

DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE POTENCIAL PARA MOLÉCULAS DO TIPO AB₄(Td) (A-Si, Ge, Sn, Ti; B-Cl) E RuO₄, UTILIZANDO FREQUÊNCIAS E AMPLITUDES QUADRÁTICAS MÉDIAS VIBRACIONAIS COM A INTRODUÇÃO DO MÉTODO ESTATÍSTICO DE MONTE-CARLO

C. Téllez e C.N.Vidal

Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Rua Marquês de São Vicente, 225 - CEP 22453 - Gávea - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 27/11/90; cópia revisada em 7/10/91

The spectroscopic vibrational equivalent of the mean square amplitudes (MSA) were obtained using the Monte Carlo statistical method. These values together with the vibrational frequencies of the AB₄(Td) type molecules (A-Si, Ge, Sn, Ti; B-Cl) and RuO₄ were used in determining the force field. The results are in agreement with those obtained using additional vibrational frequencies of the isotropic substituted compounds.

Keywords: Force field, Monte Carlo

INTRODUÇÃO

As constantes de força e os coeficientes de indução podem correlacionar-se com as propriedades das ligações químicas, tais como energias de ligação, constantes de estabilização, energias de estabilização do campo ligando, comprimentos de ligação e outros parâmetros físico-químicos de interesse. Em termos gerais, as constantes de força das ligações químicas proporcionam um entendimento mais detalhado sobre a estrutura molecular.

No processo de cálculo para a obtenção do campo de potencial, via constantes de força ou via coeficientes de indução, obtemos as matrizes \underline{L} dos modos normais de vibração, ou as matrizes \underline{X} , das amplitudes normalizadas. Daqui podemos calcular as amplitudes médias vibracionais e relacionar estes valores com aqueles obtidos experimentalmente por difração de elétrons. Tanto as matrizes \underline{L} , quanto as matrizes \underline{X} , nos proporcionam a forma das vibrações moleculares.

A distribuição da energia potencial obtida no processo da determinação do campo de potencial nos dá informação sobre o grau de acoplamento entre as vibrações normais e sobre a atribuição vibracional dos espectros infravermelho e Raman. Através do campo de potencial, pode-se calcular o espectro vibracional de moléculas isótopo-substituídas.

Dada a importância que têm as constantes de força no estudo da estrutura molecular, propuseram-se diferentes métodos e modelos destinados à obtenção do campo de potencial. Para moléculas pequenas, o determinante secular de segunda ordem $|\underline{GF} - \lambda \underline{E}| = 0$, pode ter solução exata se se conhecem dados adicionais tais como frequências vibracionais de compostos isótopo-substituídos, constantes de coriolis e valores de amplitudes quadráticas médias vibracionais.

Neste contexto, Decius¹ sugeriu um método para a obtenção de coeficientes de indução para moléculas pequenas, usando como dados os valores das amplitudes quadráticas médias (AQM), obtidas nos experimentos de difração de elétrons e um conjunto de frequências vibracionais. Apareceram também, muitas críticas sobre o uso das AQD experimentais junto às frequências vibracionais na determinação do campo de potencial. Duncan² expressa: "The mean square amplitudes may be of relative little value in assisting in the precise definition of the force field". Mohan e Mueller³ colocam: "The use of mean square amplitudes of vibration as an effective constraint of the force field was not very successful". Estas opiniões cautelosas merecem as seguintes reflexões:

1. As AQM experimentais estão dadas num intervalo de confiança, onde a probabilidade de encontrar o resultado fora do intervalo é, de acordo com Morino, Kuchitsu e Murata⁴, menor que 1%.

2. As fontes de erros nos experimentos de difração de elétrons, não são as mesmas que acontecem na determinação de frequências experimentais vibracionais nas espectroscopias de infravermelho e Raman.

3. Tendo presente o ponto 2, o uso do valor experimental médio das AQM, junto às frequências vibracionais, para a determinação do campo de força em moléculas pequenas, não pode ser promissor.

4. Conhecido o campo de força, podem ser calculadas as AQM espectroscópicas. Os valores encontrados para moléculas do tipo AB₄(Td)^{5,6}, situam-se dentro do intervalo de confiança dos valores experimentais.

5. O problema da transferência do valor experimental das AQM, para a determinação do campo de potencial, limita-se à identificação deste equivalente espectroscópico nos limites dos valores experimentais.

6. A equação secular $|\hat{K}\hat{C} - \phi \underline{E}| = 0$, onde \hat{K} é a matriz inversa dos coeficientes cinemáticos, ϕ uma matriz diagonal com elementos $\phi = 1/\lambda_i$; $\lambda_i = 0,589141 (\omega_i/1000)^2$ (ω_i em cm⁻¹), e \underline{E} é a matriz identidade, relaciona os coeficientes de indução, elementos da matriz \hat{C} , com as frequências vibracionais.

7. Segundo Decius¹, as expressões analíticas para as amplitudes quadráticas médias (AQM) para um par de átomos diretamente ligados (ligação química primária), e para um par de átomos não ligados diretamente (ligação secundária), $\langle r_{AB}^2 \rangle$ e $\langle r_{BB}^2 \rangle$, respectivamente, são da forma $y = x \coth x = a + bx^2$, onde os coeficientes a e b podem ser determinados por mínimos quadrados. Estas expressões analíticas relacionam os valores experimentais das AQM com os elementos diagonais da matriz \hat{C} .

8. A simetrização do determinante secular $|\hat{K}\hat{C} - \phi \underline{E}| = 0$, permite obter expressões analíticas para os coeficientes de indução, em todos os tipos de simetria e, conhecidos os valores de \hat{C}_{AB} e \hat{C}_{BB} , é possível determinar todos os elementos da matriz \hat{C} .

Tendo como objetivo a determinação do campo de potencial para moléculas do tipo AB₄(Td), usando dados experimentais das AQM e frequências vibracionais, pretende-se mediante a inclusão do método estatístico de Monte-Carlo, loca-

lizar o equivalente espectrocópico da AQM no intervalo de confiança dos valores experimentais e transferi-lo como dado junto às frequências vibracionais.

MÉTODO DE CÁLCULO

a - Expressões analíticas do determinante secular

A figura 1 ilustra esquematicamente as diferentes coordenadas centrais internas e na Tabela 1 apresentamos os diferentes elementos da matriz \hat{C} .

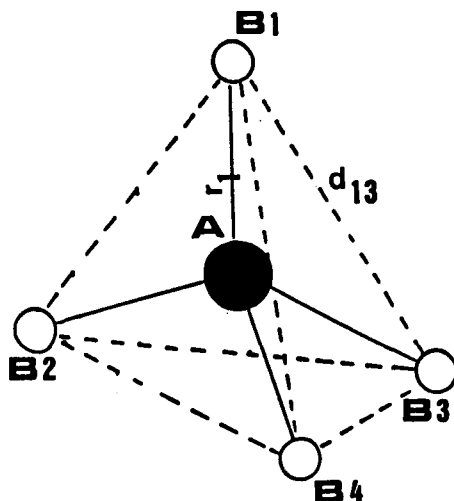


Figura 1 - Coordenadas Centrais Internas

TABELA 1 - Elementos da matriz dos coeficientes de indução C para moléculas do tipo AB₄(Td)

Δr_1	Δr_2	Δr_3	Δr_4	Δd_{12}	Δd_{13}	Δd_{14}	Δd_{34}	Δd_{24}	Δd_{23}
C_r	C_r'	C_r'	C_r'	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}
	C_r	C_r	C_r	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}
		C_r	C_r	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}
			C_r	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}	C_{rR}
				C_R	C_R	C_R	C_R	C_R	C_R
					C_R	C_R	C_R	C_R	C_R
						C_R	C_R	C_R	C_R
							C_R	C_R	C_R
								C_R	C_R
									C_R

As reduções das matrizes dos coeficientes de indução \hat{C} e dos coeficientes cinemáticos \hat{G} , por simetria, foram obtidas mediante as equações:

$$\hat{C}_{sim.} = U \hat{C}_{int.} \tilde{U}; \hat{G}_{sim.} = U \hat{G}_{int.} \tilde{U} \quad (1)$$

A inversão das matrizes $\hat{G}_{sim.}$ nos diferentes tipos de simetria proporcionam:

$$\hat{K}_{sim.} = \hat{G}^{-1}_{sim.} \quad (2)$$

A matriz de transformação U, foi retirada da literatura^{7,8}. As equações que se derivam do determinante secular, para cada tipo de simetria são:

$$A_1 \quad \hat{K}_{11}(C_r + 3C_r') = \phi_1 \quad (3.1)$$

$$\sqrt{6} \hat{K}_{11}(C_{rR} + C_{rR}') = 2\phi_1 \quad (3.2)$$

$$\hat{K}_{11}(C_R + 4C_R' + C_R'') = 4\phi_1 \quad (3.3)$$

$$E \quad \hat{K}_{22}(C_R - 2C_R' + C_R'') = \phi_2 \quad (3.4)$$

$$F_2 \quad \hat{K}_{33}(C_r - C_r') + 2\sqrt{2} \hat{K}_{34}(C_{rR} - C_{rR}') + \hat{K}_{44}(C_R - C_R'') = \phi_3 + \phi_4 \quad (3.5)$$

$$|\hat{K}| \{(C_r - C_r')(C_R - C_R'') - 2(C_{rR} - C_{rR}')^2\} = \phi_3\phi_4 \quad (3.6)$$

onde $|\hat{K}|$ é o determinante de \hat{K} .

b - Amplitudes quadráticas médias vibracionais

Para os pares de átomos diretamente e indiretamente ligados, as expressões analíticas das AQM^{1,9,10} são:

$$\langle l^2_{AB} \rangle = akT\hat{C}_{AB} + b |h^2/16 \Pi^2 kT| \hat{G}_{ABN} \quad (4)$$

$$\langle l^2_{BB} \rangle = akT\hat{C}_{BB} + b |h^2/16 \Pi^2 kT| \hat{G}_{BBN} \quad (5);$$

onde os coeficientes a e b, são determinados pelo procedimento de mínimos quadrados, k é a contante de Boltzmann e N, o número de Avogadro.

TABELA 2 - Coeficientes a e b referentes aos modos vibracionais de estiramento e deformações angulares para SiCl₄, GeCl₄, SnCl₄, TiCl₄ e RuO₄.

Composto	a (Eq.4)	b (Eq.4)	a (Eq.5)	b (Eq.5)
SiCl ₄	1.040221	0.277502	1.000717	0.324365
GeCl ₄	1.020202	0.291573	1.000189	0.327243
SnCl ₄	1.015948	0.296870	1.000139	0.329369
TiCl ₄	1.023965	0.287552	1.000189	0.329150
RuO ₄	1.237927	0.210011	1.007353	0.308365

Na Tabela 2 apresenta-se os coeficientes a e b para os compostos SiCl₄, GeCl₄, SnCl₄, TiCl₄ e RuO₄.

Conhecidos os valores experimentais das AQM, $\langle l^2_{AB} \rangle$ e $\langle l^2_{BB} \rangle$ determinamos os coeficientes de indução $\hat{C}_{AB} = C_r$ e $\hat{C}_{BB} = C_R$. Estes valores são então transferidos às equações (3.1) - (3.6) para determinar os elementos de matriz C_r' , C_r'' , C_{rR} e C_{rR}' e formar assim a matriz completa \hat{C} .

Os valores experimentais das AQM, obtidas por difração de elétrons para SiCl₄¹⁴, GeCl₄¹⁵, SnCl₄¹⁶, TiCl₄¹⁷ e RuO₄¹⁸, apresentam-se na Tabela 3.

TABELA 3 - Valores da AQM obtidos pelo método de difração de elétrons para moléculas do tipo AB₄(Td).

Composto	$\langle l^2_{AB} \rangle (\text{Å})$	$\langle l^2_{BB} \rangle (\text{Å})$	ref.
SiCl ₄	0.0470 ± 0.0016	0.0892 ± 0.0024	(14)
GeCl ₄	0.0474 ± 0.0030	0.0979 ± 0.0032	(15)
SnCl ₄	0.0499 ± 0.0033	0.1086 ± 0.0050	(16)
TiCl ₄	0.0490 ± 0.0030	0.1160 ± 0.0040	(17)
RuO ₄	0.0365 ± 0.0025	0.0680 ± 0.0050	(18)

TABELA 4 - Exemplos de sorteios aleatórios para $\langle l^2_{SiCl} \rangle$ e $\langle l^2_{ClCl} \rangle$

$(|l_{SiCl} - \epsilon|^2, |l_{SiCl} + \epsilon|^2) = (206.11, 236.19)$

i	1	2	3	4	5	6
γ_i	0.694	0.023	0.995	0.722	0.051	0.914
$\eta = l^2_{SiCl} (10^5 \text{Å})$	226.970	206.792	236.025	227.836	207.649	233.613
$C_r(SiCl) (\text{Å/mdyn})$	0.364156	0.317001	0.355316	0.366180	0.319004	0.379679
$\bar{C}_r(SiCl) = 1/6 \sum_{i=1}^6 C_{r_i} = 0.350225 \text{ Å/mdyn}$						

j	1	2	3	4	5	6
γ_j	0.786	0.314	0.153	0.589	0.296	0.917
$\eta = l^2_{ClCl} (10^5 \text{Å})$	820.763	780.320	766.498	803.864	778.926	831.911
$C_R(ClCl) (\text{Å/mdyn})$	1.812837	1.714600	1.681017	1.771788	1.711207	1.839920
$\bar{C}_R(ClCl) = 1/6 \sum_{j=1}^6 C_{R_j} = 1.755372 \text{ Å/mdyn}$						

$(|l_{ClCl} - \epsilon|^2, |l_{ClCl} + \epsilon|^2) = (753.42, 839.05)$

c - Aplicação do método estatístico de Monte Carlo

Sejam funções $\hat{C}_{AB} = f(l^2_{AB})$ e $\hat{C}_{BB} = f(l^2_{BB})$, denotadas em termos gerais por:

$$\hat{C}_{ij} = f(l^2_{ij}) \quad (6)$$

então, as expressões 4 e 5, podem ser colocadas na forma das equações das retas:

$$\hat{C}_{ij} = \langle l^2_{ij} \rangle / akT - bQ \quad (7)$$

Os valores experimentais de $\langle l^2_{ij} \rangle$, são dados num inter-

valo de confiança $l^2_{ij} (+\epsilon_2, -\epsilon_1)$.

Seja $\mu = \langle l^2_{ij} \rangle$ as variáveis aleatórias que estão uniformemente distribuídas no intervalo (ϵ_1, ϵ_2) . Se a densidade de probabilidade é constante neste intervalo, teremos:

$$p(l^2_{ij}) = 1/(\epsilon_2 - \epsilon_1) \text{ para } \epsilon_1 < l^2_{ij} < \epsilon_2$$

Para o sorteio dos valores de μ , formamos a integral^{11,12}:

$$\int_{\epsilon_1}^{\mu} d(l^2_{ij}) / (\epsilon_2 - \epsilon_1) = \gamma \quad (8)$$

TABELA 5 - Valores calculados para os elementos da matriz dos coeficientes de indução, as matrizes dos coeficientes de indução em coordenadas centrais de simetria (A/mdyn), e as matrizes das constantes de força de simetria (mdyn/Å) para os tipos de simetria e A₁, E e F₂ dos compostos do tipo AB₄(Td)

	SiCl ₄	GeCl ₄	SnCl ₄	TiCl ₄	RuO ₄
Cr	0,3170	0,3525	0,4076	0,3699	0,1490
Cr'	-0,0165	-0,0162	-0,0187	-0,0178	-0,0045
CR	1,6981	2,3144	3,4696	3,3160	0,9038
CR'	-0,2002	-0,3081	-0,646	-0,4031	-0,0833
CR''	0,1724	0,1336	0,5210	-0,4381	-0,0291
CrR	0,1572	0,2237	0,1830	0,2707	0,0989
CrR'	0,6124	0,0245	0,1010	-0,0123	0,0116
C ₁₁ (A ₁)	0,2674	0,3039	0,3514	0,3164	0,1354
C ₂₂ (E)	2,2709	3,0641	5,2827	3,6840	1,0412
C ₃₃ (F ₂)	0,3352±0,10	0,3686±0,10	0,4263±0,01	0,3877±0,01	0,1535±0,01
C ₃₄ (F ₂)	0,1356±0,47	0,2817±0,23	0,1113±0,06	0,4000±0,15	0,1234±0,07
C ₄₄ (F ₂)	1,5252±0,41	2,1810±0,40	2,9488±0,10	3,7500±0,51	0,9329±0,12
F ₁₁ (A ₁)	3,74 ±0,02	3,29 ±0,01	2,85 ±0,02	3,16 ±0,02	7,28 ±0,01
F ₂₂ (E)	0,15 ±0,01	0,11 ±0,01	0,06 ±0,01	0,09 ±0,03	0,33 ±0,02
F ₃₃ (F ₂)	3,38 ±0,06	2,79 ±0,02	2,62 ±0,03	2,58 ±0,05	6,66 ±0,08
F ₃₄ (F ₂)	0,29 ±0,04	0,12 ±0,03	0,177 ±0,03	0,02 ±0,01	0,24 ±0,05
F ₄₄ (F ₂)	0,227 ±0,00	0,17 ±0,00	0,114 ±0,00	0,10 ±0,00	0,400 ±0,00

de onde obtemos uma expressão para determinar μ :

$$\mu = \langle l^2_{ij} \rangle = \epsilon_1 + \gamma (\epsilon_2 - \epsilon_1) \quad (9)$$

Para cada valor de γ gerado, obtém-se um valor de $\langle l^2_{ij} \rangle$. Substitui-se este valor nas equações 4 ou 5 e determinam-se assim, os elementos de matriz C_r e C_R . Na Tabela 4 apresenta-se um exemplo de sorteio aleatório para $\langle l^2_{Si-Cl} \rangle$ e $\langle l^2_{Cl...Cl} \rangle$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para encontrar os coeficientes de indução C_r e C_R de maior significado físico e, conseqüentemente, determinar os equivalentes espectroscópicos das AQM, $\langle l^2_{AB} \rangle$ e $\langle l^2_{BB} \rangle$, restringimos as soluções obtidas pelo método de Monte Carlo, para o modo de estiramento antissimétrico $\nu_{as}(AB)$, ao número que proporciona uma diferença entre freqüências experimentais e calculadas, menor ou igual ao 1%. A distribuição da energia potencial par estes casos indica um acoplamento entre os modos vibracionais $\nu_{as}(AB)$ e $\delta_{as}(BAB)$, inferior ao 5%.

Os valores calculados para os coeficientes de indução, na representação das coordenadas internas e centrais, e as matrizes das constantes de força de simetria, para os tipos de simetria A_1 , E e F_2 dos compostos $SiCl_4$, $GeCl_4$, $TiCl_4$ e RuO_4 , encontram-se na Tabela 5.

Na Tabela 6, apresenta-se para estes mesmos compostos, os deslocamentos isotópicos calculados, comparados aos experimentais¹³. Os valores das freqüências calculadas e experimentais encontram-se na Tabela 7, e na Tabela 8 comparam-se as constantes de força "exatas" obtidas por Königer¹³ que usou como dados adicionais as freqüências de compostos isótopo-substituídos e/ou obtidas por técnicas de isolamento em matriz. No valor médio das constantes de força informadas por Königer, estão incluídos os valores de constantes de coriolis para $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$ e RuO_4 . Da comparação dos resultados lançados na Tabela 8, depreende-se que o método de cálculo alternativo que analisamos neste trabalho, além de barato, reproduz muito bem os valores das constantes de força exatas.

O uso dos valores mais prováveis das AQM experimentais, para pares de átomos ligados e não ligados diretamente, em conjunto com as freqüências vibracionais, na obtenção do campo de potencial, pode não ser adequado se $\langle l^2_{AB} \rangle$ e $\langle l^2_{BB} \rangle$ não foram equivalentes espectroscópicos.

Os valores de freqüências e deslocamentos isotópicos calculados (Tabelas 6 e 7) pela transferência ao problema vibracional dos equivalentes espectroscópicos $\langle l^2_{AB} \rangle$ e $\langle l^2_{BB} \rangle$ e das freqüências vibracionais do composto normal, estão de

TABELA 6 - Deslocamentos isotópicos calculados^a e experimentais^b nos compostos do tipo AB_4 (T_d) em cm^{-1} .

Compostos	$\Delta \nu_3$	
	calculados	experimentais
SiCl₄		
(28/35)/(30/35)	13,00	(13,15±0,2)
(28/37)/(30/37)	13,19	(13,35±0,3)
(28/35)/(29/35)	6,71	(6,75±0,2)
(28/35)/(28/37)	6,39	(5,60±0,4)
GeCl₄		
(70/35)/(76/35)	7,60	(7,2±0,2)
(70/35)/(74/35)	5,19	(5,0±0,2)
(74/35)/(74/37)	7,65	(7,6±0,2)
SnCl₄		
(116/35)/(116/37)	8,50	(8,0±0,3)
(116/35)/(124/35)	3,30	(3,6±0,4)
(116/35)/(124/37)	11,80	(11,7±0,2)
TiCl₄		
(46/35)/(50/35)	10,99	(10,8±0,2)
(46/35)/(49/35)	8,40	(8,3±0,2)
(48/35)/(48/37)	6,51	(6,2±0,2)
(46/35)/(48/35)	5,70	(5,6±0,2)
RuO₄		
(101/16)/(101/18)	43,70	(42,2±0,3)
(95/16)/(101/16)	3,90	(33,6±0,4)
(116/35)/(124/37)	11,80	(11,7±0,2)

a- neste trabalho b- ref.(13)

TABELA 7 - Freqüências calculadas e experimentais (cm^{-1})* e os equivalentes espectroscópicos das AQM (Å).

Composto	$\nu_3(cm^{-1})$		$\nu_4(cm^{-1})$		$\langle l_{AB} \rangle$	$\langle l_{BB} \rangle$
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.		
SiCl ₄	620,7	619,8	221,2	221,5	0,0455	0,0880
GeCl ₄	463,3	461,0	170,4	171,2	0,0444	0,1011
SnCl ₄	406,5	409,4	127,7	126,8	0,0460	0,1213
TiCl ₄	501,6	502,6	136,3	136,0	0,0460	0,1190
RuO ₄	917,1	921,0	300,0	301,1	0,0371	0,0726

* Ref. 13

TABELA 8 - Comparação entre as constantes de força exatas¹³ e as obtidas usando os equivalentes espectroscópicos das AQM determinadas pelo método de Monte Carlo ($mdyn/\text{Å}$).

		$F_{11}(A_1)$	$F_{22}(E)$	$F_{33}(F_2)$	$F_{34}(F_2)$	$F_{44}(F_2)$
SiCl ₄	(I)	3,74	0,15	3,25±0,04	0,24±0,02	0,226±0,001
	(II)	3,74±0,02	0,15±0,01	3,38±0,06	0,29±0,04	0,227±0,001
GeCl ₄	(I)	3,29	0,11	2,80±0,03	0,14±0,02	0,171±0,001
	(II)	3,29±0,01	0,11±0,01	2,79±0,02	0,12±0,03	0,170±0,001
SnCl ₄	(I)	2,85	0,06	2,55±0,03	0,08±0,02	0,107±0,001
	(II)	2,85±0,02	0,06±0,01	2,62±0,03	0,18±0,03	0,114±0,002
TiCl ₄	(I)	3,16	0,09	2,61±0,04	0,03±0,02	0,100±0,002
	(II)	3,16±0,02	0,09±0,03	2,58±0,05	0,02±0,01	0,100±0,002
RuO ₄	(I)	7,39	0,32	6,64±0,03	0,11±0,04	0,355±0,002
	(II)	7,28±0,01	0,33±0,02	6,66±0,08	0,24±0,05	0,355±0,002

(I) Referência 13. (II) este trabalho

acordo com os valores obtidos pelo método de determinação do campo de potencial, que usa como dados adicionais frequências vibracionais de compostos isótopo-substituídos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq: Processo Nº 302080-85-QU.

REFERÊNCIAS:

1. Decius, J.C.; *J. Chem. Phys.* (1963) **38**, 241.
2. Duncan, J.L.; *Specialist Periodical Reports. Chem. Soc. London* (1975) **3**, 104.
3. Mueller, A.; Mohan, N.; "Vibrational Spectroscopy - Modern Trends". Barnes, A.J. and Orville-Thomas, W.J. Editors. Elsevier. Amsterdam (1977) ch.16.143.
4. Morino, Y.; Kuchitsu.; Murata, Y.; *Acta Cryst.* (1965) **18**, 549.
5. Cyvin, S.J.; "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes", Universitetforlaget, Trondheim, Noruega (1968).
6. Cyvin, S.J.; "Molecular Structures and Vibrations", Elsevier; Amsterdam (1972).
7. Ferraro, J.R.; Ziomek, J.S.; "Introductory Group Theory". Second Ed., Plenum Press; New York (1975).
8. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Fourth Ed. John Wiley & Sons; New York (1986).
9. Morino, Y.; Kuchitsu.K.; Shimanouchi, T.; *J. Chem.Phys.* (1952) **20**, 726.
10. Morino, Y.; Kuchitsu, K.; Takahashi, A.; Maeda, K.; *J. Chem. Phys.* (1953) **21**, 1927.
11. Söbel, I.M.; "Método de Monte Carlo", Ed. MIR; Moscú (1976).
12. Brandt, S.; "Statistical and Computational Methods in Data Analysis", North-Holland Publishing Company; Amsterdam (1976).
13. Königer, F.; "Anwendung der Matrixisolierungsspektroskopie und der Isotopensubstitutionstechnik" Dissertation. Universität Dortmund. Alemanha. 1975.
14. Morino, Y.; Murata, Y.; *Bull. Chem. Soc. Japan.* (1965) **38**, 104.
15. Morino, Y.; Nakamura, Y.; Iijima, T.; *J. Chem. Phys.* (1960) **32**, 643.
16. Linnet, J.W.; Wheathey, P.J.; *Trans. Faraday.* (1949) **45**, 33
17. Morino, Y.; Uehara, H.; *J. Chem. Phys.* (1953) **45**, 4543.
18. Schäfer, L.E.; Seip, H. M.; *Acta Chem. Scand.* (1967) **21**, 737.