sigma}^{RR} = m_f^{RR}$. Os termos $\hat{\theta}_f^\pm$ foram definidos na eq. (12) da mesma referência, e, aqui, introduzimos $\hat{\theta}_f$, que apresenta uma forma muito semelhante:

$$\begin{aligned} \hat{\theta}_f = & [1 - \hat{\sigma}(\omega_{e,f})] \{ 1 + \delta_f \hat{\sigma}(\omega_{e,f}) + \\ & + \langle n_f \rangle [1 - \hat{\sigma}(\omega_{e,f} - \omega_{g,f})] - \langle n_f \rangle \delta_f [\hat{\sigma}(\omega_{e,f}) - \hat{\sigma}(\omega_{g,f})] \}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{AI.9}),$$

onde o parâmetro δ_f mede o desvio da frequência vibracional, e foi definido em (IV.20).

Na situação comum em que não há uma população térmica

significativa de níveis vibracionais excitados no estado eletrônico fundamental, temos que $\langle n_f \rangle \cong 0$. Além disso, se a variação de frequência é pequena ($|\delta_f| \ll 1$), basta considerar o primeiro termo na expansão do denominador de (AI.9), como efetuado na eq. (18) da ref. [35]. A eq. (AI.8) é simplificada para:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{f,\rho\sigma}(t) &= -\xi_f^{RR} [1 - \hat{\sigma}(\omega_{e,f})] + \\ &+ (1/2) m_{f,\rho}^{RR} [1 - \hat{\sigma}(\omega_{e,f}) + 1 + \hat{\sigma}(\omega_{e,f})] + \\ &+ (1/2) m_{f,\sigma}^{RR} [\hat{\sigma}(\omega_{e,f}) - 1 + 1 + \hat{\sigma}(\omega_{e,f})] \\ &= -\xi_f^{RR} [1 - \hat{\sigma}(\omega_{e,f})] + m_{f,\rho}^{RR} + m_{f,\sigma}^{RR} \hat{\sigma}(\omega_{e,f}) \end{aligned} \quad (AI.10).$$

Portanto, o componente $\alpha_{\rho\sigma}$ do tensor de polarizabilidade é dado pela aplicação deste operador sobre a função $\phi(\omega_L)$:

$$\begin{aligned} \alpha_{\rho\sigma} &= \hat{\rho}_{f,\rho\sigma}(t) \phi(\omega_L) = -\xi_f^{RR} [\phi(\omega_L) - \phi(\omega_L - \omega_{e,f})] + \\ &+ m_{f,\rho}^{RR} \phi(\omega_L) + m_{f,\sigma}^{RR} \phi(\omega_L - \omega_{e,f}) \end{aligned} \quad (AI.11).$$

É evidente que a expressão acima é uma generalização da prévia eq. (IV.6). Naquele caso, o perfil Raman é calculado diretamente pelo seu módulo quadrado, pois considerava-se um só elemento diagonal α diferente de zero. Agora, os vários elementos $\alpha_{\rho\sigma}$, como calculados por (AI.11), são introduzidos nos

invariantes de Placzek, pelos quais tanto o perfil Raman como a curva de dispersão da razão de depolarização são calculados (eqs. VI.2 a VI.5).

Devemos notar que no correlator Raman está presente a função $\eta_{\rho\rho}(t)$, como dada por (AI.1), enquanto que no correlator de absorção encontra-se $\eta_{\rho\rho}(t)$, como pode ser visto na eq. (2.59) da ref. 41). Nesse sentido, apenas se $m_{f,\rho} = 0$ no correlator de absorção, temos que $\eta_{\rho\rho}(t) = \eta^o(t)$ e, então a expressão para a absorção estaria incluída no correlator Raman, o qual ainda possui a função $\rho_{f,\rho\rho}(t)$. Em outras palavras, devemos assumir que o espectro de absorção não contém o acoplamento não-Condon, isto é, está na aproximação de Franck-Condon, para que seja possível a relação formalmente exata entre o correlator Raman e o correlator de absorção.

Este ponto também foi notado por Stallard et. al [24], o qual chegou a mesma eq. (AI.11), mas não utilizando o formalismo do tempo (foi empregado o procedimento mostrado na seção III.2, onde são usadas relações de recorrência para as integrais de recobrimento de auto-funções do oscilador harmônico). De fato, apesar das diferentes notações, vemos que a eq. (AI.11) é idêntica à eq. (11) da ref. [24].

Finalmente, lembramos que dentro dos fatores meramente multiplicativos, que ignoramos em todas as expressões mostradas para o método de transformada, estão incluídos os momentos de transição eletrônico. Assim, para o elemento $\alpha_{\rho\rho}$ em (AI.11), está

presente o fator multiplicativo $(\mu_\rho)_g \circ (\mu_\sigma)_{\sigma g}$, (ver, por exemplo, a eq. (4) da ref. [31]). Para o estudo de modos não-totalmente simétricos, torna-se indispensável mantê-los explicitamente, o que é feito na seção VI.2, onde, portanto, a equação (VI.10) é a própria (AI.11) aqui obtida.

METODO DE TRANSFORMADA COM MUDANÇA NA COMPOSIÇÃO DOS MODOS NO ESTADO ELETRÔNICO EXCITADO.

Como mencionado acima, na ref. [24] encontra-se a mesma eq. (AI.11) derivada por outro formalismo, mas a generalização desta para incluir a matriz de rotação das coordenadas normais não encontra-se na literatura. Adotamos aqui o mesmo esquema usado para derivar (AI.11), isto é, partimos de (AI.7) e seguimos os mesmos passos das referências [40] e [41], apenas com as expressões mais gerais onde os índices de coordenadas não foram omitidos.

Aplicamos a mesma suposição como nestas referências, a saber, os modos envolvidos na mistura possuem as frequências suficientemente altas para que $\langle n_f \rangle \cong 0$ e $\exp(-\beta \hbar \omega_g) \cong 0$. Nesta aproximação, a eq. (AI.7) torna-se:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{f, \rho \sigma}(t) &= \omega_{g,f}^{1/2} \tilde{R} \mid \{ -2 (\hat{\sigma}(\omega_{\bullet}) \omega^- + \omega^+)^{-1} [\underline{I} - \hat{\sigma}(\omega_{\bullet})] \cdot \\ &\cdot \omega_{\bullet}^{-1} \underline{R} \omega_g^{3/2} \xi + [(-[\hat{\sigma}(\omega_{\bullet}) \omega^- - \omega^+])^{-1} [\underline{I} - \hat{\sigma}(\omega_{\bullet})] + \\ &+ (\hat{\sigma}(\omega_{\bullet}) \omega^- + \omega^+)^{-1} [\underline{I} - \hat{\sigma}(\omega_{\bullet})] + (\hat{\sigma}(\omega_{\bullet}) \omega^- + \omega^+)^{-1} [\underline{I} + \hat{\sigma}(\omega_{\bullet})]] \cdot \\ &\cdot \underline{R} \omega_g^{1/2} \underline{m}_{\rho} + [(\hat{\sigma}(\omega_{\bullet}) \omega^- + \omega^+)^{-1} [\underline{I} - \hat{\sigma}(\omega_{\bullet})] + \\ &+ (\hat{\sigma}(\omega_{\bullet}) \omega^- + \omega^+)^{-1} [\underline{I} + \hat{\sigma}(\omega_{\bullet})]] \underline{R} \omega_g^{1/2} \underline{m}_{\sigma} \} \end{aligned} \quad (AI.12),$$

a qual é a generalização da eq. (8) da ref. 40. As expansões realizadas nos denominadores desta equação são repetidas para a forma mais geral (AI.12). Efetuando-se as mesmas operações indicadas naquela referência, (AI.12) reduz-se para:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{f,\rho\sigma}(t) = & \sum_f \left(\frac{\omega_{g,f'}}{\omega_{g,f}} \right)^{1/2} R_{ff'} \{ -\xi_f^{RR} [1 - \hat{\phi}(\omega_{e,f'})] + \\ & + \frac{\omega_{g,f}}{\omega_{g,f'}} [m_{f',\rho}^{RR} + m_{f',\sigma}^{RR} \hat{\phi}(\omega_{e,f'})] \} \end{aligned} \quad (AI.13),$$

onde os parâmetros ξ_f^{RR} e $m_{f,\rho}^{RR}$ são as renormalizações mais gerais definidas em (IV.10) e (IV.11).

Portanto, o operador da eq. (AI.13), quando aplicado à função $\phi(\omega_L)$, resulta na generalização da prévia (IV.9), agora válida para um elemento genérico $\alpha_{\rho\sigma}$. As mesmas observações dadas para a eq. (AI.11) são igualmente válidas para (AI.13), a qual é reproduzida na seção principal como a eq. (VI.11).

APÊNDICE II. O MÉTODO DE TRANSFORMADA PARA A PRIMEIRA HARMÔNICA DE UM MODO TOTALMENTE SIMÉTRICO, COM A INCLUSÃO DE ACOPLAMENTO NÃO-CONDON LINEAR.

Neste apêndice, utilizamos o mesmo formalismo de correlatores de tempo [41,59], discutido em detalhes no apêndice I, para derivar a expressão do método de transformada para o perfil de uma banda Raman harmônica do modo normal f ($2\nu_f$), quando o acoplamento não-Condon (m_f) é incluído no modelo. Precisamos apenas mostrar que as expressões apresentadas na ref. [59], de fato, geram a eq. (IX.3) do método de transformada.

A despeito de fatores meramente multiplicativos, a diferença entre as equações do formalismo de correlatores de tempo para a banda Raman fundamental e harmônica reside na função $\rho_f(t)$, a qual, na forma de operador, $\hat{\rho}_f(t)$, é aplicada sobre a função $\phi(\omega_L)$, gerando o método de transformada. Isto foi detalhado no apêndice I, e uma forma final de $\rho_f(t)$ encontra-se na eq. (AI.10), mas, aqui, não consideramos os índices de coordenadas x , y e z .

No caso da primeira harmônica do modo f , em vez de $\rho_f(t)$, a função necessária, dada na eq. (6) da ref. [59], é:

$$\sigma_{ff}^{nc}(t) = \rho_f^{nc}(t) \rho_f^{nc}(t) + T_{ff}(t) \quad (\text{AI.11}).$$

O índice nc significa no limite de acoplamento não-Condon, ou seja, só é considerado no modelo físico o acoplamento vibrônico

linear (ξ_f) e o acoplamento não-Condon linear (m_f), mas não o acoplamento vibrônico quadrático (ou seja, $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f$ e não há mistura de modos).

A função $\rho_f^{nc}(t)$ é a mesma que ocorre na expressão para o perfil da banda Raman fundamental. Dentro das mesmas suposições que resultaram em (AI.10), isto é, como na eq. (18) de [35], ela é dada por:

(AII.2).

$$\rho_f^{nc}(t) = \xi_f [\exp(-it\omega_f) - 1] + m_f [\exp(-it\omega_f) + 1]$$

Então,

$$\rho_f^{nc}(t) \rho_f^{nc}(t) = \xi_f^2 [1 - 2\exp(-it\omega_f) + \exp(-2it\omega_f)] +$$

(AII.3).

$$+ 2 \xi_f m_f [\exp(-it\omega_f) - 1] + m_f^2 [1 + 2\exp(-it\omega_f) + \exp(-2it\omega_f)]$$

Devido ao valor numericamente pequeno de m_f em relação a ξ_f , o último termo da equação acima pode ser ignorado, assim como a função $T_{ff}(t)$ da eq. (AII.1), porque, pela sua definição, ela também contém o fator m_f^2 [59] :

$$T_{ff}(t) = m_f^2 [\psi^2(t) + \zeta(t)]^{-1} \{ 2.\exp(-it\omega_f) -$$

(AII.4).

$$- [\psi^2(t) + \zeta(t)]^{-1} \psi^2(t) W_f^2(t) \}$$

Na definição de $T_{ff}(t)$ acima, aparecem as funções já conhecidas do apêndice I.

Portanto, o formalismo de correlatores de tempo mostra que o perfil da banda Raman $2\nu_f$ é dado pelo método de transformada por uma aplicação sucessiva de $\hat{\rho}_f^{nc}(t)$ sobre $\phi(\omega_L)$. Esta é exatamente a proposta colocada na seção IX. De fato, como vimos no apêndice I, a forma de operador $\hat{\rho}_f^{nc}(t)$ é obtida quando $\exp(-it\omega_f)$ é escrito como o operador de desvio $\hat{\sigma}(\omega_f)$. Então, ignorando o terceiro termo de (AII.3), obtemos:

(AII.5).

$$\hat{\rho}_f^{nc}(t) \hat{\rho}_f^{nc}(t) = \xi_f^2 [1 - 2\hat{\sigma}(\omega_f) + \hat{\sigma}(\omega_f)] + 2 \xi_f m_f [\hat{\sigma}(2\omega_f) - 1]$$

Quando aplicamos (AII.5) em $\phi(\omega_L)$, obtemos a eq. (IX.3), onde os fatores fora do módulo quadrado são conhecidos da ref. [59].

APÊNDICE III. O MÉTODO DE TRANSFORMADA PARA UMA BANDA RAMAN FUNDAMENTAL ANTI-STOKES, COM A INCLUSÃO DA VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA VIBRACIONAL.

Neste apêndice, obtemos a expressão do método de transformada para o perfil de uma banda fundamental anti-Stokes, com a inclusão simultânea de acoplamento não-Condon linear (m_f), acoplamento vibrônico linear (ξ_f) e variação da frequência vibracional ($\omega_{e,f} \neq \omega_{g,f}$). A expressão aqui derivada é uma generalização da eq. (11) obtida por Stallard et. al. [24], uma vez que não foi considerado o desvio de frequência naquele trabalho (na ref. [24] não foi empregado o formalismo do tempo, mas o procedimento apresentado na seção III.2). O esquema que adotamos neste apêndice é muito semelhante ao usado no apêndice I, ou seja, empregamos o formalismo de correlatores de tempo orientando-o para a dedução do método de transformada no caso desejado. (Infelizmente, poucas das equações necessárias mostradas na ref. [41] aparecem explícitas em artigos).

O momento em que desviamos das deduções da literatura é um pouco mais anterior ao ponto de partida do apêndice I. Na equação para o correlator Raman, eq. (2.39) da ref. [41], em vez de tomar o primeiro termo, o qual gera a expressão para a fundamental Stokes, usamos agora o segundo termo, o qual refere-se ao componente anti-Stokes. Este mesmo ponto ocorre na eq. (55) da ref. [31], onde não é considerado o acoplamento não-Condon. Isto

altera a definição da matriz $B_{\bullet}(t,s)$, definida por (2.43) de [41], a qual encontramos também no apêndice I numa forma mais desenvolvida. O índice e denota o estado eletrônico excitado $|e\rangle$. No presente caso de uma banda anti-Stokes, ela será redefinida como:

$$\underline{B}_{\bullet}^{AS}(t,s) = \int_0^t ds_1 \exp(-i(s_1-t)\underline{\omega}_g) \underline{K}_{\bullet}(t,s_1,s) \quad (\text{AIII.1}),$$

onde a matriz $\underline{K}_{\bullet}(t,s_1,s)$ é dada pela eq. (C.17) da ref. [41], e é semelhante à eq. (51) de [31]. A única diferença entre $\underline{B}_{\bullet}^{AS}(t,s)$ e a prévia $\underline{B}_{\bullet}(t,s)$ é o sinal na exponencial.

A importância da matriz $B_{\bullet}(t,s)$ consiste em que ela está presente na função $\rho_f(t)$, como vimos no apêndice I (eq. AI.2), além do que, $\rho_f^{\circ}(t)$ é definida através dela. Portanto, precisamos desenvolver a eq. (AIII.1). Em primeiro lugar, substituímos a expressão de $\underline{K}_{\bullet}(t,s_1,s)$ [41]:

$$\begin{aligned} \underline{B}_{\bullet}^{AS}(t,s) &= \exp(-i(s-t)\underline{\omega}_g) + \\ &+ \int_0^t ds_1 \exp(-i(s_1-t)\underline{\omega}_g) (-i\hbar^{-1}) \underline{V}_{\bullet} \underline{S}_{\bullet}^{-1}(t,s_1,s) + \\ &+ \int_0^t ds_1 \exp(-i(s_1-t)\underline{\omega}_g) (-i\hbar^{-1}) \underline{V}_{\bullet} \underline{Z}_{\bullet} [\underline{\theta}(s-s_1) - \underline{\theta}(s_1-s)] \underline{\omega}_{\bullet}^{-1} \underline{Z}_{\bullet}^{-1} \underline{\omega}_g \end{aligned} \quad (\text{AII.2}).$$

Esta equação é completamente análoga à (C.18) da ref. [41]. Então, o cálculo das integrais são efetuados de forma idêntica, pois há somente uma alteração no sinal das exponenciais.

A expressão analítica da função $\underline{S}_\bullet^1(t, s_1, s)$ foi obtida por Tonks [58] e também apresentada no apêndice B de [31]. A função $\underline{\theta}(-t) = \exp(-it\underline{\omega}_\bullet)$ já encontramos no apêndice I. O termo $\underline{V}_\bullet$ contém os parâmetros relacionados ao acoplamento vibrônico quadrático (é a eq. (3) de [35]), e, como não estamos considerando a mistura de modos, a relação (C.20) de [41] é simplesmente:

$$\{\underline{V}_\bullet \underline{Z}_\bullet\}_f = (\hbar/2) (\omega_{g,f})^{-1} (\omega_{e,f} + \omega_{g,f})(\omega_{e,f} - \omega_{g,f}) \quad (\text{AIII.3}).$$

Efetuada as integrações contidas em (AII.2), obtemos:

$$\begin{aligned} \underline{B}_\bullet^{\text{AS}}(t, s) = & (1/4) \underline{\omega}_\bullet^{-1} \{ [(-\underline{\theta}(-t) + e^{it\underline{\omega}_g}) \underline{\omega}^- \\ & + \underline{\omega}^+ (1 - e^{it\underline{\omega}_g} \underline{\theta}(-t))] [\underline{\omega}^+ \underline{\Gamma}^{-1} + \underline{\omega}^-] \underline{f}_\bullet^-(t) [\underline{\theta}(s-t) - \underline{\theta}(-s)] - \\ & - [(-\underline{\theta}(-t) + e^{it\underline{\omega}_g}) \underline{\omega}^- - \underline{\omega}^+ (1 - e^{it\underline{\omega}_g} \underline{\theta}(-t))] [\underline{\omega}^+ \underline{\Gamma}^{-1}(t) - \underline{\omega}^-] . \\ & . \underline{f}_\bullet^+(t) [\underline{\theta}(s-t) + \underline{\theta}(-s)] + 2 \underline{\omega}^+ e^{it\underline{\omega}_g} \underline{\theta}(-s) - 2 \underline{\omega}^- \underline{\theta}(s-t) \} \end{aligned} \quad (\text{AIII.4}).$$

Esta forma intermediária para $\underline{B}_\bullet^{\text{AS}}(t, s)$ não tem a sua análoga para a fundamental Stokes mostrada na ref. [41], mas o resultado da manipulação algébrica resulta em:

$$\begin{aligned} \underline{B}_\bullet^{\text{AS}}(t, s) = & \underline{\omega}_g^{1/2} (\underline{I} + \langle \underline{n} \rangle)^{-1} \exp(it\underline{\omega}_g) . \\ & . \{ \underline{f}_\bullet^-(t) [\underline{\theta}(-s) - \underline{\theta}(s-t)] - \underline{f}_\bullet^+(t) [\underline{\theta}(s-t) + \underline{\theta}(-s)] \} \underline{\omega}_g^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{AIII.5}),$$

a qual é a análoga da eq. (C21) de [41], (as funções $f_{\bullet}^{\pm}(t)$, já conhecidas do apêndice I, também são dadas, por exemplo, na eq. (7) de [57]).

Pela definição (2.45) da referência [41], temos :

$$\rho_f^{\circ}(t) = \left\{ \int_0^t ds \underline{B}_{\bullet}(t,s) (-i\hbar^{-1}) \underline{L}_{\bullet} \right\}_f \quad (\text{AIII.6}),$$

onde $L_f = \xi_f(\hbar\omega_f)$. Sem o acoplamento não-Condon, a função $\rho_f^{\circ}(t)$ iguala à própria $\rho_f(t)$ (ver a eq. AI.2), como ocorre na definição (56) da ref. [31]. Trocando-se $\underline{B}_{\bullet}(t,s)$ por $\underline{B}_{\bullet}^{\text{AS}}(t,s)$, de (AII.5), obtemos a correspondente para o componente anti-Stokes:

$$\begin{aligned} \rho_f^{\circ, \text{AS}}(t) &= 2 (\omega_{g,f})^{1/2} (1 + \langle n_f \rangle)^{-1} \exp(it\omega_{g,f}) \cdot \\ &\cdot \left\{ f_{\bullet}^{+}(t) [\underline{I} - \underline{\Theta}(-t)] \underline{\omega}_{\bullet}^{-1} \underline{\omega}_g^{3/2} \underline{\xi}_{\bullet} \right\}_f \end{aligned} \quad (\text{AIII.7}),$$

a qual difere da correspondente Stokes apenas pelo fator $\exp(it\omega_g)$.

Como mostrado no apêndice I, o correlator Raman difere do correlator de absorção pela presença da função $\rho_f(t)$, a qual, pela eq. (10) da ref. [35], é:

$$\rho_f(t) = \rho_f^{\circ}(t) + \left\{ \underline{W}(t) \underline{m} \right\}_f \quad (\text{AIII.8}).$$

De fato, a equação apresentada anteriormente, eq. (AI.5), é uma imediata generalização desta. Aqui, ignoramos os índices de

coordenadas, e usamos a definição:

$$\underline{W}(t) = \underline{B}_{\bullet}^{+}(t) + \underline{B}_{\bullet}^{-}(t) = \underline{B}_{\bullet}(t,t) + \underline{B}_{\bullet}(t,0) \quad (\text{AIII.9}).$$

(A definição de $\underline{W}(t)$ encontra-se na eq. (2.63) e a segunda igualdade em (2.47), ambas da ref. [41]). Usando (AII.5), obtemos a expressão análoga à eq. (8) de [35] para o componente anti-Stokes:

$$\underline{W}^{\text{AS}}(t) = \underline{B}_{\bullet}^{\text{AS}}(t,t) + \underline{B}_{\bullet}^{\text{AS}}(t,0) = \quad (\text{AIII.10}).$$

$$= -2 (I + \langle \underline{n} \rangle)^{-1} \underline{\omega}_g^{1/2} \underline{f}_{\bullet}^{+}(t) \exp(it\underline{\omega}_g) [\underline{I} + \underline{\theta}(-t)] \underline{\omega}_g^{1/2}$$

A diferença entre $\rho_f(t)$, dada, por exemplo, na ref. [40], e $\rho_f^{\text{AS}}(t)$, aqui obtida, consiste em que na última há o fator $\exp(it\underline{\omega}_{g,f})$, tanto em $\rho_f^{\text{O,AS}}(t)$, eq. (AIII.7), como em $\underline{W}^{\text{AS}}(t)$, eq. (AIII.10). Toda a álgebra, vista em detalhes no apêndice I, é igualmente efetuada em $\rho_f^{\text{AS}}(t)$, resultando no operador:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_f^{\text{AS}}(t) = & - \xi_f^{\text{RR}} \exp(it\underline{\omega}_{g,f}) [1 - \hat{\sigma}(\underline{\omega}_{\bullet,f})] + \\ & + m_f^{\text{RR}} \exp(it\underline{\omega}_{g,f}) [1 + \hat{\sigma}(\underline{\omega}_{\bullet,f})] \end{aligned}$$

Da mesma forma que a função $\underline{\theta}(-t) = \exp(-it\underline{\omega}_{\bullet})$ foi substituída pelo operador de desvio $\sigma(\underline{\omega}_{\bullet})$ [35], o fator $\exp(it\underline{\omega}_{g,f})$ deve ser escrito como $\hat{\sigma}(-\underline{\omega}_{g,f})$. A equação acima, corretamente escrita, é:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_f^{AS}(t) = & - \xi_f^{RR} [\hat{\sigma}(-\omega_{g,f}) - \hat{\sigma}(\omega_{e,f} - \omega_{g,f})] + \\ & + m_f^{RR} [\hat{\sigma}(-\omega_{g,f}) + \hat{\sigma}(\omega_{e,f} - \omega_{g,f})] \end{aligned} \quad (AIII.11).$$

Portanto, o perfil Raman é calculado pela aplicação de $\hat{\rho}_f^{AS}(t)$ sobre $\phi(\omega_L)$, como mostrado na seção principal, eq. (IX.8).

Como mencionado no início deste apêndice, a expressão conhecida na literatura para uma banda fundamental anti-Stokes não inclui o desvio de frequência [24]. De fato, se $\omega_{e,f} = \omega_{g,f} = \omega_f$, a eq. (IX.8) reduz-se a eq. (IV.16), onde a diferença com uma fundamental Stokes consiste em trocar $\phi(\omega_L - \omega_f)$ por $\phi(\omega_L + \omega_f)$, além de mudar o sinal do parâmetro ξ_f [24].

Finalmente, lembramos que logo no ponto de partida da presente dedução, o termo para o componente anti-Stokes contém o fator de distribuição térmica $\langle n_f \rangle$, e não $(1 + \langle n_f \rangle)$ como para a fundamental Stokes (ver a eq. (55) de [31]). Isto é muito importante para o ajuste das intensidades relativas dos perfis e, portanto, foi incluído na equação (IX.8).

REFERÊNCIAS.

1. G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, 1945.
2. L. Woodward, "Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy", Oxford, Claredon Press, 1972.
3. D. Steele, "The Interpretation of Vibrational Spectra", London, Chapman and Hall, 1971.
4. W. Siebrand, M. Z. Zgierski, em "Excited States", vol. 4, 1, ed. E. C. Lim, New York, Academic, 1979.
5. P. M. Champion, A. C. Albrecht, Ann. Rev. Phys. Chem. 33, 353 (1982).
6. G. Placzek, em "Handbuch der Radiologie", vol. VI, parte II, cap. 3, 205, ed. E. Mark, Leipzig, 1934.
7. J. Behringer, Molecular Spectroscopy 2, 100 (1974).
8. L. A. Woodward, em "Raman Spectroscopy", vol. 1, 1, ed. H. Szymanski, New York, Plenum, 1970.
9. W. H. Louisell, "Quantum Statistical Properties of Radiation", New York, John-Wiley, 1973.
10. G. P. Barnett, A. C. Albrecht, em "Raman Spectroscopy", vol. 2, 207, ed. H. Szymanski, New York, Plenum, 1970.
11. P. A. M. Dirac, "Quantum Mechanics", 4^a ed., Oxford, Univ. Press, 1967.
12. L. Pauling, E. B. Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics", New York, Dover Pu., (1935).

13. O. S. Mortensen, S. Hassing, Adv. Infrared and Raman Spectrosc. 6, 1 (1980).
14. G. Herzberg, "Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, 1966.
15. R. J. H. Clark, T. J. Dines, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25, 131 (1986).
16. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 34, 1476 (1961).
17. J. Tang, A. C. Albrecht, em "Raman Spectroscopy", vol. 2, 33, ed. H. Szymanski, New York, Plenum, 1970.
18. V. Hizhnyakov, I. Tehver, Phys. Status Solidi 21, 755 (1967).
19. D. L. Tonks, J. B. Page, Chem. Phys. Lett. 66, 449 (1979).
20. J. B. Page, D. L. Tonks, J. Chem. Phys. 75, 5694 (1981).
21. F. W. Byron, R. W. Fuller, "Mathematics of Classical and Quantum Physics", Addison-Wesley Pu. Co, 1970.
22. E. Butkov, "Física Matemática", Ed. Guanabara Dois, RJ, 1978.
23. J. D. Jackson, "Classical Electrodynamics", New York, Wiley, 2^a ed., 1975.
24. B. R. Stallard, P. M. Champion, P. R. Callis, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 78, 712 (1983).
25. C. Manneback, Physica 17, 1001 (1951).
26. S. Hasing, O. S. Mortensen, J. Chem. Phys. 73, 1078 (1980).
27. D. J. Tannor, E. J. Heller, J. Chem. Phys. 77, 202 (1982).
28. S. O. Williams, D. G. Imre, J. Phys. Chem. 92, 3363 (1988).
29. J. I. Zink, K. S. K. Shin, em "Advances in Photochemistry", vol. 16, p. 119, New York, Wiley, 1991.
30. R. L. Sundberg, E. J. Heller, Chem. Phys. Lett. 93, 586

(1982).

31. D. L. Tonks, J. B. Page, J. Chem. Phys. 88, 738 (1988).
32. C. K. Chan, J. B. Page, J. Chem. Phys. 79, 5234 (1983).
33. D. L. Tonks, J. B. Page, J. Chem. Phys. 12, 5820 (1982).
34. C. K. Chan, J. Chem. Phys. 81, 1614 (1984).
35. H. M. Lu, J. B. Page, J. Chem. Phys. 88, 3508 (1988).
36. B. R. Stallard, P. R. Callis, P. M. Champion, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 80, 70 (1984).
37. B. M. Britt, H. B. Lueck, J. L. McHale, Chem. Phys. Lett. 190, 528 (1992).
38. C. M. Jones, A. S. Asher, J. Chem. Phys. 89, 2649 (1988).
39. M. Z. Zgierski, Chem. Phys. Lett. 36, 390 (1975).
40. H. M. Lu, J. B. Page, J. Chem. Phys. 90, 5315 (1989).
41. H. M. Lu, PhD Thesis, Arizona State University, 1988.
42. O. Brafman, C. K. Chan, B. Khodadoost, J. B. Page, C. T. Walker, J. Chem. Phys. 80, 5406 (1984).
43. C. K. Chan, J. B. Page, D. L. Tonks, O. Brafman, B. Khodadoost, C. T. Walker, J. Chem. Phys. 82, 4813 (1985).
44. J. R. Cable, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 84, 1969 (1986).
45. Y. Gu, P. M. Champion, Chem. Phys. Lett. 171, 254 (1990).
46. K. T. Schomaker, O. Bangcharoenpaupong, P. M. Champion, J. Chem. Phys. 80, 4701 (1984).
47. A. P. Penner, W. Siebrand, Chem. Phys. Lett. 39, 11 (1976).
48. M. Samoc, W. Siebrand, D. F. Williams, E. G. Woolgar, M. Z. Zgierski, J. Raman Spec. 11, 369 (1981).
49. S. A. Lee, C. K. Chan, J. B. Page, C. T. Walker, J. Chem.

Phys. 84, 2497 (1986).

50. B. Khodadoost, S. A. Lee, J. B. Page, R. C. Hanson, Phys. Review B 38, 5288 (1988).

51. T. W. Patapoff, P. Turpin, W. L. Peticolas, J. Phys. Chem. 90, 2347 (1986).

52. P. Li, P. M. Champion, J. Chem. Phys. 88, 761 (1988).

53. D. Lee, B. R. Stallard, P. M. Champion, A. C. Albrecht, J. Phys. Chem. 88, 6693 (1984).

54. J. R. Cable, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 84, 4745 (1986).

55. V. Hizhnyakov, I. Tehver, J. Raman Spec. 19, 383 (1988).

56. L. Chinsky, A. Laigle, W. L. Peticolas, P. Turpin, J. Chem. Phys. 76, 1 (1982).

57. H. M. Lu, J. B. Page, Chem. Phys. Lett. 131, 87 (1986).

58. D. L. Tonks, Phys. Review 22, 6420 (1980).

59. H. M. Lu, J. B. Page, J. Chem. Phys. 92, 7038 (1990).

60. O. S. Mortensen, Chem. Phys. Lett. 30, 406 (1975).

61. H. Hamaguchi, Adv. Infrared and Raman Spectrosc. 12, 273 (1985).

62. G. J. Small, E. S. Yeung, Chem. Phys. 9, 379 (1975).

63. V. A. Morozov, J. Raman Spec. 21, 629 (1990).

64. S. Hassing, O. S. Mortensen, J. Mol. Spectry. 87, 1 (1981).

65. M. Z. Zgierski, J. Raman Spec. 5, 181 (1976).

66. P. Stein, V. Miskowski, W. H. Woodruff, J. P. Griffin, K. G. Werner, B. P. Gaber, T. S. Spiro, J. Chem. Phys. 64, 2159 (1976).

67. W. H. Woodruff, R. W. Pastor, J. C. Dabrowiak, J. Am. Chem. Soc. 98, 7999 (1976).

68. S. Fusco, C. Cuniberti, P. Piaggio, G. Dellepiane, S. Luzzati, R. Tubino, M. Z. Zgierski, J. Chem. Phys. 87, 6816 (1987).
69. K. K. Shin, J. I. Zink, J. Am. Chem. Soc. 112, 7148 (1990).
70. M. Z. Zgierski, J. Raman Spec. 6, 53 (1977).
71. B. E. Williamson, L. Dubicki, S. E. Harming, Inorg. Chem. 27, 3484 (1988).
72. C. Reber, J. I. Zink, J. Phys. Chem. 96, 571 (1992).
73. G. M. Korenowski, L. D. Ziegler, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 68, 1248 (1978).
74. Q. Shang, B. S. Hudson, Chem. Phys. Lett. 183, 63 (1991).
75. L. Valade, J-P. Legros, M. Bouseau, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, J. Chem. Soc. Dalton Trans 783, 1985.
76. G. Matsubayashi, K. Takahashi, T. Tanaka, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 967, 1988.
77. W. J. Barreto, M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, J. Mol. Structure 269, 75 (1992).
78. R. J. H. Clark, C. J. Willis, J. Chem. Soc. (A) 838 (1971).
79. R. J. H. Clark, P. D. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 95, 8300 (1973).
80. T. Kamisuki, S. Maeda, Chem. Phys. Lett. 19, 379 (1973).
81. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", pag. 79, 4^{ed.}, New York, Wiley (1986).
82. E. G. Torngvist, W. F. Libby, Inorg. Chem. 18, 1792 (1979).
83. T. J. Dines, Spectrochim. Acta 44A, 1087 (1988).
84. B. Sharf, B. Honig, Chem. Phys. Lett. 7, 132 (1970).
85. G. J. Small, J. Chem. Phys. 54, 3300 (1971).

86. R. J. H. Clark, B. Stewart, J. Am. Chem. Soc. 103, 6593 (1981).
87. A. P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", New York, Elsevier, 1986.

CURRICULUM VITAE

Nome: Mauro Carlos Costa Ribeiro.

Data de nascimento: 17/12/1966 (Santos - SP).

EDUCAÇÃO

Colégio do Carmo, Santos - SP, 1981 - 1984.

(Técnico em Química)

Universidade Santa Cecília dos Bandeirantes, Santos - SP, 1986 - 1989.

(Bacharelado em Química)

OCUPAÇÃO

Bolsista: CNPq .

PUBLICAÇÕES

W. J. Barreto, M. C. C. Ribeiro, P. S. Santos, "The nature of the transitions in some metal dithiolenes as revealed by resonance Raman spectroscopy and transform methods", Journal of Molecular Structure 269, 75 (1992).