

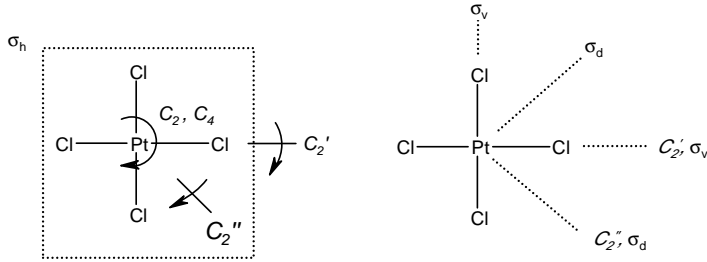
طيف Xe(O)F₄ الاهتزازي

The Vibrational Spectrum of Xe (O) F₄

يجمع هذا الفصل أفكار الفصل الثالث والرابع ويلخص نهج تحليل ودراسة الطيف الاهتزازي بشكل كامل. سوف نشرع الآن بتناول طريقة إسناد الرموز التماثلية لاهتزازات الشد والثني بتفصيل أكثر، ونتبع ذلك بمثال محلول لطيف Xe(O)F₄ الاهتزازي. وسنصل أخيراً إلى بعض الملاحظات حول حدود استخدام نظرية الزمر لتحليل الأطياف الاهتزازية، ثم سنناقش المقاربة البديلة باستخدام تردد المجموعات.

(٥، ١) اهتزازات الشد والثني

رأيت في الفصل الثالث كيف استخدمت الأسهم أحادية وثنائية الرؤوس لتعيين اهتزازات الشد والثني لجزيء بسيط مثل SO₂. سوف نطبق الآن نفس الطريقة لمثال أكثر تعقيداً، وبالتحديد تحليل الأشكال الاهتزازية لـ [PtCl₄]²⁻ (D_{4h})؛ يبين الشكل رقم (٥، ١) مواقع عناصر التماثل الرئيسية).



الشكل رقم (١، ٥). مواقع عناصر التماثل الموجودة في $[PtCl_4]^{2-}$ (D_{4h}).

سؤال تقييم ذاتي ١، ٥ : استنتج اهتزاز Γ لـ $[PtCl_4]^{2-}$ ثم بين أن :

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

انظر جدول صفات D_{4h} في الملحق ٥.

جميع إجابات أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

يملك الأيون الطيف الاهتزازي أدناه حيث الاهتزازان النشطان في تحت الحمراء هما

E_u ، A_{2u} (سؤال تقييم ذاتي ١، ٤)، في حين الاهتزازات النشطة في الرامان هي A_{1g}

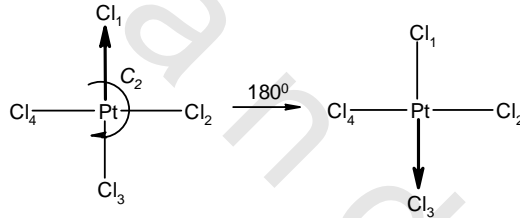
(مستقطب)، B_{1g} (غير مستقطب) و B_{2g} (غير مستقطب) (سؤال تقييم ذاتي ٢، ٤):

الرامان (محلول سم ⁻¹)	تحت الحمراء (محلول سم ⁻¹)
332 (مستقطب)	
	320
314 (غير مستقطب)	
	183
170 (غير مستقطب)	
	93

وكما هو الحال مع SO₂، يمكننا تحديد رموز التماثل لاهتزازات الشد باستخدام أسهم أحادية الرؤوس على امتداد كل رابطة Pt-Cl. باستخدام هذه المتجهات الأربعة كقاعدة للتمثيل، نحصل على التمثيل 1 (مميز مصفوفات التحويل) إذا لم تتحرك المتجهة أو 0 إذا تحركت إلى موقع جديد:

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ ''	i	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d
Γ _{Pt-Cl}	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

لاحظ أن المتجهات الأربعة تنعكس حول نفسها بتأثير العملية C₂ كما يظهر أدناه في أحد المتجهات:



وبخلاف Γ_{3N} ، حيث استخدمت المتجهات على امتداد x، y، z كقاعدة للتمثيل، فإننا لا نحسب 1- عندما تظهر متجهة الشد وقد انعكست على نفسها. ففي حالة Γ_{3N} من الواضح أن الذرة يمكنها أن تنزاح في كل من الاتجاهات + و - وبالتالي فإن أي متجهة سوف تنعكس على نفسها عندما تنعكس حركة الذرات. إلا أنه في حالة متجهة الشد، فإن مواقع الذرات ثابتة ومفهوم شد الرابطة في الاتجاه المعاكس لموقعها الأصلي لا معنى له. توضح مصفوفة التحويل لمحور الدوران C₂ هذا لماذا يساهم هذا الوضع ب 0 في مميز المصفوفة.

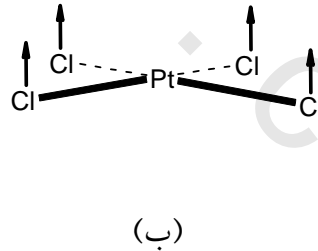
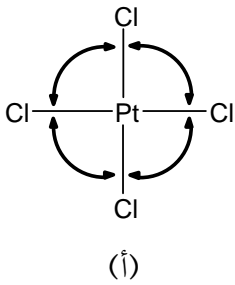
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Pt}-\text{Cl}_1 \\ \text{Pt}-\text{Cl}_2 \\ \text{Pt}-\text{Cl}_3 \\ \text{Pt}-\text{Cl}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Pt}-\text{Cl}_3 \\ \text{Pt}-\text{Cl}_4 \\ \text{Pt}-\text{Cl}_1 \\ \text{Pt}-\text{Cl}_2 \end{bmatrix}$$

وباستخدام صيغة الاختزال يمكن فصل $\Gamma_{\text{Pt-Cl}}$ إلى المجموع التالي:

$$\Gamma_{\text{Pt-Cl}} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

سؤال تقييم ذاتي ٥,٢: باستخدام الأسهم أحادية الرؤوس لتحديد تماثلات اهتزازات شد $N-O$ لـ $[\text{NO}_3]$. حدد النشاط في تحت الحمراء والرامان لكل شكل اهتزازي.

مهمتنا التالية هي تحديد أشكال الشني (وتسمى "التعوق"). هناك احتمالان، ويعتمد ذلك إذاً على كون التعوق في مستوى الذرات (أشكال "في المستوى") أو عمودية على هذا المستوى (أشكال "خارج المستوى"). يمكن وصف الأول بأهم ثنائية الرؤوس (الشكل رقم ٥,٢ أ)، كما في حالة SO_2 (الجزء ٣,٣).



الشكل رقم (٥,٢). أسهم ثنائية وأحادية الرؤوس لوصف (أ) أشكال التعوقات في المستوى و (ب) خارج المستوى، على التوالي.

تُستخدم الأسهم أحادية الرؤوس للأشكال خارج المستوى (الشكل رقم ٥,٢ ب)، ولكن لاحظ في هذه الحالة أن الذرات يمكنها أن تتحرك في كلا الاتجاهين + و- لذا فإن انعكاس هذه المتجهة ممكن (تساهم ب-1 في مميز مصفوفة التحويل)، وبقاؤها بلا حركة يساهم ب-1، وتحركها إلى موقع جديد ب-0. باستخدام هذه القواعد، فإن التمثيلات المتولدة من الثني في المستوى هي:

D _{4h}	E	2C ₄	C ₂	2C ₂ '	2C ₂ ''	I	2S ₄	σ _h	2σ _v	2σ _d
Γ في المستوى	4	0	0	0	2	0	0	4	0	2

ويختزل ذلك إلى:

$$\Gamma_{\text{في المستوى}} = A_{1g} + B_{2g} + E_u$$

هناك أمران تجدر الإشارة إليهما هنا. أولاً: سوف يتحرك اثنان من الأسهم ثنائية الرؤوس إلى مواقع جديدة تحت تأثير C₂'' و σ_d في حين يتبادل الاثنان الآخران (هذان اللذان ينصفهما محور أو مستوى تماثل) أطراف السهم ثنائي الرأس ولكن السهم ثنائي الرأس ككيان لا يتحرك. في هذا السياق، لا يختلف الوضع عنه في الجزء ٣,٣ للشد المتماثل لـ SO₂. ثانياً: لقد ولدنا شكلاً تماثلياً ثانياً A_{1g} لا يمكن أن يكون صحيحاً إذ أن اهتزاز Γ لها حد A_{1g} واحد فقط. في الواقع، هذا الشكل A_{1g} الإضافي خطأً ناتج عن مقتربة الزمر النقطية: يتيح تماثل الزمرة النقطية تعوق الزوايا الأربعة بأسلوب متطابق (هذا الشكل التماثلي المثالي هو ما يصفه A_{1g}). ولكن من الطبيعي استحالة تمدد الزوايا الأربع (أو انكماشها) في نفس الوقت، إذ إن مجموعها يجب أن يكون 360°. هذا الشكل الإضافي A_{1g} هو ما يُعرف بالشكل الفاضل ويمكن إهماله.

سؤال تقييم ذاتي ٥,٣: استخدم أسهم ثنائية الرؤوس لتعيين تماثلات أشكال ثني N-O في المستوى في [NO₃⁻] علق على إجابتك إذا علمت أن $\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_1' + 2E' + A_2''$

يمكننا أن نضمن جيداً ماذا يجب أن تكون رموز التماثل للاهتزازات ثني $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ خارج المستوى، وذلك باستبعاد الرموز التي تصف الشد والثني في المستوى من العدد الكلي:

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

$$\Gamma_{\text{Pt-Cl}} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

$$\Gamma_{\text{في المستوى}} = E_u + B_{2g}$$

$$\Gamma_{\text{خارج المستوى}} = A_{2u} + B_{2u}$$

ولإثبات صحة ذلك، يمكننا استنتاج التمثيلات التالية للتوقعات خارج المستوى باستخدام مجموعة من أربعة أسهم أحادية الرؤوس من الشكل رقم (٥،٢) كقاعدة للتمثيل:

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{\text{خارج المستوى}}$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0

لاحظ أن اثنين من الأسهم أحادية الرؤوس تعكس اتجاهها تحت تأثير C_2 (هؤلاء عند زاوية قائمة بالنسبة للمحور، وتُحسب -1) وتكافئ حركة إلى الأسفل للكور؛ ويتحرك السهمان الآخران إلى موقع جديد (تُحسب 0). أما بالنسبة لـ σ_h فالأسهم الأربعة تعكس اتجاهها (4-1). يُختزل التمثيل إلى:

$$\Gamma_{\text{خارج المستوى}} = E_g + A_{2u} + B_{2u}$$

لا يتفق هذا مع ما تنبأنا به، إذ إنه يضم الحد E_g الذي لا يحتويه اهتزاز Γ . هذه زائدة أخرى، إلا أن منشأها أقل وضوحاً. في الواقع، الرمز التماثلي E_g يعود إلى

الدوران حول المحاور x و y (R_x ، R_y) ، ورغم أنها ليست جزءاً من اهتزاز Γ فإنها موجودة في كل من Γ_{3N} وانتقال دوران Γ (سؤال تقييم ذاتي ٥,١). يبدو أن اختيار الأسهم أحادية الرؤوس كقاعدة للتمثيل للتعوقات خارج المستوى (الشكل رقم ٥,٢) يولد كذلك اتحادين آخرين يمثلان دوران الجزيء ككل أكثر من أنها تعوقات ويمكن بذلك إهمالها من تحليل خارج المستوى Γ .

سؤال تقييم ذاتي ٥,٤ : استخدم أسهم أحادية الرؤوس لتعيين تماثلات ثني أشكال N-O الاهتزازية خارج المستوى في [NO₃]
 علق على إجابتك بناء على إجابات سؤال تقييم ذاتي ٥,٢ و ٥,٣.

نحن الآن في وضع يمكننا من التفسير الكامل لطيف [PtCl₄]²⁻ الاهتزازي (الجدول رقم ٥,١):

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u \quad (٥,١) \text{ سؤال تقييم ذاتي}$$

بداية نلاحظ أن A_{1g} ، B_{1g} و B_{2g} نشطة فقط في الرامان ، A_{2u} و E_u نشطة في تحت الحمراء والرامان و B_{2u} غير نشط نهائياً. بالنسبة لحزم الرامان نجد أن A_{1g} حزمة مستقطبة في حين الحزم B_{1g} ، B_{2g} كلاهما غير مستقطب ، لذا يجب التمييز بينها. B_{1g} اهتزاز شد ، لذا يجب أن يكون عند طاقة أعلى من اهتزاز الشني.

الجدول رقم (١، ٥ طيف). $[PtCl_4]^{2-}$ الاهتزازي وإسناده.

	الرامان (محلول؛ سم ⁻¹)	تحت الحمراء (محلول؛ سم ⁻¹)	
Pt-Cl شد A _{1g}	332 (مستقطب)		
		320	شد Pt-Cl E _u
Pt-Cl شد B _{1g}	314 (غير مستقطب)		
		183	ثني في المستوى E _u
B _{2g} ثني في المستوى	170 (غير مستقطب)		
		93	ثني خارج المستوى A _{2u}

من بين الثلاث اهتزازات النشطة في تحت الحمراء، اثنان ثني (E_u، A_{2u}) وواحد يعود لشد Pt-Cl (E_u). لا بد أن يظهر الأخير عند طاقة أعلى لذا يمكن إسناده بثقة نوعاً ما، إلا أن التمييز بين أشكال الثني المتبقية أقل سهولة. ببراعة التخمين ليس إلا، يمكن إسناد الحزمة عند 183 سم⁻¹ إلى اهتزاز في المستوى، لقربتها في الطاقة من الثني في المستوى النشط في الرامان عند 170 سم⁻¹.

سؤال تقييم ذاتي ٥،٥: فسّر طيف [NO₃] بالاعتماد على إجاباتك على سؤال تقييم ذاتي : ٥،٢ و ٥،٤.

الرامان (محلول، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (صلب، سم ⁻¹)
1385 (غير مستقطب)	1383
1084 (غير مستقطب)	
	825
718 (غير مستقطب)	720

لم نتطرق أبداً إلى كيفية هذا الشد والثني في تحليلنا لأشكال الشد والثني لـ [Pt-Cl₄]²⁻. لقد فعلنا ذلك في حالة SO₂ الأيسر في الفصل الثالث، حيث شكلي الشد-المتماثل وعكس المتماثل - وشكل الثني الوحيد كانت واضحة بذاتها. من الصعب، ولكن من الممكن، تقييم طبيعة الشد والثني لأصناف أكثر تعقيداً مثل [Pt-Cl₄]²⁻ باستخدام تقنية تعرف بمعاملات الإسقاط. ليست هذه بالعملية السهلة إلا في الحالات البسيطة جداً ويتم التعامل معها على مستوى الأساس كما في الملحق ١.

(٥،٢) طيف Xe(O)F₄ الاهتزازي

الجزء الأخير من هذا الفصل تلخيص لجميع النقاط الأساسية التي توصلنا إليها في الجزء II، على هيئة مثال محلول بالكامل عن كيفية التحليل التام لطيف اهتزازي. والجزء الذي سوف نتناوله هو Xe(O)F₄، وطيفه الاهتزازي موضح في الجدول رقم (٥،٢) أدناه.

الجدول رقم (٥،٢) طيف Xe(O)F₄ الاهتزازي.

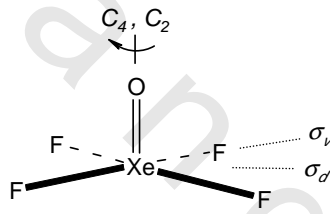
الرامان (سائل، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (بخار، سم ⁻¹)
920 (مستقطب)	926
605 (غير مستقطب)	609
567 (مستقطب)	576
527 (غير مستقطب)	
364 (غير مستقطب)	361
286 (مستقطب)	288
232 (غير مستقطب)	
220 (غير مستقطب)	
160 (غير مستقطب)	159

سنلقي الضوء على الخطوات اللازمة لإسناد هذه البيانات وذلك كما في النقاط

التالية :

• حدد الشكل الصحيح للجزيء وزمرته النقطية.

تتنبأ نظرية تناظر أزواج إلكترونات التكافؤ بأن أزواج الإلكترونات الستة ستتتظم بشكل ثماني الأوجه حيث يشغل زوج الإلكترونات الحرّ أحد المواقع. الشكل هو هرم مربع القاعدة، والجزيء يملك محور C_4 رئيسي، لا يملك محاور C_2 عمودية على C_4 ولا σ_h . ولكنه يملك مستويات مرآيا رأسية، اثنان منها σ_v ، والاثنان الآخران σ_d . الزمرة النقطية هي C_{4v} .



• استنتج Γ_{3N} باستخدام ثلاث متجهات على كل ذرة؛ يلزمك للقيام بذلك

تحديد عدد الذرات غير المتزاحة لكل عملية وضرب ذلك الرقم بـ غير المتزاحة χ .

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
ذرات غير متزاحة	6	2	2	4	2
$\times \chi$ غير المتزاحة	3	1	-1	1	1
Γ_{3N}	18	2	-2	4	2

• اختزل Γ_{3N} إلى مجموع التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية.

$$A_1 = 1/8 [(1 \times 18 \times 1) + (2 \times 2 \times 1) + (1 \times -2 \times 1) + (2 \times 4 \times 1) + (2 \times 2 \times 1)] = 4$$

$$A_2 = 1/8 [(1 \times 18 \times 1) + (2 \times 2 \times 1) + (1 \times -2 \times 1) + (2 \times 4 \times -1) + (2 \times 2 \times -1)] = 1$$

$$B_1 = 1/8 [(1 \times 18 \times 1) + (2 \times 2 \times -1) + (1 \times -2 \times 1) + (2 \times 4 \times 1) + (2 \times 2 \times -1)] = 2$$

$$B_2 = 1/8 [(1 \times 18 \times 1) + (2 \times 2 \times -1) + (1 \times -2 \times 1) + (2 \times 4 \times -1) + (2 \times 2 \times 1)] = 1$$

$$E = 1/8 [(1 \times 18 \times 2) + (2 \times 2 \times 0) + (1 \times -2 \times -2) + (2 \times 4 \times 0) + (2 \times 2 \times 0)] = 5$$

$$\Gamma_{3N} = 4A_1 + A_2 + 2B_1 + B_2 + 5E$$

حاصل جمع هذه الرموز التماثلية 18 (لاحظ أن E تصف شكلاً ثنائي

التساوي)، وهو صحيح إذ إنه يكافئ $3N$ (3 × 6 = 18) شكلاً.

• قم بتوليد اهتزاز $\Gamma_{\text{اهتزاز}}$ باستبعاد تلك الرموز التي تصف الانتقالات والدورانات

الجزئية من Γ_{3N} :

(6 = ، صحيح)

$$\Gamma_{\text{انتقال+دوران}} = A_1 + A_2 + 2E$$

$$\Gamma_{\text{اهتزاز+دوران}} = \Gamma_{3N} - \Gamma_{\text{انتقال+دوران}}$$

(12 = 3N-6 ، صحيح)

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 3A_1 + 2B_1 + B_2 + 3E$$

• أسند النشاط في تحت الحمراء والرامان لهذه الاهتزازات:

A_1 : تحت الحمراء (T_2)، مستقطب في الرامان ($x^2, y^2 + z^2$)

B_1 : غير مستقطب في الرامان ($x^2 - y^2$).

B_2 : غير مستقطب في الرامان (yx).

E : تحت الحمراء (T_y, T_x) وغير مستقطب في الرامان (zy, zx).

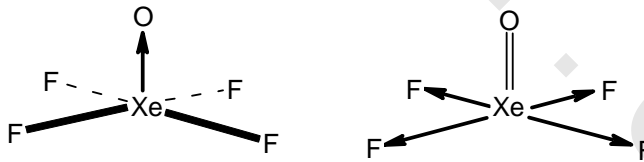
من الممكن الآن إسناد البعض مبدئياً:

	الرامان (سائل، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (بخار، سم ⁻¹)
A ₁	920 (مستقطب)	926
E	605 (غير مستقطب)	609
A ₁	567 (مستقطب)	576
B ₂ أو B ₁	527 (غير مستقطب)	
E	364 (غير مستقطب)	361
A ₁	286 (مستقطب)	288
B ₂ أو B ₁	232 (غير مستقطب)	
B ₂ أو B ₁	220 (غير مستقطب)	
E	160 (غير مستقطب)	159

إن الأشكال A₁ و E نشطة في كل من تحت الحمراء والرامان، ولكن فقط A₁ مستقطب في الرامان؛ B₂ / B₁ هي فقط اهتزازات الرامان.

• أسند أشكال الشد باستخدام الأسهم أحادية الرؤوس لوصف شد Xe=O و

:Xe-F

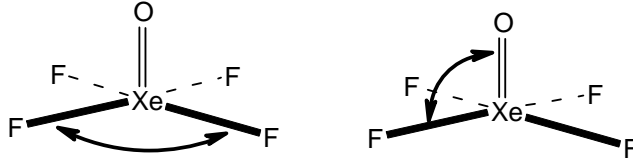


	E	2C ₄	C ₂	2σ _v	2σ _d
Γ _{Xe-O}	1	1	1	1	1
Γ _{Xe-F}	4	0	0	2	0

= A₁

= A₁ + B₁ + E

أسند الأشكال المرتبطة بتعوقات زوايا F-Xe-O و F-Xe-F ذات العلاقة :



(يظهر واحد فقط من كل من متجهات التعوقات الأربعة F-Xe-O و F-Xe-F للإيضاح).

	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ_{F-Xe-F}	4	0	0	0	2	$= A_1 + B_2 + E$
Γ_{F-Xe-O}	4	0	0	2	0	$= A_1 + B_1 + E$

لا بد أن يكون أحد اهتزازي الشني A_1 زائداً، إذ إن واحداً فقط من $3A_1$ مسموح من العدد الكلي من اهتزاز Γ ، تعود الزائدة للتعوقات الزاوية F-Xe-F، حيث مجموع الزوايا يجب أن يكون 360° وهو غير ممكن في الشكل A_1 المتماثل، هذا المحدد لا ينطبق على زوايا F-Xe-O الأربعة.

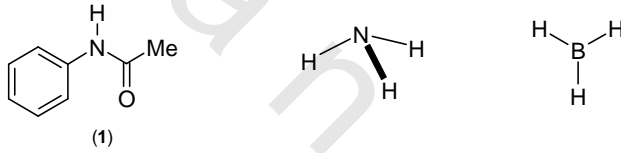
• الآن قم بإسناد الطيف :

	الرامان (سائل، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (بخار، سم ⁻¹)
شد Xe-O	A_1 920 (مستقطب)	926
شد Xe-F	E 605 (غير مستقطب)	609
شد Xe-F	A_1 567 (مستقطب)	576
شد Xe-F	B_1 527 (غير مستقطب)	
تعوق F-Xe-F أو O-Xe-F	E 364 (غير مستقطب)	361
تعوق O-Xe-F	A_1 286 (مستقطب)	288
F-Xe-F أو O-Xe-F تعوق B_2 أو B_1	(غير مستقطب) 232	
F-Xe-F أو O-Xe-F تعوق B_2 أو B_1	(غير مستقطب) 220	
F-Xe-F أو O-Xe-F تعوق E	(غير مستقطب) 160	159

لاحظ الآتي :

- يظهر الشد عند طاقة أعلى من الشني عندما يسمح الاختيار بذلك ، مثلاً الحزم عند 926 و 288 سم⁻¹.
- لكل من شد Xe = O و Xe-F تماثل A₁ ، إلا أنه من المتوقع ظهور Xe = O عند طاقة أعلى لأنها رابطة ثنائية أقوى.
- لا يمكن تمييز التعوقين اللذين لهما تماثل E.
- لا يمكن تمييز التعوقين اللذين لهما تماثل B₁ و B₂.

(٣, ٥) تردد المجموعات



لقد بدأنا الفصل الأول بتأمل الطريقة التي قد تسلكها الروابط N-H و B-H في الأصناف الثلاثة أعلاه وكيف يمكن لنظرية الزمر أن تفيدنا في حل هذه المشكلة. لقد تبين لنا في البداية أن الأصناف المتماثلة NH₃ و BH₃ تتطلب فهما لكيفية تقييد التماثل لسلوك الروابط الثلاث مع الهيدروجين ، مع ملاحظة إن الرابطة N-H في (1) مميزة. وحيث أن هذه الجزئيات تمثل أصنافاً مرتفعة ومنخفضة التماثل ، وبعد دراسة أهمية طريقة نظرية الزمر في تحليل الأطياف الاهتزازية لجزئيات صغيرة متماثلة ، فإن البحث في مدى قصورها بالنسبة للأنظمة الكبيرة الأكثر تعقيدا وثيق الصلة بالموضوع.

كلما ازداد تعقيد الجزئيات أصبحت أقل تماثلاً - معظم ملايين الجزئيات للمركبات المعروفة لها تماثل C₁ ، أي لا تماثل على الإطلاق. ونتيجة ذلك هي أن كل

جزء من الجزئيء مميز ولا يرتبط بأي جزء آخر، رغم التشابه كيميائياً. بالنسبة لما يخص الأطياف الاهتزازية، يمكن النظر إلى كل رابطة بشكل معزول، مما يعني أن الطيف يصبح معقد جداً ولا يمكن تحليله ككيان كامل. هنا تبرز مقارنة "تردد المجموعات" لتقوم بدورها، ولا نحاول تحليل الطيف كاملاً، بل نحدد بعض الحزم فقط الخاصة بالمجموعات الوظيفية الهامة. مدرج في الجدول رقم (٥.٣) بعض ترددات المجموعات لمدى من المجموعات الفعالة بالإضافة لتلك الموضحة في الجدول رقم (٤.١).

الجدول رقم (٥.٣). ترددات تحت الحمراء (سم^{-١}) للمجموعات الفعالة الأساسية.

المجموعة	v	المجموعة	v
C-H ألكانات	2960-2850	O-H كحولات	3640-3400
C-H ألكينات	3200-3020	O-H أحماض	3100-2500
C-H ألكينات	3340-3250	B-H (طرفية)	2650-2450
C=O ألدهيدات	1740-1695	B-H (جسرية)	2100-1600
C=O كيتونات	1725-1670	P-H	1450-2250
C-O كحولات	1150-1050	S-H	2650-2450
C-O إيثرات	1070-1085	Si-H	2250-2100
C=S	1080-1030	Sn-H	1910-1780
S=O	1060-1020	Si-O	1200-900
C≡N نيتريلات	22260-2210	Si-F	1000-600
C=N	1690-1630	Si-Cl	750-400
C-N	1220-1020	Si-Br	600-250
NO ₂	1565-1545	P-F	1050-700
N-H	3500-3310	P-Cl	600-400

نستنتج أنه حين تكون الجزئيات صغيرة وتُظهر ولو بعض التماثل، فإن نظرية الزمر تمثل أداة فعالة في إسناد الأطياف الاهتزازية. إلا أنه بزيادة تعقيد الجزئيات واتجاهها نحو المائل C₁، يقتصر التحليل على طريقة تردد المجموعات.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١ - استنتج اهتزاز Γ ثم قم بإسناد طيف أيون $[\text{ClO}_4]^-$.

يمكنك أن تفرض أن جميع الروابط Cl-O متساوية.

الرامان (محلول، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (صلب، سم ⁻¹)
1102 (غير مستقطب)	1111
935 (مستقطب)	
628 (غير مستقطب)	625
462 (غير مستقطب)	

٢ - استنتج اهتزاز Γ ثم أسند طيف $\text{P}(\text{O})\text{Cl}_3$. استخدم ستة أسهم ثنائية

الرؤوس لوصف تعوق ست زوايا بين الروابط.

الرامان (سائل، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (سائل، سم ⁻¹)
1290 (مستقطب)	1292
581 (غير مستقطب)	580
486 (مستقطب)	487
337 (غير مستقطب)	340
267 (مستقطب)	267
193 (غير مستقطب)	لا يمكن تسجيله

٣ - أسند طيف ترانس ثنائي دايازين الفلور، N₂F₂ الاهتزازي التالي :

الرامان (غاز، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (غاز، سم ⁻¹)
1636 (مستقطب)	
1010 (غير مستقطب)	
	989
592 (مستقطب)	
	412
	360

يتطلب الحل أسهم ثنائية الرؤوس لاهتزازي ثني F-N-N في المستوى وأسهم أحادية الرؤوس على كل فلور لوصف التعوقات خارج المستوى.

٤ - يتخذ MoF₅ في الحالة الغازية الشكل الهندسي ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه.

أثبت أن :

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = 2A' + 2A_2'' + 3E' + E''$$

ثم أسند طيف هذا المركب بأقصى ما تستطيع.

الرامان (غاز، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (غاز، سم ⁻¹)
747 (مستقطب)	
732 (غير مستقطب)	730
703 (مستقطب)	
	685
	500
440 (غير مستقطب)	
239 (غير مستقطب)	240
201 (غير مستقطب)	205

(تلميح: بتأملك لتحليل SO₂ لا بد أن تستطيع تعيين أشكال الشد المتماثل وعكس

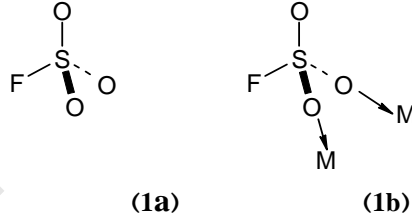
المتماثل التي تتضمن الفلور الرأسي).

٥- يتفاعل $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Cl}$ مع InCl_3 في مذيب لامائي لينتج $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{InCl}_5]$.
سُجِّل الطيف الاهتزازي لهذا الصنف (المدى المتعلق بالأنيون فقط) لتحديد ما إذا كان الأنيون الثنائي قد اتخذ هندسة هرم رباعي القاعدة (C_{4v}) أم ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه (D_{3h}):

الرامان (صلب، سم ⁻¹)	تحت الحمراء (صلب، سم ⁻¹)
294 (مستقطب)	294
287 (غير مستقطب)	
283 (غير مستقطب)	283
274 (مستقطب)	274
193 (غير مستقطب)	
165 (غير مستقطب)	
143 (غير مستقطب)	143
140 (مستقطب)	140
108 (غير مستقطب)	108

استنتج اهتزاز Γ لكلا الشكلين الهندسيين واختر أي بناء سوف يتخذ. أسند الطيف بأقصى ما تستطيع للشكل الهندسي الصحيح.

٦- يمكن لأيون كبريتات الفلور [FSO₃]⁻ أن يعمل بشكل إما لاتناسقي (1a) وإما جسري ثنائي السن (1b) مع المعادن:



حدد الزمر النقطية التي يتبع لها أيون [FSO₃]⁻ في كل من الحالتين. باستخدام المتجهات المناسبة S→O، استنتج رموز التماثل لأشكال شد S-O في كل نوع من أنواع الربط.

يُظهر K[FSO₃] حزم تحت حمراء عند 1287 و 1082 سم⁻¹ تعود لشد S-O. ما نوع الربط الذي يتخذه الأنيون في هذا الصنف؟

٧- يحتوي طيف الرامان (سم⁻¹) لأيون [SO₃]²⁻ حزم عند 966 (مستقطب)، 933 (غير مستقطب) 620 (مستقطب) و 473 (غير مستقطب). أسند كلا من هذه الحزم بما في ذلك الرموز التماثلية المناسبة.

٨- يمكن أن يتخذ OsO₄(py) واحدة من أربع بنيات (تنظر الزمر النقطية إلى البيريدين (py) كذرة واحدة):

ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه، N محورية (C_{2v}).

ثنائي الهرم ثلاثي الأوجه، O محورية (C_{3v}).

هرم مربع، N محورية (C_{4v}).

هرم مربع، O محورية (C_s).

بيانات الطيف الاهتزازي (سم⁻¹) التي تعود لمنطقة شد Os-O هي :

الرامان	تحت الحمراء
928 (مستقطب)	926
916 (مستقطب)	915
907 (مستقطب)	908
886 (غير مستقطب)	885

استنتج نشاط شد Os-O في تحت الحمراء والرامان لكل بناء ومن ثم حدد أي هندسة أكثر توافقاً مع البيانات الواردة.