

## I. SUPPLEMENTAL MATERIAL

### A. Resonance ROA invariants and cross sections of (S)-methyloxirane

We provide here a set of tables containing the origin dependence of the ROA invariants and cross sections of (S)-methyloxirane for those fundamental transitions with wavenumbers within the range  $0 \leq \tilde{\nu} \leq 2000 \text{ cm}^{-1}$ .

Mode  $\nu_1 = 204.1 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ ) <sup>a</sup>				AH-FCHT( $S_1$ ) <sup>b</sup>			
	$\mathbf{O}$	$\mathbf{O} + \mathbf{a}^c$	$\mathbf{OI}^d$	$\mathbf{OI} + \mathbf{a}^e$	$\mathbf{O}$	$\mathbf{O} + \mathbf{a}^f$	$\mathbf{OI}^g$	$\mathbf{OI} + \mathbf{a}$
$\alpha G$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.04	-0.00	0.04
$\alpha \mathcal{G}$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	0.05	0.00	0.05
$\beta_S(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.07	-0.03	0.07
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.03	0.13	0.03	0.13
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.30	-0.00	-0.30
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-0.30	-0.00	-0.30
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.30	0.00	-0.30
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.30
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00	0.90
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.00	0.90
$I_1$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.34	-0.34	-0.34	-0.34
$\mathcal{I}_1$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.34	-0.35	-0.34	-0.34
$I_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
$I_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17
$\mathcal{I}_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.20	-0.21	-0.20	-0.19
$d\sigma/d\Omega$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02

<sup>a</sup> B3LYP/SNSD ROA properties evaluated at the FC level using the VG model, two excited states and  $\lambda_0 = 189 \text{ nm}$ .

<sup>b</sup> B3LYP/SNSD ROA properties including HT effects, obtained using the AH model, a single excited state and  $\lambda_0 = 197 \text{ nm}$ .

<sup>c</sup>  $\mathbf{a} = (-50, 70, -90) \text{ \AA}$ .

<sup>d</sup> Origin invariant results at origin  $\mathbf{O}$ .

<sup>e</sup> Origin invariant results at origin  $\mathbf{O} + \mathbf{a}$ .

<sup>f</sup>  $\mathbf{a} = (-500, 700, -900) \text{ \AA}$ .

<sup>g</sup> Only  $I_1, I_2, I_3, \mathcal{I}_1, \mathcal{I}_2, \mathcal{I}_3$  and  $d\sigma/d\Omega$  are expected to be origin independent.

TABLE I. Origin dependence of the rotational invariants (in  $10^{-3} \text{ \AA}^6$ ) and ROA differential cross section (in  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) of (S)-methyloxirane.

Mode  $\nu_2 = 365.0 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.10	0.59	-0.10	0.59
$\alpha \mathcal{G}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.79	0.10	0.79
$\beta_S(G)^2$	-0.06	-0.04	-0.06	-0.06	-0.98	0.63	-0.98	0.63
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.06	0.04	0.06	0.06	0.92	2.52	0.92	2.52
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	-4.74	-0.05	-4.74
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	-4.74	-0.05	-4.74
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.12	-4.94	-0.12	-4.94
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.09	4.70	-0.09	4.73
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	13.86	0.06	13.86
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	13.75	0.05	13.84
$I_1$	-0.67	-0.56	-0.66	-0.66	-11.78	-11.76	-11.78	-11.76
$\mathcal{I}_1$	-0.67	-0.56	-0.66	-0.66	-10.90	-11.07	-10.90	-10.94
$I_2$	-0.00	-0.08	-0.00	-0.00	0.47	0.48	0.47	0.45
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.08	-0.00	-0.00	0.45	0.43	0.46	0.42
$I_3$	-0.33	-0.32	-0.33	-0.33	-5.73	-5.73	-5.73	-5.70
$\mathcal{I}_3$	-0.33	-0.32	-0.33	-0.33	-6.00	-6.42	-6.00	-6.01
$d\sigma/d\Omega$	-0.04	-0.03	-0.04	-0.04	-0.62	-0.63	-0.62	-0.62

TABLE II. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_3 = 409.4 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.03	-0.17	-0.03	-0.17
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	-0.10	0.04	-0.10
$\beta_S(G)^2$	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.30	-0.61	-0.30	-0.61
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.31	0.01	0.31	0.01
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.00	0.93
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.93	0.00	0.93
$\beta_S(A)^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	0.91	0.00	0.91
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	-0.90	0.00	-0.91
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-2.83	-0.00	-2.83
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-2.81	-0.00	-2.83
$I_1$	-0.35	-0.36	-0.35	-0.35	-3.67	-3.67	-3.67	-3.67
$\mathcal{I}_1$	-0.35	-0.36	-0.35	-0.35	-3.83	-3.78	-3.83	-3.81
$I_2$	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05
$\mathcal{I}_2$	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06
$I_3$	-0.17	-0.18	-0.17	-0.17	-1.87	-1.88	-1.87	-1.88
$\mathcal{I}_3$	-0.17	-0.18	-0.17	-0.17	-1.92	-1.81	-1.92	-1.90
$d\sigma/d\Omega$	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20

TABLE III. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_4 = 770.6 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.05	-0.51	-0.05	-0.51
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	-0.42	0.03	-0.42
$\beta_S(G)^2$	-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	-0.49	-1.59	-0.49	-1.59
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.02	0.01	0.02	0.02	0.35	-0.76	0.35	-0.76
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.16	0.00	3.16
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	3.17	0.01	3.17
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	3.37	0.04	3.37
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	-3.22	0.06	-3.26
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	-9.11	0.02	-9.11
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	-8.95	0.05	-9.08
$I_1$	-0.23	-0.19	-0.23	-0.23	-5.63	-5.63	-5.63	-5.63
$\mathcal{I}_1$	-0.23	-0.19	-0.23	-0.23	-3.96	-3.79	-3.96	-3.97
$I_2$	-0.00	-0.03	-0.00	-0.00	0.02	0.02	0.02	0.03
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.03	-0.00	-0.00	0.04	0.02	0.04	0.02
$I_3$	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-2.70	-2.69	-2.70	-2.69
$\mathcal{I}_3$	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-1.53	-0.98	-1.53	-1.53
$d\sigma/d\Omega$	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.21	-0.20	-0.21	-0.21

TABLE IV. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_5 = 842.7 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	2.75	-0.01	2.75
$\alpha \mathcal{G}$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2.77	0.01	2.77
$\beta_S(G)^2$	-0.10	-0.08	-0.10	-0.10	-0.23	5.76	-0.23	5.76
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.10	0.08	0.10	0.10	0.16	6.15	0.16	6.15
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.09	-18.49	-0.09	-18.49
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.06	-18.47	-0.06	-18.47
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	-17.93	0.06	-17.93
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	17.76	0.07	18.06
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	56.08	0.01	56.08
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	55.19	0.05	56.12
$I_1$	-1.20	-1.06	-1.19	-1.19	-2.23	-2.23	-2.23	-2.23
$\mathcal{I}_1$	-1.20	-1.06	-1.19	-1.19	-1.26	-2.50	-1.26	-1.27
$I_2$	-0.00	-0.11	-0.00	0.00	0.32	0.32	0.32	0.32
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.11	-0.00	0.00	0.34	0.30	0.33	0.33
$I_3$	-0.60	-0.58	-0.59	-0.59	0.11	0.11	0.11	0.10
$\mathcal{I}_3$	-0.60	-0.58	-0.59	-0.59	-0.69	-4.38	-0.68	-0.69
$d\sigma/d\Omega$	-0.07	-0.06	-0.07	-0.07	-0.08	-0.15	-0.08	-0.08

TABLE V. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_6 = 902.6 \text{ cm}^{-1}$ 

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.03	7.43	-0.03	7.43
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	7.53	0.07	7.53
$\beta_S(G)^2$	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-1.05	15.59	-1.05	15.59
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.03	0.03	0.03	0.03	0.87	17.52	0.87	17.52
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.33	-50.56	-0.33	-50.56
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.23	-50.45	-0.23	-50.45
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.14	-50.09	-0.14	-50.09
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	49.04	-0.01	49.94
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	151.43	0.20	151.43
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	148.70	0.16	151.39
$I_1$	-0.34	-0.33	-0.34	-0.34	-10.75	-10.76	-10.75	-10.76
$\mathcal{I}_1$	-0.34	-0.33	-0.34	-0.34	-8.12	-11.72	-8.11	-8.14
$I_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	2.45	2.47	2.45	2.47
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	2.41	2.39	2.41	2.40
$I_3$	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-1.79	-1.79	-1.79	-1.79
$\mathcal{I}_3$	-0.17	-0.17	-0.17	-0.17	-4.86	-15.60	-4.85	-4.85
$d\sigma/d\Omega$	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.55	-0.74	-0.55	-0.55

TABLE VI. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_7 = 970.0 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	1.49	-0.01	1.49
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	1.51	0.01	1.51
$\beta_S(G)^2$	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.15	3.24	-0.15	3.24
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.12	3.51	0.12	3.51
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	-10.18	-0.05	-10.18
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	-10.17	-0.04	-10.17
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	-10.15	0.02	-10.15
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	10.03	0.06	10.22
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	30.34	0.03	30.34
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	29.79	0.06	30.37
$I_1$	-0.10	-0.08	-0.10	-0.10	-1.61	-1.62	-1.61	-1.62
$\mathcal{I}_1$	-0.10	-0.08	-0.10	-0.10	-1.17	-1.94	-1.17	-1.17
$I_2$	-0.00	-0.01	-0.00	-0.00	0.10	0.10	0.10	0.10
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.01	-0.00	-0.00	0.10	0.10	0.09	0.09
$I_3$	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.25	-0.25	-0.25	-0.25
$\mathcal{I}_3$	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.58	-2.90	-0.58	-0.58
$d\sigma/d\Omega$	-0.01	-0.00	-0.01	-0.01	-0.07	-0.11	-0.07	-0.07

TABLE VII. See Table I for explanation.



Mode  $\nu_8 = 1036.0 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.50	-0.00	0.50
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.50
$\beta_S(G)^2$	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02	1.06	-0.02	1.06
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.01	0.02	0.01	0.01	-0.02	1.05	-0.02	1.05
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	-3.34	-0.02	-3.34
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	-3.35	-0.03	-3.35
$\beta_S(A)^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.01	-3.23	0.01	-3.23
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.02	3.19	0.02	3.25
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	10.14	0.01	10.14
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	9.94	0.03	10.15
$I_1$	-0.16	-0.19	-0.16	-0.16	-0.38	-0.37	-0.38	-0.38
$\mathcal{I}_1$	-0.16	-0.19	-0.16	-0.16	0.25	-0.02	0.25	0.25
$I_2$	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13
$\mathcal{I}_2$	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13
$I_3$	-0.08	-0.09	-0.08	-0.08	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
$\mathcal{I}_3$	-0.08	-0.09	-0.08	-0.08	-0.10	-0.91	-0.09	-0.09
$d\sigma/d\Omega$	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.01	0.02	0.02

TABLE VIII. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_9 = 1124.1 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$
$\alpha G$	-0.20	-0.20	-0.19	-0.19	-0.09	0.67	-0.09	0.67
$\alpha \mathcal{G}$	0.20	0.20	0.19	0.19	0.08	0.84	0.08	0.84
$\beta_S(G)^2$	-1.76	-1.47	-1.76	-1.76	-0.79	0.68	-0.79	0.68
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	1.76	1.47	1.76	1.76	0.70	2.17	0.70	2.17
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-4.88	0.01	-4.88
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-4.88	0.01	-4.88
$\beta_S(A)^2$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	-4.40	0.01	-4.40
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.02	0.02	0.02	0.02	-0.01	4.30	-0.01	4.40
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	15.59	-0.03	15.59
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.03	15.24	-0.03	15.59
$I_1$	-21.14	-19.06	-20.99	-20.99	-9.60	-9.58	-9.60	-9.58
$\mathcal{I}_1$	-21.14	-19.06	-20.99	-20.99	-8.57	-8.97	-8.57	-8.54
$I_2$	-0.04	-1.53	-0.00	-0.01	-0.11	-0.10	-0.11	-0.10
$\mathcal{I}_2$	-0.04	-1.53	-0.00	-0.00	-0.09	-0.16	-0.09	-0.10
$I_3$	-10.52	-10.23	-10.42	-10.42	-4.82	-4.81	-4.82	-4.81
$\mathcal{I}_3$	-10.53	-10.23	-10.43	-10.43	-4.35	-5.65	-4.35	-4.33
$d\sigma/d\Omega$	-1.27	-1.06	-1.27	-1.27	-0.43	-0.45	-0.43	-0.43

TABLE IX. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{10} = 1151.5 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$
$\alpha G$	-0.48	-0.48	-0.48	-0.48	-0.18	-5.83	-0.18	-5.83
$\alpha \mathcal{G}$	0.48	0.48	0.48	0.48	0.17	-5.48	0.17	-5.48
$\beta_S(G)^2$	-4.35	-3.34	-4.32	-4.32	-1.60	-14.08	-1.60	-14.08
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	4.35	3.34	4.32	4.32	1.76	-10.70	1.76	-10.70
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	38.00	0.12	38.00
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	38.05	0.17	38.05
$\beta_S(A)^2$	0.06	0.05	0.06	0.06	0.03	37.41	0.03	37.41
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.05	0.05	0.06	0.06	-0.10	-36.66	-0.11	-37.51
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.19	-114.80	-0.19	-114.80
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.23	-112.25	-0.23	-114.85
$I_1$	-52.14	-45.06	-51.63	-51.64	-18.71	-18.76	-18.71	-18.76
$\mathcal{I}_1$	-52.14	-45.06	-51.63	-51.64	-21.18	-17.75	-21.18	-21.20
$I_2$	-0.14	-5.21	-0.01	-0.00	0.44	0.49	0.44	0.49
$\mathcal{I}_2$	-0.14	-5.20	-0.00	-0.00	0.40	0.51	0.40	0.45
$I_3$	-25.92	-24.92	-25.57	-25.58	-9.83	-9.86	-9.83	-9.86
$\mathcal{I}_3$	-25.93	-24.92	-25.57	-25.58	-9.59	0.72	-9.62	-9.62
$d\sigma/d\Omega$	-3.13	-2.40	-3.11	-3.11	-1.10	-0.93	-1.10	-1.10

TABLE X. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{11} = 1160.3 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.02	2.15	-0.02	2.15
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	2.20	0.02	2.20
$\beta_S(G)^2$	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.35	4.51	-0.35	4.51
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.26	5.13	0.26	5.13
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	-14.73	-0.07	-14.73
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	-14.70	-0.05	-14.70
$\beta_S(A)^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.04	-14.63	-0.04	-14.63
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	14.26	0.00	14.59
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	44.17	0.07	44.17
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	43.15	0.06	44.15
$I_1$	-0.08	-0.09	-0.08	-0.08	-3.91	-3.91	-3.91	-3.91
$\mathcal{I}_1$	-0.08	-0.09	-0.08	-0.08	-2.63	-3.98	-2.63	-2.64
$I_2$	0.00	0.01	0.00	0.00	0.47	0.48	0.47	0.48
$\mathcal{I}_2$	0.00	0.01	0.00	0.00	0.49	0.49	0.49	0.50
$I_3$	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-1.26	-1.26	-1.26	-1.26
$\mathcal{I}_3$	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04	-1.41	-5.43	-1.40	-1.41
$d\sigma/d\Omega$	-0.00	-0.01	-0.00	-0.00	-0.16	-0.23	-0.16	-0.16

TABLE XI. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{12} = 1183.7 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$
$\alpha G$	-0.13	-0.13	-0.13	-0.13	-0.08	-1.30	-0.08	-1.30
$\alpha \mathcal{G}$	0.13	0.13	0.13	0.13	0.07	-1.15	0.07	-1.15
$\beta_S(G)^2$	-1.18	-0.82	-1.17	-1.17	-0.68	-3.39	-0.68	-3.39
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	1.18	0.82	1.17	1.17	0.63	-2.09	0.63	-2.09
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	8.21	0.03	8.21
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	8.22	0.03	8.22
$\beta_S(A)^2$	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	8.15	0.01	8.15
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.02	0.02	0.02	0.02	-0.02	-7.96	-0.02	-8.15
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	-24.69	-0.04	-24.69
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	-24.12	-0.05	-24.69
$I_1$	-14.19	-11.65	-13.99	-13.99	-8.15	-8.14	-8.15	-8.14
$\mathcal{I}_1$	-14.19	-11.65	-13.99	-13.99	-7.60	-6.83	-7.60	-7.59
$I_2$	-0.05	-1.86	-0.00	-0.00	-0.05	-0.07	-0.05	-0.07
$\mathcal{I}_2$	-0.05	-1.86	-0.00	-0.00	-0.04	-0.02	-0.04	-0.04
$I_3$	-7.04	-6.68	-6.91	-6.91	-4.26	-4.26	-4.26	-4.26
$\mathcal{I}_3$	-7.04	-6.68	-6.91	-6.91	-3.62	-1.33	-3.62	-3.62
$d\sigma/d\Omega$	-0.85	-0.59	-0.84	-0.84	-0.38	-0.34	-0.38	-0.38

TABLE XII. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{13} = 1290.8 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$	$O$	$O + a$	$OI$	$OI + a$
$\alpha G$	-0.11	-0.11	-0.11	-0.11	-0.05	0.18	-0.05	0.18
$\alpha \mathcal{G}$	0.11	0.11	0.11	0.11	0.05	0.27	0.05	0.27
$\beta_S(G)^2$	-0.97	-0.71	-0.96	-0.96	-0.40	0.09	-0.40	0.09
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.97	0.71	0.96	0.96	0.39	0.87	0.39	0.87
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-1.51	-0.01	-1.51
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-1.51	-0.01	-1.51
$\beta_S(A)^2$	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	-1.46	0.00	-1.46
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	1.43	0.00	1.47
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.58	0.00	4.58
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.46	0.00	4.58
$I_1$	-11.63	-9.83	-11.49	-11.49	-4.90	-4.91	-4.90	-4.91
$\mathcal{I}_1$	-11.63	-9.83	-11.49	-11.49	-4.70	-4.85	-4.70	-4.70
$I_2$	-0.04	-1.33	-0.00	-0.01	-0.09	-0.10	-0.09	-0.10
$\mathcal{I}_2$	-0.04	-1.32	-0.00	-0.00	-0.07	-0.06	-0.07	-0.07
$I_3$	-5.78	-5.52	-5.68	-5.68	-2.44	-2.45	-2.44	-2.45
$\mathcal{I}_3$	-5.78	-5.52	-5.68	-5.68	-2.43	-2.89	-2.43	-2.42
$d\sigma/d\Omega$	-0.69	-0.51	-0.68	-0.68	-0.23	-0.24	-0.23	-0.23

TABLE XIII. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{14} = 1398.2 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.03	-0.78	-0.03	-0.78
$\alpha \mathcal{G}$	0.06	0.06	0.06	0.06	0.03	-0.72	0.03	-0.72
$\beta_S(G)^2$	-0.53	-0.45	-0.53	-0.53	-0.25	-1.83	-0.25	-1.83
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.53	0.45	0.53	0.53	0.25	-1.32	0.25	-1.32
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.96	0.00	4.96
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	4.96	0.01	4.96
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	4.72	-0.00	4.72
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-4.59	-0.00	-4.72
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-15.32	0.00	-15.32
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-14.90	0.00	-15.32
$I_1$	-6.33	-5.79	-6.30	-6.29	-3.07	-3.06	-3.07	-3.06
$\mathcal{I}_1$	-6.33	-5.79	-6.30	-6.29	-3.06	-2.51	-3.06	-3.06
$I_2$	-0.01	-0.40	-0.00	-0.00	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03
$\mathcal{I}_2$	-0.01	-0.40	-0.00	0.00	-0.02	0.01	-0.02	-0.02
$I_3$	-3.16	-3.08	-3.13	-3.13	-1.59	-1.59	-1.59	-1.59
$\mathcal{I}_3$	-3.16	-3.08	-3.13	-3.13	-1.49	0.17	-1.49	-1.49
$d\sigma/d\Omega$	-0.37	-0.32	-0.37	-0.37	-0.15	-0.12	-0.15	-0.15

TABLE XIV. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{15} = 1437.2 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.30	-0.00	-0.30
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.29	0.00	-0.29
$\beta_S(G)^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.07	-0.77	-0.07	-0.77
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.68	0.01	-0.68
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	2.00	-0.02	2.00
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	2.01	-0.01	2.01
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	2.10	0.01	2.10
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-2.02	0.01	-2.08
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	-5.94	-0.00	-5.94
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-5.76	0.01	-5.93
$I_1$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.68	-0.68	-0.68	-0.68
$\mathcal{I}_1$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.04	0.19	-0.04	-0.04
$I_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.10	0.10	0.10	0.10
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.09	0.08	0.09	0.09
$I_3$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.04	-0.04	-0.04	-0.04
$\mathcal{I}_3$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	0.67	-0.01	-0.01
$d\sigma/d\Omega$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01

TABLE XV. See Table I for explanation.



Mode  $\nu_{16} = 1476.4 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.30	-0.00	0.30
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.30
$\beta_S(G)^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.04	0.61	-0.04	0.61
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	0.65
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	-2.03	-0.02	-2.03
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-2.03	-0.01	-2.03
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.95	0.00	-1.95
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.90	0.00	1.95
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.16	0.00	6.16
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.98	0.01	6.16
$I_1$	-0.05	-0.04	-0.05	-0.05	-0.37	-0.37	-0.37	-0.37
$\mathcal{I}_1$	-0.05	-0.04	-0.05	-0.05	0.02	-0.21	0.02	0.02
$I_2$	-0.00	-0.00	-0.00	0.00	0.07	0.07	0.07	0.07
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.07	0.06	0.07	0.07
$I_3$	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	0.07	0.07	0.07	0.07
$\mathcal{I}_3$	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	-0.08	-0.78	-0.08	-0.08
$d\sigma/d\Omega$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	-0.00	-0.00

TABLE XVI. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{17} = 1491.2 \text{ cm}^{-1}$

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.02	-0.00	-0.02
$\alpha \mathcal{G}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.02
$\beta_S(G)^2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	-0.06	-0.01	-0.06
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.04	0.01	-0.04
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.00	0.14	-0.00	0.14
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.15
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.14
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.13	0.00	-0.14
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.44	0.01	-0.44
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.43	0.01	-0.44
$I_1$	-0.01	-0.00	-0.01	-0.01	-0.08	-0.08	-0.08	-0.08
$\mathcal{I}_1$	-0.01	-0.00	-0.01	-0.01	-0.07	-0.05	-0.07	-0.07
$I_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.03	0.03	0.03	0.03
$\mathcal{I}_2$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.03	0.03	0.03	0.03
$I_3$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02
$\mathcal{I}_3$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	0.04	0.09	0.04	0.04
$d\sigma/d\Omega$	-0.00	-0.00	-0.00	-0.00	-0.01	-0.00	-0.00	-0.00

TABLE XVII. See Table I for explanation.

Mode  $\nu_{18} = 1526.8 \text{ cm}^{-1}$ 

	VG-FC( $S_1+S_2$ )				AH-FCHT( $S_1$ )			
	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$	$\mathcal{O}$	$\mathcal{O} + a$	$\mathcal{OI}$	$\mathcal{OI} + a$
$\alpha G$	-0.05	-0.05	-0.05	-0.05	-0.01	0.55	-0.01	0.55
$\alpha \mathcal{G}$	0.05	0.05	0.05	0.05	0.02	0.58	0.02	0.58
$\beta_S(G)^2$	-0.45	-0.36	-0.44	-0.44	-0.14	0.91	-0.14	0.91
$\beta_S(\mathcal{G})^2$	0.45	0.36	0.44	0.44	0.19	1.23	0.19	1.23
$\beta_A(G)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-3.58	-0.01	-3.58
$\beta_A(\mathcal{G})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-3.58	-0.01	-3.58
$\beta_S(A)^2$	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	-3.13	0.00	-3.13
$\beta_S(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	3.04	0.00	3.13
$\beta_A(A)^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.61	0.00	11.61
$\beta_A(\mathcal{A})^2$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.26	0.00	11.61
$I_1$	-5.34	-4.72	-5.29	-5.29	-1.66	-1.65	-1.66	-1.65
$\mathcal{I}_1$	-5.34	-4.72	-5.29	-5.29	-2.31	-2.75	-2.31	-2.31
$I_2$	-0.01	-0.45	-0.00	-0.00	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
$\mathcal{I}_2$	-0.01	-0.45	-0.00	-0.00	-0.04	-0.11	-0.04	-0.04
$I_3$	-2.65	-2.57	-2.62	-2.62	-0.76	-0.76	-0.76	-0.76
$\mathcal{I}_3$	-2.66	-2.57	-2.62	-2.62	-1.21	-2.54	-1.21	-1.22
$d\sigma/d\Omega$	-0.31	-0.25	-0.31	-0.31	-0.11	-0.13	-0.11	-0.11

TABLE XVIII. See Table I for explanation.

## B. Resonance ROA spectra of (S)-methyloxirane

This section contains resonance ROA spectra of (S)-methyloxirane in vacuum evaluated using the M06 functional and the SNSD basis set. These spectra were obtained at the Franck-Condon level with the Vertical Gradient model and also at the Herzberg-Teller level with the Adiabatic Hessian model.

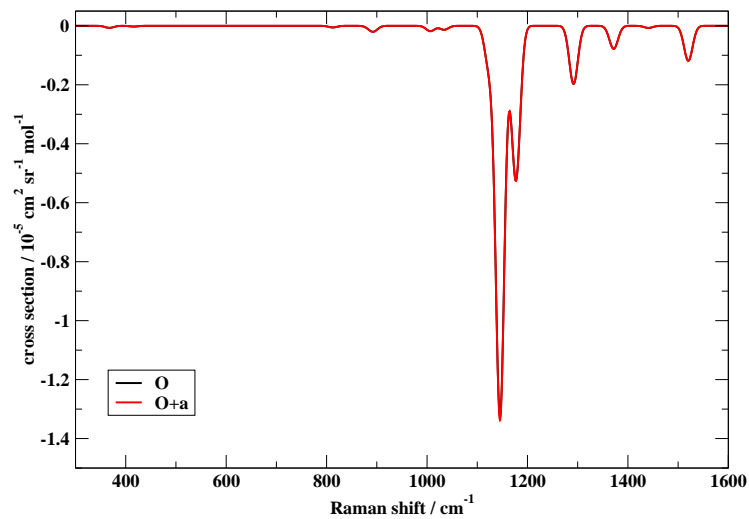
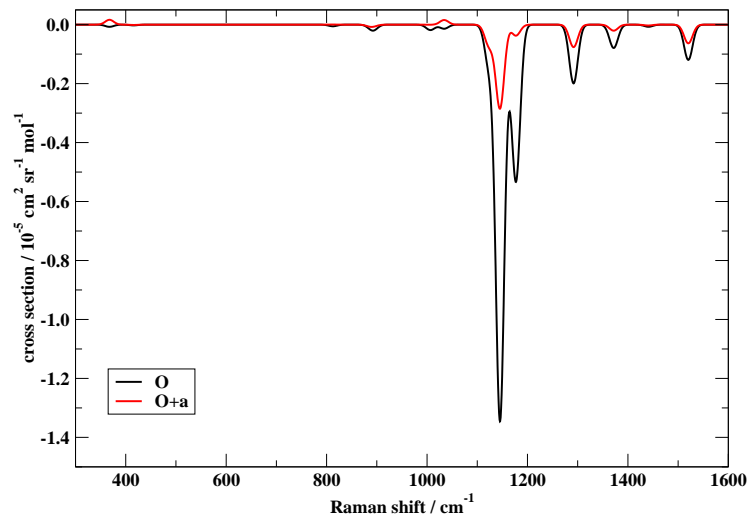


FIG. 1. Resonance ROA spectrum of (S)-methyloxirane in vacuum obtained using  $S_1$  and  $S_2$  excited states at the M06/SNSD level with the **Vertical Gradient** and **Franck-Condon** approximations. Bottom spectrum was calculated assuming that state  $S_2$  has the same energy of  $S_1$ . The Raman excitation wavelength for these spectra is  $\lambda_0 = 207$  nm, corresponding to the  $S_1$  state, and  $\mathbf{a} = (-500, 700, -900)\text{\AA}$ .

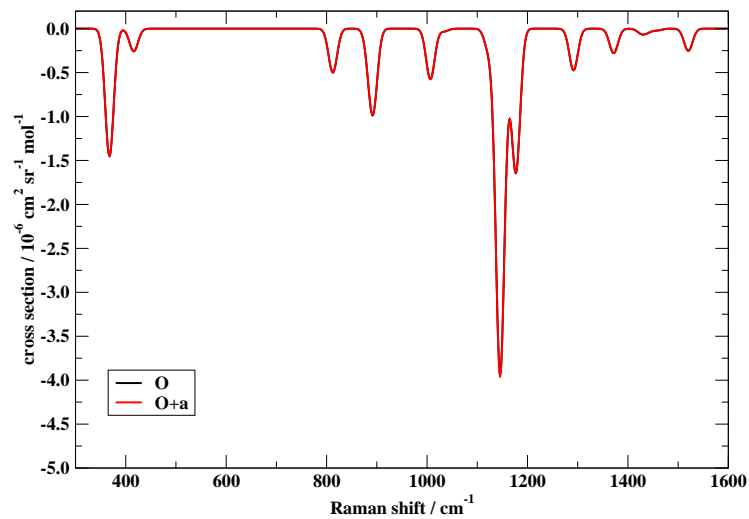
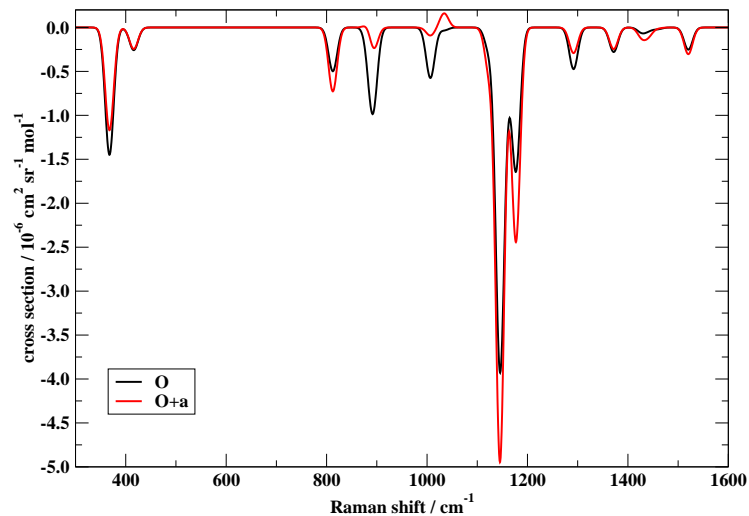


FIG. 2. Resonance ROA spectra for the  $S_1$  state of (S)-methyloxirane in vacuum, computed at the M06/SNSD level using the **Adiabatic Hessian** and **Herzberg-Teller** approximations. Bottom spectra were obtained setting  $\omega_0 = \omega_{rg,0}$  and  $\omega_R = \omega_{rg,0}$  in the calculation of  $\beta_S$  and  $\beta_A$  invariants of  $\mathbf{A}$  and  $\mathcal{A}$  tensors. The Raman excitation wavelength for these spectra is  $\lambda_0 = 217$  nm, corresponding to the  $S_1$  state, and  $\mathbf{a} = (-500, 700, -900)\text{\AA}$ .