

OBTENÇÃO DE COORDENADAS DE SIMETRIA: MODELO MOLECULAR $M(XY_3)_5Z$ (C_{4v}). UM EXEMPLO DE APLICAÇÃO DOS OPERADORES DE PROJEÇÃO

GUILLERMO DÍAZ F.*
CLAUDIO TÉLLEZ S.**

RESUMO

Mediante a utilização dos operadores de projeção e baseados na simetria local C_{3v} dos grupos $M-XY_3$ isolados, obtêm-se as coordenadas de simetria internas para o modelo molecular $M(XY_3)_5Z$ de simetria C_{4v} .

INTRODUÇÃO

Assumindo livre rotação dos grupos XY_3 , a simetria do modelo molecular $M(XY_3)_5Z$ pode ser considerada no grupo puntual de simetria C_{4v} .

Tanto a simetria de cada grupo XY_3 como a da parte estrutural $M-XY_3$, isoladas, é C_{3v} .

Com base nas coordenadas de simetria da estrutura isolada $M-XY_3$, que definem um conjunto de coordenadas subsimétricas que podem ser representadas por vetores e sobre as quais aplicam-se os operadores de projeção, obtêm-se as coordenadas de simetria:

a - Dos grupos XY_3 no modelo molecular.

b - As que representam o acoplamento $M-XY_3$.

A obtenção das coordenadas de simetria do esqueleto MN_5X , baseia-se na definição das coordenadas internas do esqueleto e na aplicação dos operadores de projeção sobre as coordenadas internas, escolhidas como geradores de coordenadas de simetria. O exemplo do modelo molecular $M(XY_3)_5Z$ pode ser aplicado a uma série de cátions complexos e compostos organometálicos que apresentam a estrutura do modelo. Nestes casos, a obtenção das coordenadas de simetria é necessária para o estudo espectroscópico vibracional. Resumimos aqui, com fins didáticos, as idéias de como utilizar a simetria local de ligantes, no caso de complexos (por ex. ligantes NH_3) ou de grupos, no caso dos compostos organometálicos (por ex., grupos CH_3), para a obtenção das coordenadas de simetria interna para o modelo molecular proposto, ou para outros modelos estruturais que apresentam simetria local.

TEORIA

Ao realizar uma operação de simetria R do grupo puntual da molécula sobre uma coordenada q , a coordenada interna resultante pode escrever-se na forma (1, 5)

$$q' = \hat{R} q \quad (1)$$

onde \hat{R} é o operador da operação de simetria R .

Multiplicando $\hat{R} q$ por χ_R^γ , o caráter da matriz que representa R na representação irredutível, pertencente a uma espécie de simetria particular e somando sobre as

operações do grupo puntual, o resultado pode expressar-se

por: $\hat{P}^\gamma q$, onde \hat{P}^γ é um novo operador, denominado operador de projeção para as espécies γ .

A equação que define o operador de projeção é então:

$$\hat{P}^\gamma = \sum_R \chi_R^\gamma \hat{R} \quad (2)$$

A construção das coordenadas de simetria pode realizar-se pelo uso da equação:

$$S_i = \left[\sum_R \chi_R^\gamma \hat{R} \right] q_i \quad (3)$$

onde S_i é a i -ésima coordenada de simetria, R é uma operação de simetria, q_i é a coordenada interna escolhida como geradora da coordenada de simetria S_i .

O conjunto total de coordenadas de simetria deve ser ortonormal, daqui é preciso normalizar o resultado obtido mediante a equação (3).

DEFINIÇÃO DAS COORDENADAS INTERNAS E REPRESENTAÇÃO DAS VIBRAÇÕES

A estrutura e coordenadas internas para o modelo molecular $M(XY_3)_5Z$, estão ilustradas na figura 1. Na tabela I, definem-se as coordenadas internas que formam uma base para as equações de movimento.

O número total de vibrações fundamentais para o modelo $M(XY_3)_5Z$ é $3n - 6 = 60$; as que podem ser classificadas como:

1. Vibrações dos grupos XY_3

i) Vibrações no plano equatorial

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4a_1 + 2a_2 + 4b_1 + 2b_2 + 6e$$

ii) Vibrações no eixo principal de simetria

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2a_1 + 2e$$

2. Vibrações de acoplamento esqueleto-grupos XY_3

i) Vibrações no plano equatorial

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2a_1 + a_2 + 2b_1 + b_2 + 3e$$

ii) Vibrações no eixo principal de simetria

$$\Gamma_{\text{vib}} = a_1 + e$$

* Professor do Departamento de Química, U. de Chile, Valparaíso.

** Professor Adjunto do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina-PR.

3. Vibrações do esqueleto MN₅X

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4a_1 + 2b_1 + b_2 + 4e$$

A representação irreduzível vibracional é então:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 13a_1 + 3a_2 + 8b_1 + 4b_2 + 16e$$

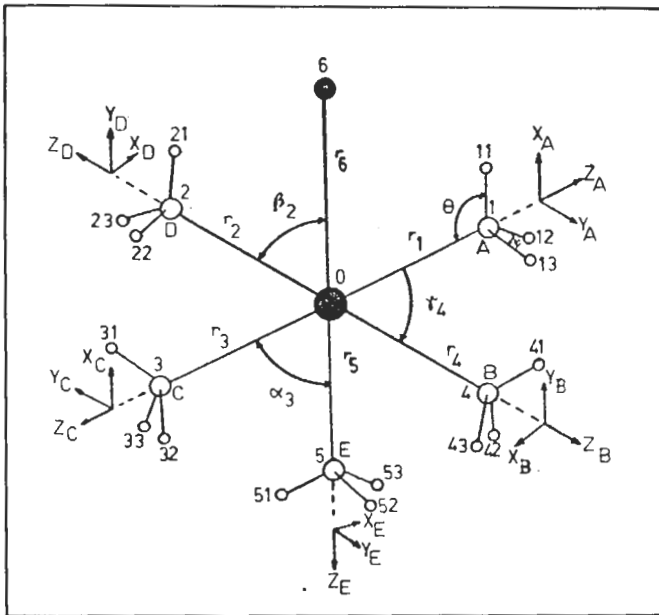


Figura 1. Estrutura e coordenadas internas para o modelo molecular M(XY₃)₅Z de simetria C_{4v}.

COORDENADAS DE SIMETRIA

A construção do conjunto de coordenadas de simetria para os grupos XY₃ e para os acoplamentos M-XY₃ no modelo molecular, basiam-se nas combinações lineares das coordenadas de simetria de uma estrutura MXY₃ (2, 3, 4), de simetria C_{3v}. As coordenadas de simetria para esta estrutura são as seguintes:

Espécies a₁:

$$S_1(Z) = 1/\sqrt{3}\Delta(q_1 + q_2 + q_3)$$

$$S_2(Z) = 1/\sqrt{6}\Delta(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)$$

$$S_3(Z) = \Delta q_4$$

$$S_{\text{red}}(Z) = 1/\sqrt{6}\Delta(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3)$$

Espécies e:

$$S_4(Y) = 1/\sqrt{6}\Delta(2q_1 - q_2 - q_3)$$

$$S_5(Y) = 1/\sqrt{6}\Delta(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$S_6(Y) = 1/\sqrt{6}\Delta(2\theta_1 - \theta_2 - \theta_3)$$

$$S_4(X) = 1/\sqrt{2}\Delta(q_2 - q_3)$$

$$S_5(X) = 1/\sqrt{2}\Delta(\phi_2 - \phi_3)$$

$$S_6(X) = 1/\sqrt{2}\Delta(\theta_2 - \theta_3)$$

Adotando uma representação vetorial⁽⁴⁾ para as coordenadas de simetria dos grupos M-XY₃ (C_{3v}) na estrutura total, as vibrações da classe de simetria a₁ representam-se na direção Z, as vibrações na classe degenerada e, nas direções X e Y respectivamente. Desta forma, as coordenadas subsimétricas representam-se como ilustra a figura 1. Quaisquer destas coordenadas subsimétricas pode escolher-se como uma coordenada geradora sobre a qual opera o

Tabela I. Definição das coordenadas internas. Modelo M(XY ₃) ₅ Z							
Coordenadas	átomos			Coordenadas	átomos		
	i	j	k		i	j	k
Δq ₁	1	11		Δθ ₃	0	1	13
Δq ₂	1	12		Δθ ₄	0	4	41
Δq ₃	1	13		Δθ ₅	0	4	42
Δq ₄	4	41		Δθ ₆	0	4	43
Δq ₅	4	42		Δθ ₇	0	3	31
Δq ₆	4	43		Δθ ₈	0	3	32
Δq ₇	3	31		Δθ ₉	0	3	33
Δq ₈	3	32		Δθ ₁₀	0	2	21
Δq ₉	3	33		Δθ ₁₁	0	2	22
Δq ₁₀	2	21		Δθ ₁₂	0	2	23
Δq ₁₁	2	22		Δθ ₁₃	0	5	51
Δq ₁₂	2	23		Δθ ₁₄	0	5	52
Δq ₁₃	5	51		Δθ ₁₅	0	5	53
Δq ₁₄	5	52		Δr ₁	0	1	
Δq ₁₅	5	53		Δr ₂	0	2	
Δr ₁	12	1	13	Δr ₃	0	3	
Δr ₂	11	1	13	Δr ₄	0	4	
Δr ₃	11	1	12	Δr ₅	0	5	
Δr ₄	42	4	43	Δr ₆	0	6	
Δr ₅	41	4	43	Δα ₁	5	0	1
Δr ₆	41	4	42	Δα ₂	5	0	2
Δr ₇	32	3	33	Δα ₃	5	0	3
Δr ₈	31	3	33	Δα ₄	5	0	4
Δr ₉	31	3	32	Δβ ₁	6	0	1
Δr ₁₀	22	2	23	Δβ ₂	6	0	2
Δr ₁₁	21	2	23	Δβ ₃	6	0	3
Δr ₁₂	21	2	22	Δβ ₄	6	0	4
Δr ₁₃	52	5	53	Δγ ₁	1	0	2
Δr ₁₄	51	5	53	Δγ ₂	2	0	3
Δr ₁₅	51	5	52	Δγ ₃	3	0	4
Δθ ₁	0	1	11	Δγ ₄	4	0	1
Δθ ₂	0	1	12				

operador P^γ.

Para o esqueleto MN₅X, as coordenadas de simetria obtém-se pela aplicação direta dos operadores de projeção sobre as coordenadas internas escolhidas como geradoras. Por exemplo, para a obtenção da coordenada de simetria na classe a₁, que caracteriza variações simétricas das distâncias de ligação d₀₋₁, d₀₋₂, d₀₋₃ e d₀₋₄ (ver figura 1), quaisquer das coordenadas internas Δr_i (i = 1, 2, 3, 4) pode escolher-se como geradora. O operador R da operação de simetria R atua sobre esta coordenada, transformando-a segundo a equação (1). Essas transformações estão expressadas na terceira fila da tabela II. Multiplicando estes resultados por χ_R^{A₁} obteremos:

	E	C ₄ [→]	C ₄ [←]	C ₂	σ _v ³⁰¹	σ _v ²⁰⁴	σ _v ³⁴	σ _v ¹⁴	
R	Δr ₁	Δr ₁	Δr ₄	Δr ₂	Δr ₃	Δr ₁	Δr ₃	Δr ₂	Δr ₄

$$\chi_R^{A_1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Sigma(\chi_R^{A_1} R) \Delta r_1 = \Delta r_1 + \Delta r_4 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_1 + \Delta r_3 + \Delta r_2 + \Delta r_4$$

então: S(a₁) = 2Δ (r₁ + r₂ + r₃ + r₄). Normalizando este resultado obteremos:

$$S(a_1) = 1/2\Delta (r_1 + r_2 + r_3 + r_4).$$

Tabela II. Transformações das coordenadas internas e subsimétricas do modelo molecular $M(XY_3)_5Z$ de simetria C_{4v} .

	C_{4v}	E	\bar{C}_4	\bar{C}_4	C_2	σ_v^{301}	σ_v^{204}	σ_v^{34}	σ_v^{14}
\bar{R}	Δr_6	Δr_6	Δr_6	Δr_6	Δr_6	Δr_6	Δr_6	Δr_6	Δr_6
\bar{R}	Δr_5	Δr_5	Δr_5	Δr_5	Δr_5	Δr_5	Δr_5	Δr_5	Δr_5
\bar{R}	Δr_1	Δr_1	Δr_4	Δr_2	Δr_3	Δr_1	Δr_3	Δr_2	Δr_4
\bar{R}	$\Delta \alpha_1$	$\Delta \alpha_1$	$\Delta \alpha_4$	$\Delta \alpha_2$	$\Delta \alpha_3$	$\Delta \alpha_1$	$\Delta \alpha_3$	$\Delta \alpha_2$	$\Delta \alpha_4$
\bar{R}	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_4$	$\Delta \beta_2$	$\Delta \beta_3$	$\Delta \beta_1$	$\Delta \beta_3$	$\Delta \beta_2$	$\Delta \beta_4$
\bar{R}	$\Delta \gamma_1$	$\Delta \gamma_1$	$\Delta \gamma_4$	$\Delta \gamma_2$	$\Delta \gamma_3$	$\Delta \gamma_4$	$\Delta \gamma_2$	$\Delta \gamma_1$	$\Delta \gamma_3$
\bar{R}	Z_A	Z_A	Z_B	Z_D	Z_C	Z_A	Z_C	Z_B	Z_D
\bar{R}	Z_B	Z_B	Z_C	Z_A	Z_D	Z_D	Z_B	Z_A	Z_C
\bar{R}	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E	Z_E
\bar{R}	X_A	X_A	Y_B	Y_D	X_C	X_A	X_C	Y_B	Y_D
\bar{R}	X_B	X_B	Y_C	Y_A	X_D	$-X_D$	$-X_B$	$-Y_A$	$-Y_C$
\bar{R}	X_E	X_E	Y_E	$-Y_E$	$-X_E$	X_E	$-X_E$	Y_E	$-Y_E$
\bar{R}	Y_A	Y_A	X_B	X_D	Y_C	$-Y_A$	$-Y_C$	$-X_B$	$-X_D$
\bar{R}	Y_B	Y_B	X_C	X_A	Y_D	Y_D	Y_B	X_A	X_C
\bar{R}	Y_E	Y_E	$-X_E$	X_E	$-Y_E$	$-Y_E$	Y_E	$-X_E$	X_E
	A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
χ^{γ}_R	B_1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1
	B_2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
	E	2	0	0	-2	0	0	0	0

RESULTADOS

A tabela II ilustra as transformações das coordenadas internas e coordenadas subsimétricas para o modelo molecular $M(XY_3)_5Z$ de simetria C_{4v} . Excluindo as coordenadas de torção e operando em forma análoga ao exemplo dado, obtém-se o seguinte conjunto ortonormal de coordenadas de simetria:

CLASSE DE SIMETRIA a_1 (Infravermelho e Raman ativas)

Geradores(*)	Coordenadas de simetria
Z_A	$S_i(a_1) = 1/2 [S(Z_A) + S(Z_B) + S(Z_C) + S(Z_D)] \epsilon_i$ $i = 1, 2, \text{red}; \epsilon_1 = q; \epsilon_2 = (\phi, \theta); \epsilon_{\text{red}} = (\phi, \theta)$
X_A	$S_i(a_1) = 1/2 [S(X_A) + S(X_C) + S(Y_B) + S(Y_D)] \epsilon_i$ $i = 3, 4, 5; \epsilon_3 = q; \epsilon_4 = \phi; \epsilon_5 = \theta$
Z_E	$S_i(a_1) = [S(Z_E)] \epsilon_i$ $i = 6, 7, \text{red}; \epsilon_6 = q; \epsilon_7 = (\phi, \theta); \epsilon_{\text{red}} = (\phi, \theta)$
Δr_6	$S_8(a_1) = \Delta r_6$
Δr_5	$S_9(a_1) = \Delta r_5$
Δr_1	$S_{10}(a_1) = 1/2 \Delta [\sum_{i=1}^4 r_i]$
$\Delta(\alpha_1 - \beta_1)$	$S_{11}(a_1) = 1/2 \sqrt{2} \Delta [\sum_{i=1}^4 \alpha_i - \sum_{i=1}^4 \beta_i]$
$\Delta(\alpha_1 + \beta_1)$	$S_{\text{red}}(a_1) = 1/2 \sqrt{2} \Delta [\sum_{i=1}^4 \alpha_i + \sum_{i=1}^4 \beta_i]$
$\Delta \gamma_1$	$S_{\text{red}}(a_1) = 1/2 \Delta [\sum_{i=1}^4 \gamma_i]$

CLASSE DE SIMETRIA a_2 (Inativas)

Gerador	Coordenadas de simetria
Y_A	$S_i(a_2) = 1/2 [S(Y_A) + S(Y_C) + S(X_B) + S(X_D)] \epsilon_i$ $i = 1, 2, 3; \epsilon_1 = q; \epsilon_2 = \phi; \epsilon_3 = \theta$

CLASSE DE SIMETRIA b_1 (Raman ativas)

Geradores	Coordenadas de simetria
Z_A	$S_i(b_1) = 1/2 [S(Z_A) - S(Z_B) + S(Z_C) - S(Z_D)] \epsilon_i$ $i = 1, 2, \text{red}; \epsilon_1 = q; \epsilon_2 = (\phi, \theta); \epsilon_{\text{red}} = (\phi, \theta)$
X_A	$S_i(b_1) = 1/2 [S(X_A) + S(X_C) - S(Y_B) - S(Y_D)] \epsilon_i$ $i = 3, 4, 5; \epsilon_3 = q; \epsilon_4 = \phi; \epsilon_5 = \theta$
Δr_1	$S_6(b_1) = 1/2 \Delta [\sum_{i=1,3} r_i - \sum_{j=2,4} r_j]$
$\Delta(\alpha_1 - \beta_1)$	$S_7(b_1) = 1/2 \sqrt{2} \Delta [\sum_{i=1,3} (\alpha_i - \beta_i) - \sum_{j=2,4} (\alpha_j - \beta_j)]$
$\Delta(\alpha_1 + \beta_1)$	$S_{\text{red}}(b_1) = 1/2 \sqrt{2} \Delta [\sum_{i=1,3} (\alpha_i + \beta_i) - \sum_{j=2,4} (\alpha_j + \beta_j)]$

CLASSE DE SIMETRIA b_2 (Raman ativas)

Geradores	Coordenadas de simetria
Y_A	$S_i(b_2) = 1/2 [S(Y_A) + S(Y_C) - S(X_B) - S(X_D)] \epsilon_i$ $i = 1, 2, 3; \epsilon_1 = q; \epsilon_2 = \phi; \epsilon_3 = \theta$
$\Delta \gamma_1$	$S_4(b_2) = 1/2 \Delta [\sum_{i=1,3} \gamma_i - \sum_{j=2,4} \gamma_j]$

CLASSE DE SIMETRIA e (Infravermelho e Raman ativas)

Geradores	Coordenadas de simetria
Z_A	$S_{1a}(e) = 1/\sqrt{2} [S(Z_A) - S(Z_C)] \epsilon_i$ $i = 1, 2, \text{red}; \epsilon_1 = q; \epsilon_2 = (\phi, \theta); \epsilon_{\text{red}} = (\phi, \theta)$
X_A	$S_{1a}(e) = 1/\sqrt{2} [S(X_A) - S(X_C)] \epsilon_i$ $i = 3, 4, 5; \epsilon_3 = q; \epsilon_4 = \phi; \epsilon_5 = \theta$
Y_A	$S_{1a}(e) = 1/\sqrt{2} [S(Y_A) - S(Y_C)] \epsilon_i$ $i = 6, 7, 8; \epsilon_6 = q; \epsilon_7 = \phi; \epsilon_8 = \theta$
X_E	$S_{1a}(e) = [S(X_E)] \epsilon_i$ $i = 9, 10, 11; \epsilon_9 = q; \epsilon_{10} = \phi; \epsilon_{11} = \theta$
Δr_1	$S_{12a}(e) = 1/\sqrt{2} \Delta [r_1 - r_3]$
$\Delta(\alpha_1 - \beta_1)$	$S_{13a}(e) = 1/2 \Delta [\alpha_1 - \alpha_3 - \beta_1 + \beta_3]$
$\Delta(\alpha_1 + \beta_1)$	$S_{14a}(e) = 1/2 \Delta [\alpha_1 - \alpha_3 + \beta_1 - \beta_3]$
$\Delta \gamma_1$	$S_{15a}(e) = 1/\sqrt{2} \Delta [\gamma_1 - \gamma_3]$
Z_B	$S_{1b}(e) = 1/\sqrt{2} [S(Z_B) - S(Z_D)] \epsilon_i$ $i = 1, 2, \text{red}; \epsilon_1 = q; \epsilon_2 = (\phi, \theta); \epsilon_{\text{red}} = (\phi, \theta)$
Y_B	$S_{1b}(e) = 1/\sqrt{2} [S(Y_B) - S(Y_D)] \epsilon_i$ $i = 3, 4, 5; \epsilon_3 = q; \epsilon_4 = \phi; \epsilon_5 = \theta$
X_B	$S_{1b}(e) = 1/\sqrt{2} [S(X_B) - S(X_D)] \epsilon_i$ $i = 6, 7, 8; \epsilon_6 = q; \epsilon_7 = \phi; \epsilon_8 = \theta$
Y_E	$S_{1b}(e) = [Y_E] \epsilon_i$ $i = 9, 10, 11; \epsilon_9 = q; \epsilon_{10} = \phi; \epsilon_{11} = \theta$
Δr_2	$S_{12b}(e) = 1/\sqrt{2} \Delta [r_2 - r_4]$
$\Delta(\alpha_2 - \beta_4)$	$S_{13b}(e) = 1/2 \Delta [\alpha_2 - \alpha_4 - \beta_2 + \beta_4]$

$$\Delta(\alpha_2 + \beta_4) \quad S_{14b}(e) = 1/2 \Delta[\alpha_2 - \alpha_4 + \beta_2 - \beta_4]$$

$$\Delta\gamma_2 \quad S_{15b}(e) = 1/\sqrt{2} \Delta[\gamma_2 - \gamma_4]$$

(*) A modo de exemplo: $S_i(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon_i}$, $i = 6, 7$, red:

$\epsilon_6 = q$; $\epsilon_7 = (\varphi, \theta)$; $\epsilon_{red} = (\varphi, \theta)$, compreende as coordenadas:

$$S_6(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon_q}, S_7(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon(\varphi, \theta)}$$

$$S_{red}(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon(\varphi, \theta)}$$

Nesta nomenclatura, Z_E indica o vetor Z no ponto E (ver figura 1); q e (φ, θ) indicam as coordenadas internas consideradas nas coordenadas de simetria $S_6(A_1)$, $S_7(a_1)$ e $S_{red}(a_1)$, referidas ao grupo MX_3 no ponto E .

$S_6(a_1)$ compreende então, somente coordenadas internas que descrevem variações infinitesimais das distâncias interatômicas; estas assinalam-se pela numeração (5-51), (5-52) e (5-53) na figura 1. A tabela I indica as coordenadas correspondentes à numeração. Assim: (5-51) $\rightarrow \Delta q_{13}$, (5-52) $\rightarrow \Delta q_{14}$ e (5-53) $\rightarrow \Delta q_{15}$. $S_7(a_1)$ inclui as coordenadas internas que denotam variações infinitesimais

dos ângulos das ligações; estas estão assinaladas pelas numerações (52-5-53), (51-5-53), (51-5-52) e (0-5-51), (0-5-52) e (0-5-53) na figura 1. A tabela I indica as coordenadas internas correspondentes à numeração: $\Delta\psi_{13}$, $\Delta\phi_{14}$, $\Delta\psi_{15}$ e $\Delta\theta_{13}$, $\Delta\theta_{14}$ e $\Delta\theta_{15}$ respectivamente.

A sua vez, $S(Z_E)$ indica as expressões lineares das coordenadas de simetria do modelo MX_3 nas espécies a_1 (ver acima), sendo estas $S_1(Z)$ referida as coordenadas internas q , $S_2(Z)$ referida as coordenadas internas (φ, θ) e $S_{red}(Z)$ referida as coordenadas internas (φ, θ) na expressão redundante. Assim: $-S_6(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon_q}$ tem a forma

$$S_6(a_1) = 1/\sqrt{3} \Delta(q_{13} + q_{14} + q_{15})$$

$$-S_7(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon(\varphi, \theta)} \text{ tem a forma}$$

$$S_7(a_1) = 1/\sqrt{6} \Delta(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} - \theta_{13} - \theta_{14} - \theta_{15})$$

$$-S_{red}(a_1) = [S(Z_E)]_{\epsilon_{red}} \text{ tem a forma}$$

$$S_{red}(a_1) = 1/\sqrt{6} \Delta(\psi_{13} + \psi_{14} + \psi_{15} + \theta_{13} + \theta_{14} + \theta_{15}).$$

ABSTRACT

Using projection operators and based on the C_{3v} local symmetry of isolated $M-XY_3$ groups, internal symmetry coordinates are obtained for the $M(XY_3)_5Z$ molecular model of C_{4v} symmetry.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Servicio de Desarrollo Científico, Artístico y de Cooperación Internacional de la Universidad de Chile, pelo financiamento otorgado. C.T. agradece à Coordenadoria de Pós-graduação (CPG) da Fundação Universidade Estadual de Londrina pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- | | | |
|---|---|---|
| 1) GANS, P. <i>Vibrating molecules</i> . London, Chapman and Hall, 1971. | kopische Untersuchungen und Kraftkonstantenberechnungen von Verbindungen mit $M(XH_3)_5$ - Gruppen. Universität Dortmund, 1978. Thesis Universität Dortmund - Alemanha Federal. | fondamentales de composés de co-ordination hexaminés. <i>Spectrochim. Acta.</i> , 20(305-315): 1964. |
| 2) SHIMANOUCHI, T. <i>Physical chemistry and advance treatise</i> . New York, Academic Press, 1970. v. 4, p. 233. | TERRASE, J.M.; POULET, H.; Mathieu, J.P. Spectres de vibrations et fréquences | 5) WOODWARD, L.A. <i>Introduction to the theory of molecular vibrations and vibrational spectroscopy</i> . Oxford University Press, 1972. |
| 3) TÉLLEZ, C. Schwingungsspektros- | | |