

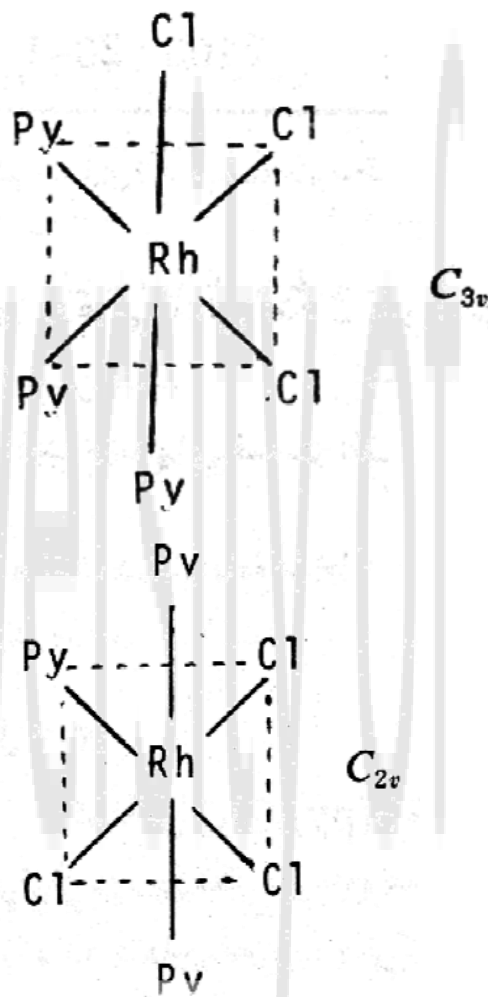
Advanced Inorganic Chemistry



تفاوت ایزومری (fac - mer) را در RhCl_3Py_3 در طیف سنجی مادون قرمز و رامان تفسیر نمایید

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{\text{Rh-Cl}}$	3	0	1
$\Gamma_{\text{Rh-N}}$	3	0	1

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v
$\Gamma_{\text{Rh-Cl}}$	3	1	1	3
$\Gamma_{\text{Rh-N}}$	3	1	3	1



$$\Gamma_{\text{Rh-N}} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\text{Rh-Cl}} = A_1 + E$$

$$\Gamma_{\text{Rh-Cl}} = 2A_1 + B_2$$

$$\Gamma_{\text{Rh-N}} = 2A_1 + B_1$$

نکته :

در گروه های دارای مرکز تقارن گروه های دارای زیروند g در رامان و گروه های دارای زیروند u در IR فعالند به عبارت دیگر هیچ ارتعاش مشترکی ندارند این مطلب به قاعده طرد مشهور است.

نوار های ترکیبی

همانطور که از نام آن پیداست از ترکیب حداقل دو فرکانس بوجود می آید.

$$v_1 + v_2 \quad \text{or} \quad v_1 + 2v_2 \quad \text{or} \quad v_2 + v_3 + v_5$$

مشخصه این نوار شدت کم آن است

نکته : به طور عمده نوار ترکیبی مجاز بررسی می گردد $v_1 + v_2$

تعیین نوارهای ترکیبی مجاز

روش بدین صورت است که ضرب تک تک نمایش های موجود در یک گروه نقطه ای تهیه می گردد

برای مثال در گروه نقطه ای C_{2v} داریم

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy); (yz, zx)$

About the Template

C_{3v}	E	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy) (xz, yz)
$\chi_{A_1}(R)$	1	1	1	$\chi_{A_1}(R)$	1 1 1
$\chi_{A_1}(R)$	1	1	1	$\chi_{A_2}(R)$	1 1 -1
$\chi_{A_1}(R) \chi_{A_1}(R)$	1	1	1	$\chi_{A_1}(R) \chi_{A_2}(R)$	1 1 -1
$\chi_{A_1}(R)$	1	1	1	$\chi_{A_2}(R)$	1 1 -1
$\chi_E(R)$	2	-1	0	$\chi_{A_2}(R)$	1 1 -1
$\chi_{A_1}(R) \chi_E(R)$	2	-1	0	$\chi_{A_2}(R) \chi_{A_2}(R)$	1 1 1
$\chi_{A_2}(R)$	1	1	-1	$\chi_E(R)$	2 -1 0
$\chi_E(R)$	2	-1	0	$\chi_E(R)$	2 -1 0
$\chi_{A_1}(R) \chi_E(R)$	2	-1	0	$\chi_E(R) \chi_E(R)$	4 1 0

$\longrightarrow A_1$ $\longrightarrow A_2$ $\longrightarrow E$ $\longrightarrow A_1$

کاهش $\longrightarrow A_1$
 A_2
 E

About the Template

$$A \times A = A \quad B \times A = B \quad E \times A = E \quad T \times A = T$$

$$A \times B = B \quad B \times B = A \quad E \times B = E \quad T \times B = T$$

$$A \times E = E \quad B \times E = E \quad E \times E = * \quad T \times E = T_1 + T_2$$

$$A \times T = T \quad B \times T = T \quad E \times T = T_1 + T_2 \quad T \times T = *$$

زیروندها پریمها

$$g \times g = g \quad ' \times ' = ' \quad 1 \times 1 = 1$$

$$g \times u = u \quad ' \times '' = '' \quad 1 \times 2 = 2$$

$$u \times g = u \quad '' \times ' = '' \quad 2 \times 1 = 2$$

$$u \times u = g \quad '' \times '' = ' \quad 2 \times 2 = 1$$

یک راه دیگر استفاده از جدول ضرب است.

در مورد E

درپادهای از گروهها مثل D_6, O, T_d, C_{3v}

$$E_1 \times E_1 = E_2 \times E_2 = A_1 + A_2 + E_2$$

$$E_1 \times E_2 = E_2 \times E_1 = B_1 + B_2 + E_1$$

$$E \times E = A_1 + A_2 + B_1 + B_2$$

در مورد T

$$T_1 \times T_1 = T_2 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

$$T_1 \times T_2 = T_2 \times T_1 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

IR	Raman			
a	a	A_1	$A_1 \times A_1$	
ia	ia	A_2	$A_1 \times A_2$	
a	a	E	$A_1 \times E$	
a	a	A_1	$A_2 \times A_2$	
a	a	E	$A_1 \times E$	
a	a	A_1 A_2 E	$E \times E$	

حال با توجه به قواعد مربوط به ارتعاشات فعال در رامان و مادون قرمز می توان در مورد این ارتعاشات ترکیبی قضاوت نمود.

نوار های تفاضلی

همانند نوار های ترکیبی بوده با این تفاوت که شدت آن بسیار کم می باشد و عمدتا در طیف های پیچیده مشاهده می گردد.

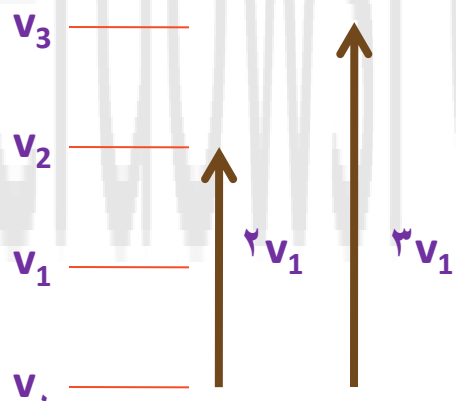
$$v_1 - v_2 \quad \text{or} \quad v_1 - 2v_2 \quad \text{or} \quad v_2 - v_3 - v_5$$

نکته: برای مشخص نمودن نوار های تفاضلی محاسبه جدیدی انجام نمی شود به عبارت دقیق حاصل ضرب نمایش ها همان $v_1 \pm v_2$ می باشد که با توجه به عامل شدت نوع ترکیبی یا تفاضلی آن مشخص میگردد.

نوار های اورتون

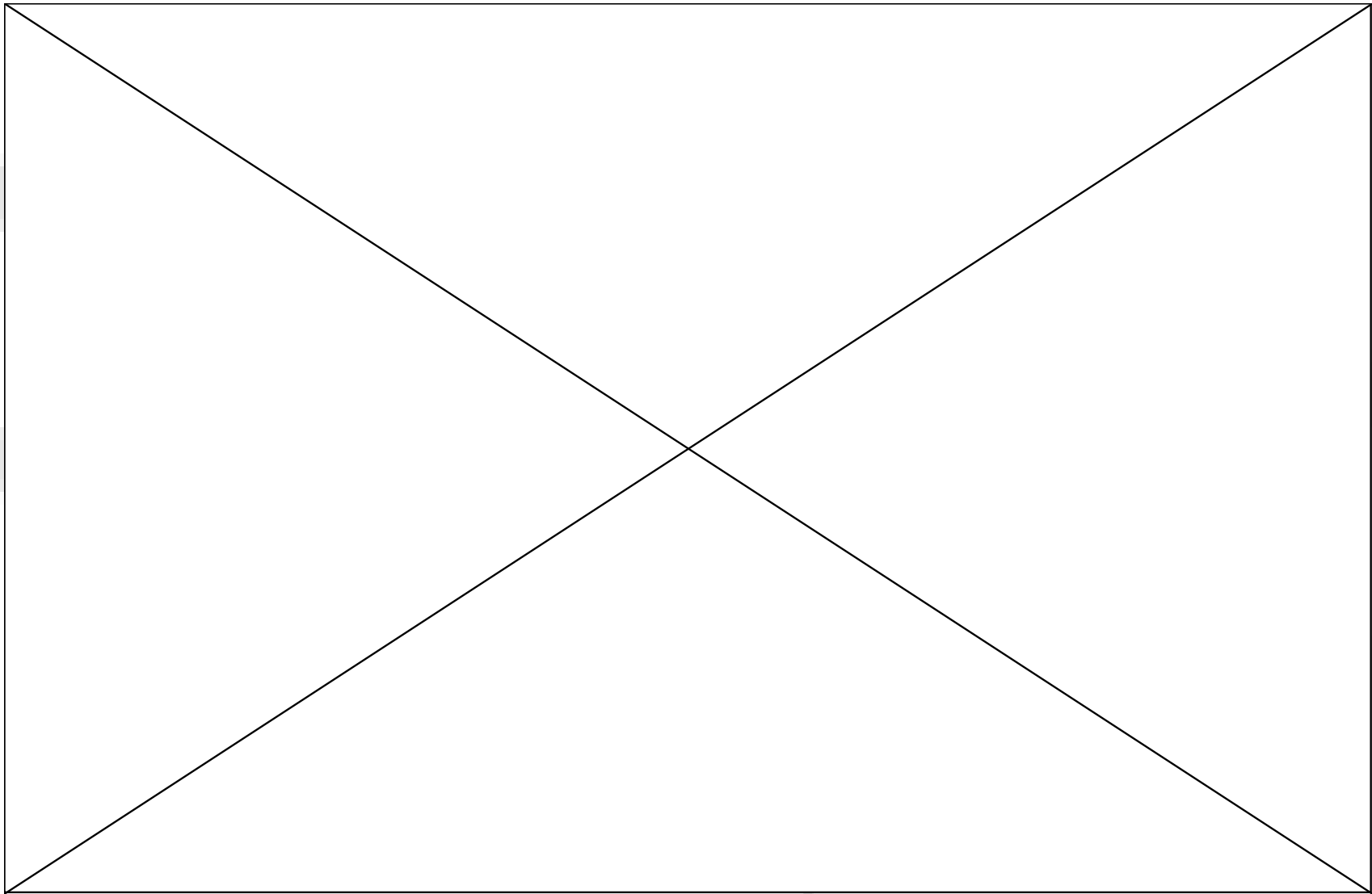
نوار های اورتون حاصل انتقال از تراز پایه ارتعاشی به سایر تراز های بالاتر می باشد.

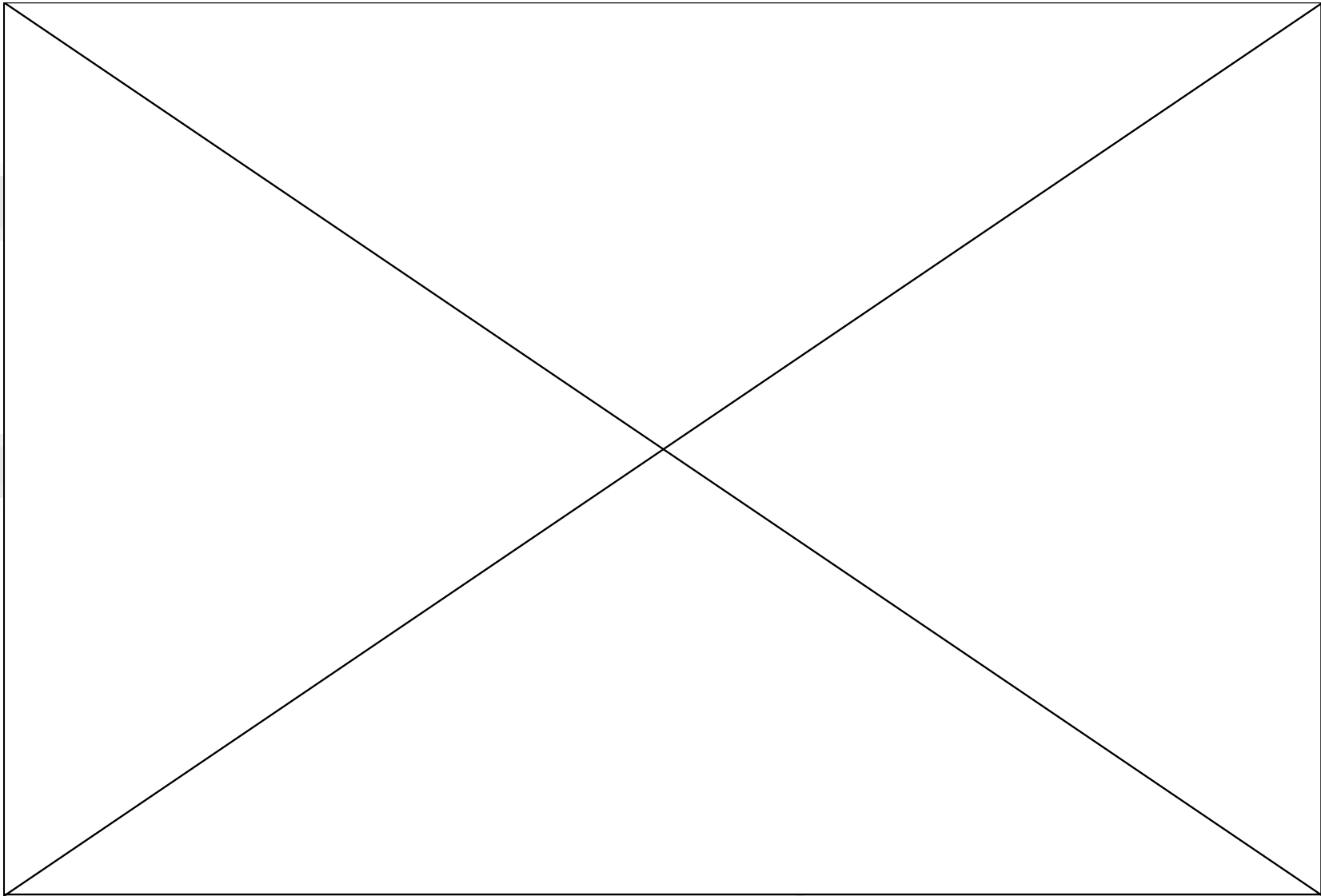
شدت این نوارها کم بوده چراکه با افزایش انرژی فاصله ترازها کاهش می یابد.



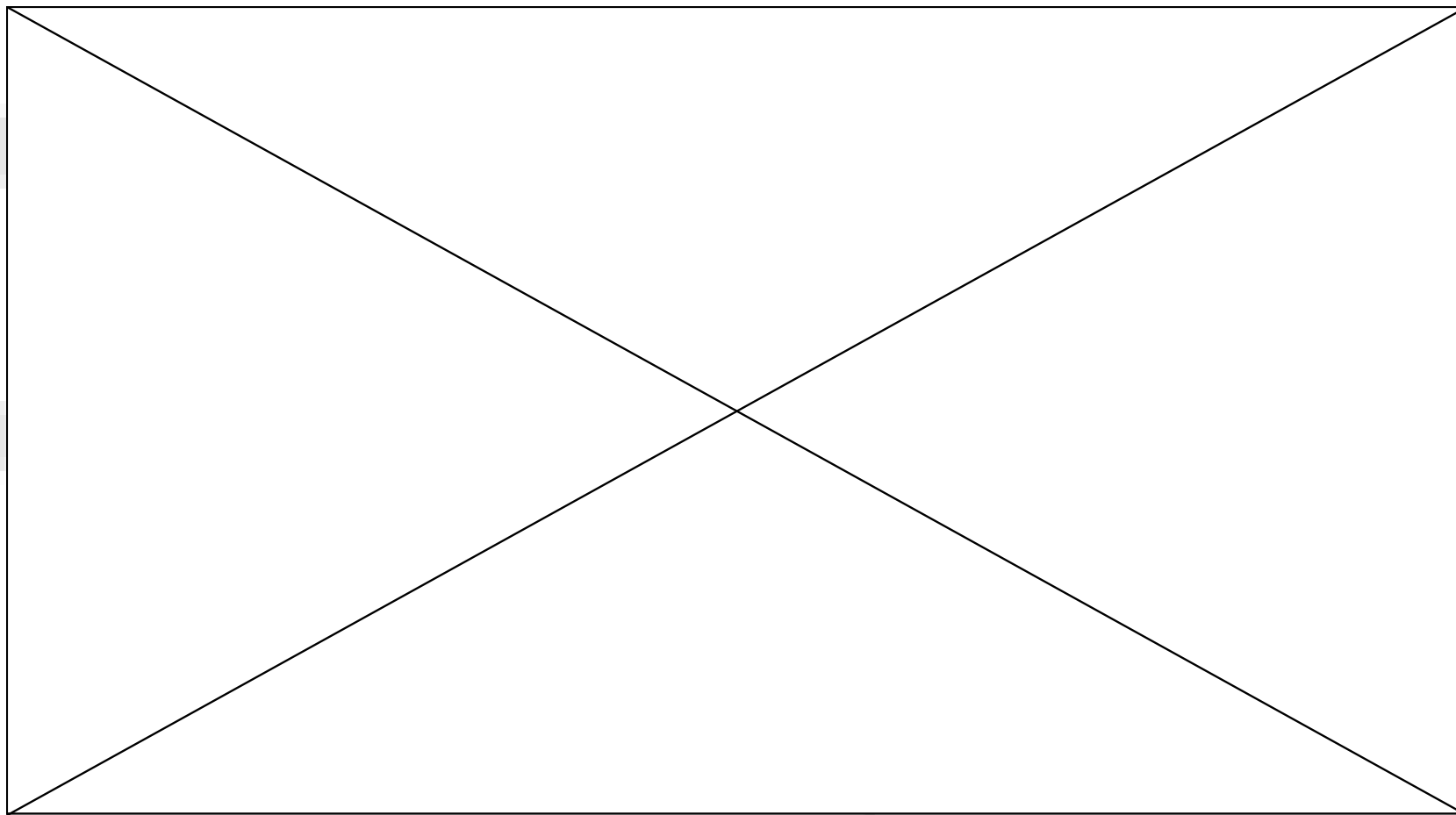
با افزایش اختلاف ترازها شدت بیشتر کاهش می یابد.

$$\text{شدت } 3v_1 < 2v_1$$

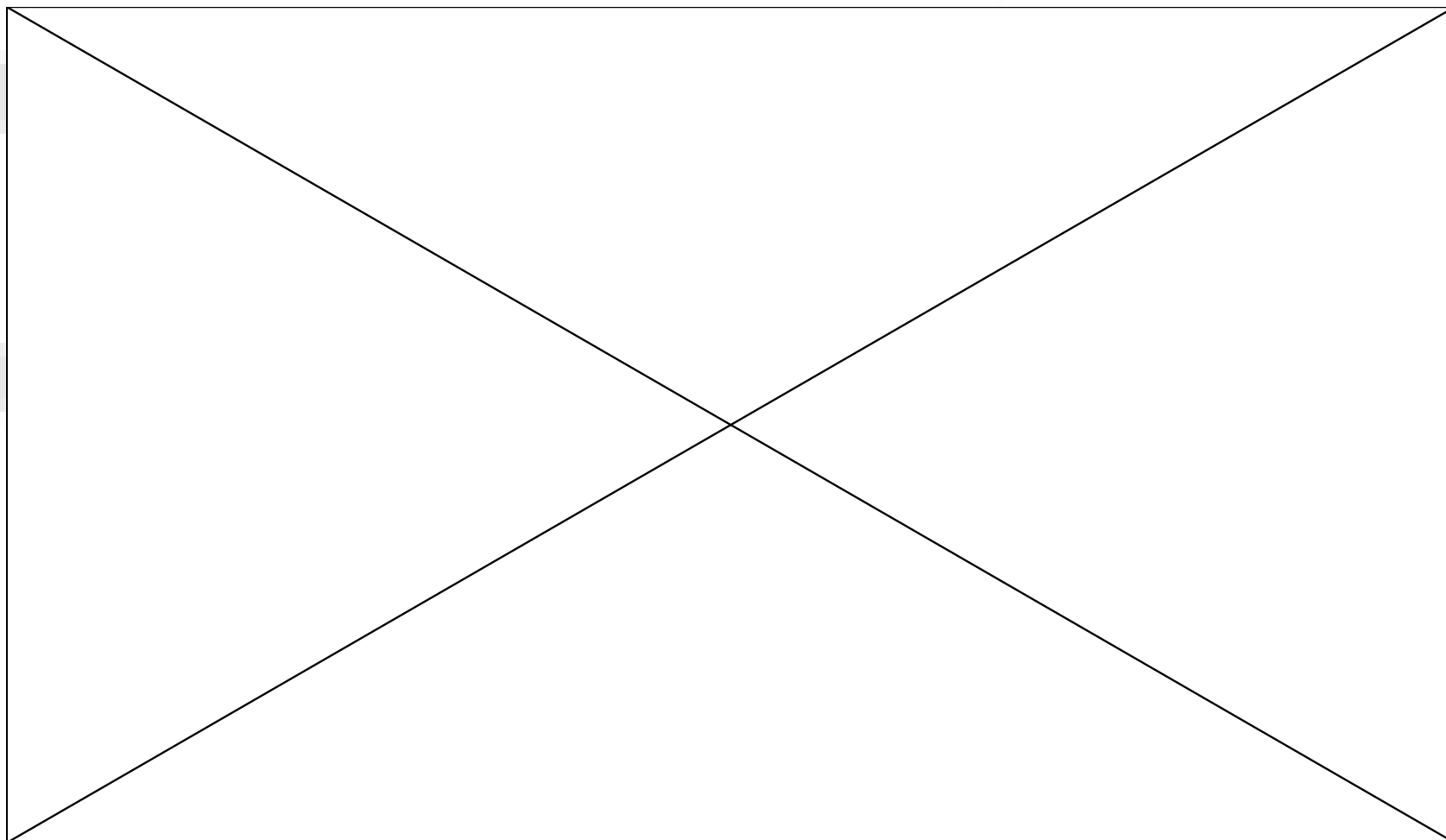




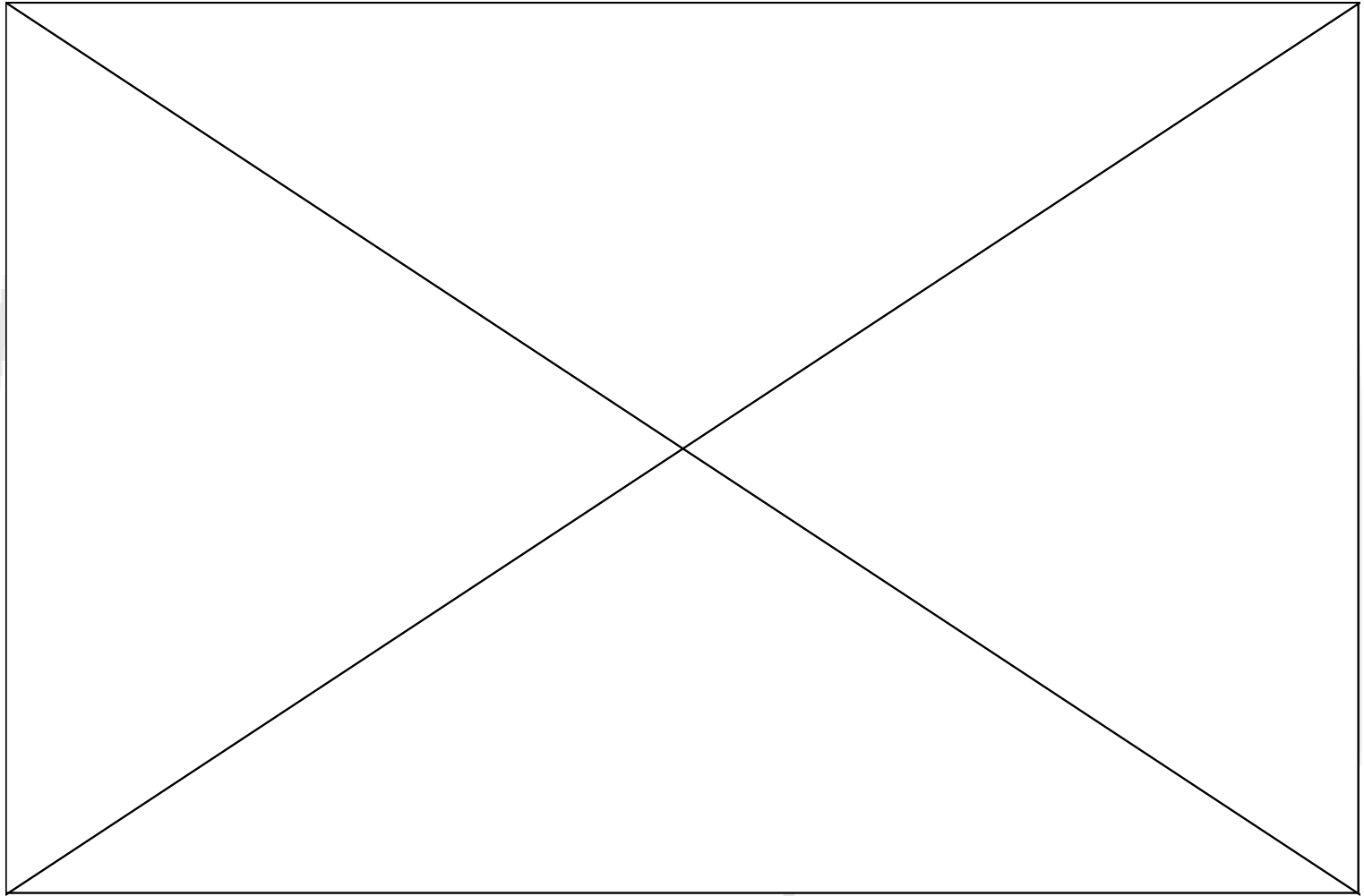
Overton Hot bond



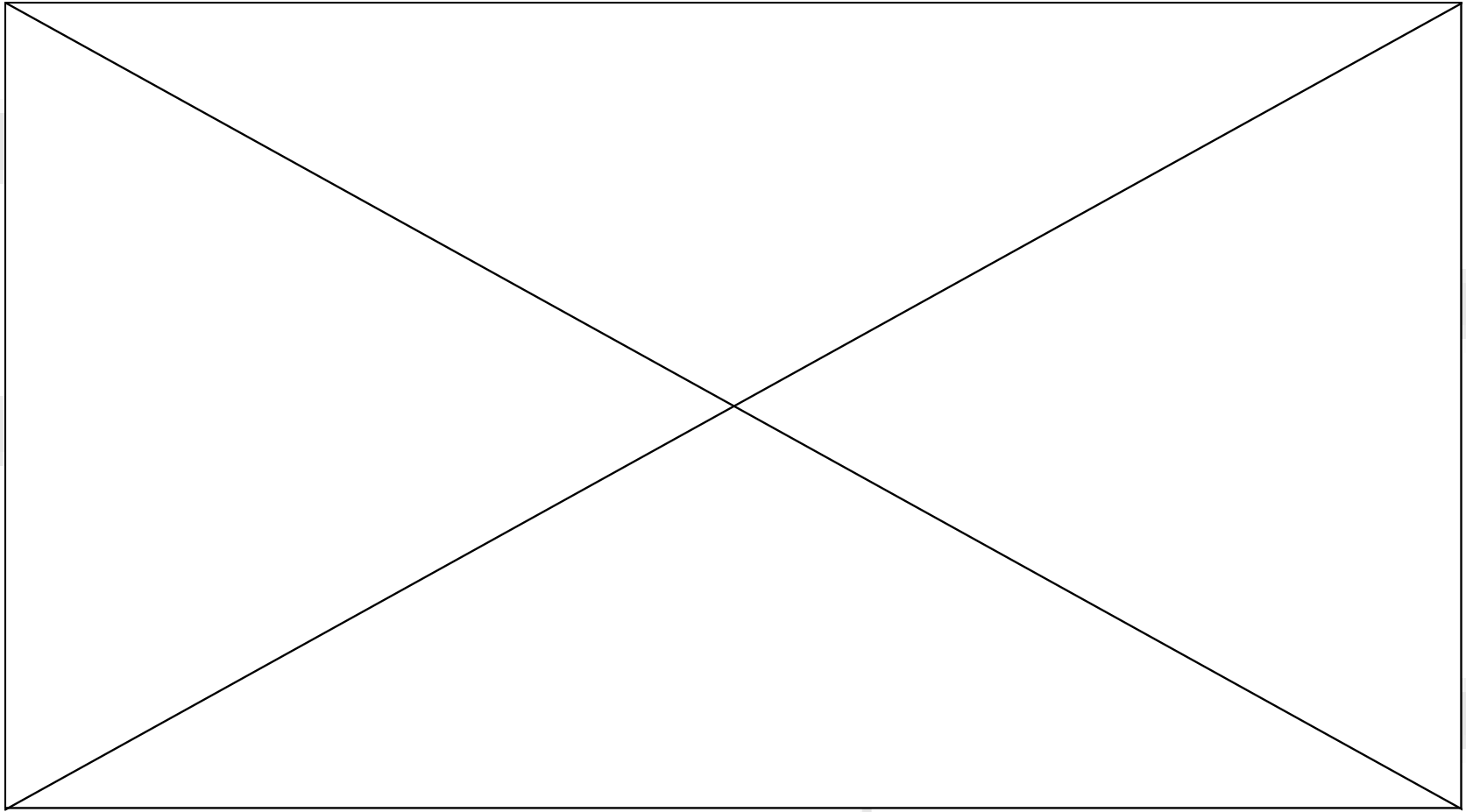
Combination



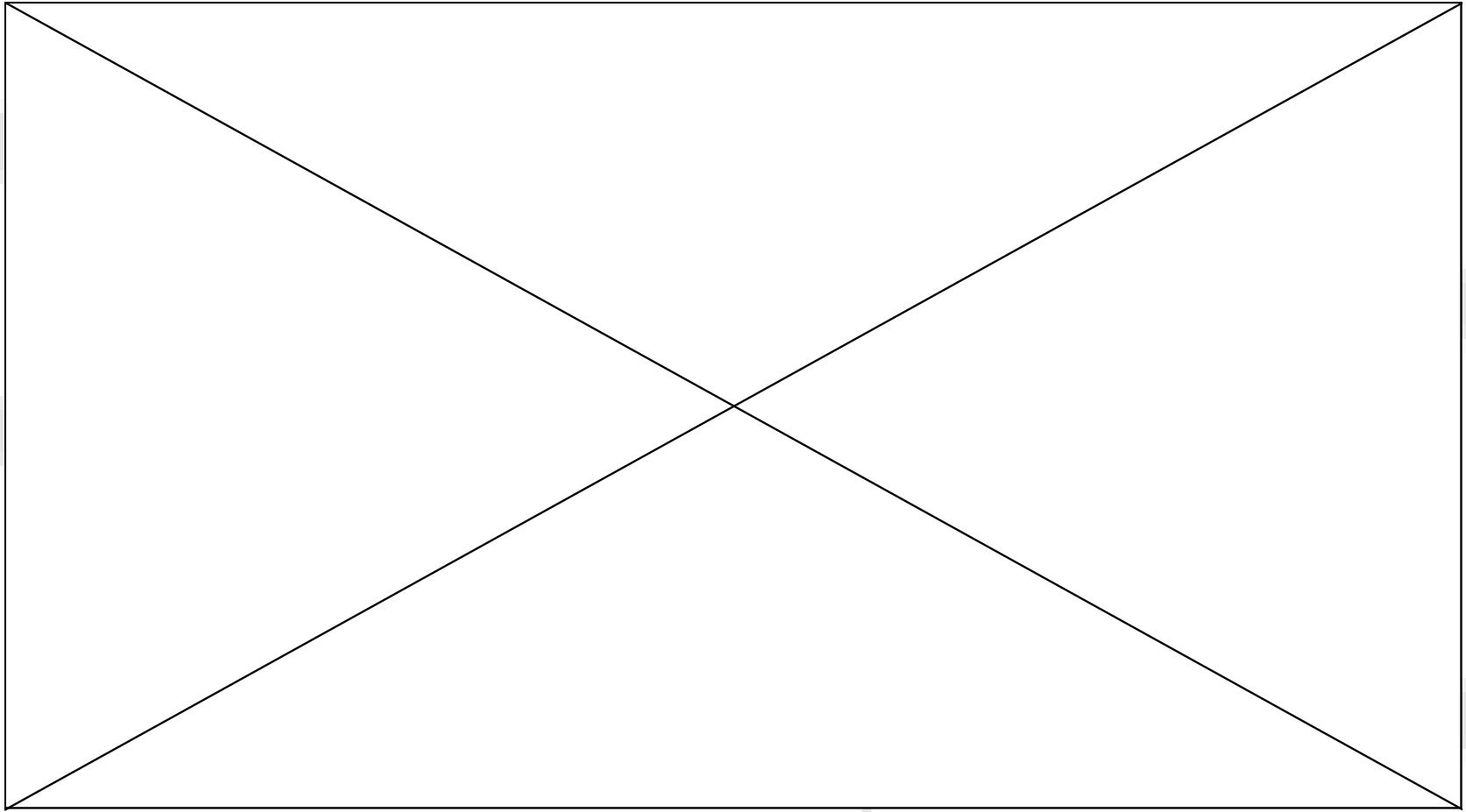
supplementary



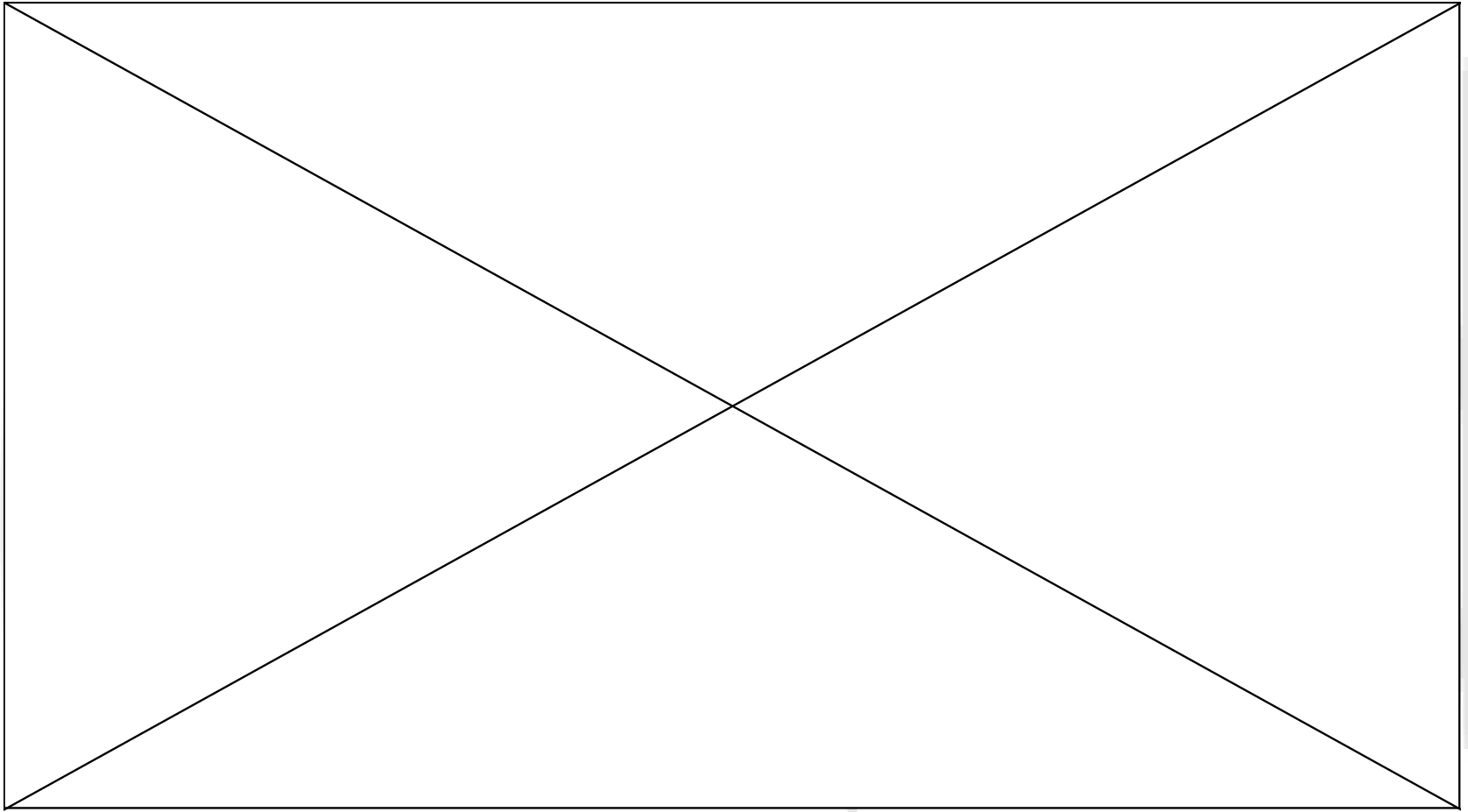
supplementary



supplementary



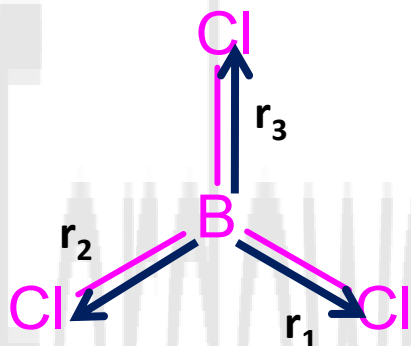
supplementary



کاربرد تقارن در تعیین اربیتال های هیبریدی

همانند مطالب ذکر شده از تقارن برای مشخص نمودن اربیتال های هیبریدی درگیر در سیستم استفاده می شود. هر بردار در راستای پیوند نشانگر اربیتال درگیر در پیوند می باشد.

برای مثال : BCl_3



D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	3	1	1	3	0	1

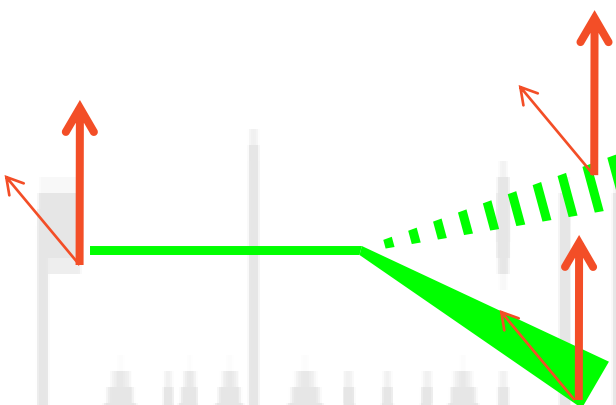
با کاهش داریم

و با مراجعه به جدول کاراکتر در می یابیم که مربوط به اختلاط اربیتال های S و دو تا p می باشد

$$\Gamma_\sigma = A'_1 + E'$$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C'_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	linear, rotations	quadratic
A'_1	1	1	1	1	1	1	چرا	x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	1-	1	1	1-	R_z	
E'	2	1-	0	2	1-	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	1-	1-	1-		
A''_2	1	1	1-	1-	1-	1	z	
E''	2	1-	0	2-	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

برای تعیین اربیتال های Π درگیر در پیوند از سایر بردارهای شرکت نکرده در پیوند σ استفاده می نمایم

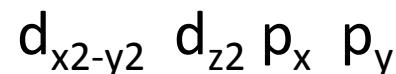
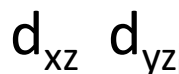
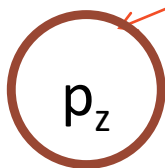


D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	-2	0	0	0
Γ_{oop}	3	0	-1	-3	0	1
Γ_{ITP}	3	0	-1	3	0	-1

$$\Gamma_{oop} = A''_2 + E''$$

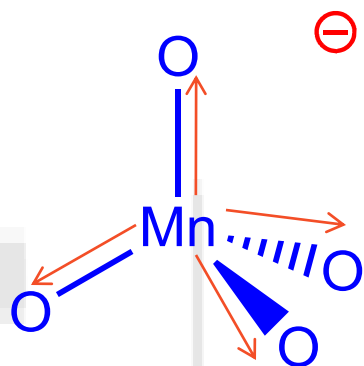
$$\Gamma_{ITP} = A'_2 + E'$$

$$\Gamma_\pi = \Gamma_{oop} + \Gamma_{ITP} = A''_2 + E'' + A'_2 + E'$$



کاهش

هیبریداسیون در یون پرمنگنات را تعیین کنید



T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_σ	4	1	0	0	2

کاهش
↓

T_2

A_1

با توجه به جدول کاراکتر داریم

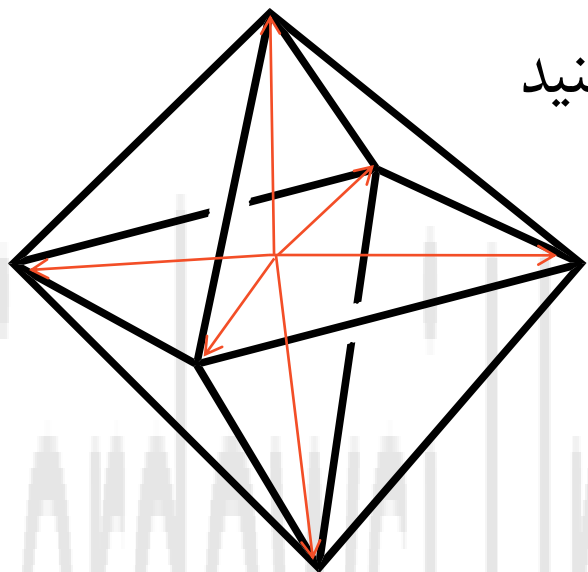
T_2
 A_1

(p_x, p_y, p_z)
s

(d_{xy}, d_{xz}, d_{xy})

sp^3
 $sd^3?$

هیبریداسیون در گروه نقطه ای O_h را تعیین کنید



O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

با کاهش داریم

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

s

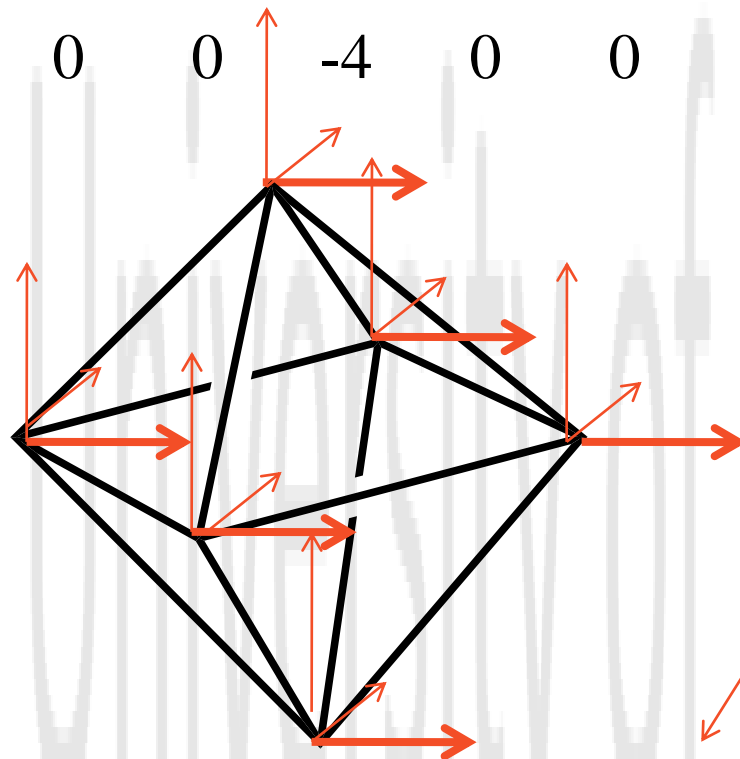
$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}

با مراجعه به جدول کلراکتر داریم

p_x p_y p_z

برای تعیین اربیتال های Π درگیر در پیوند از سایر بردارهای شرکت نکرده در پیوند σ استفاده می نمایم

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0



کاهش

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

(d_{xy}, d_{xz}, d_{xy})

(p_x, p_y, p_z)

مراجعه به جدول کاراکتر

اربیتال های σ و Π شرکت کننده در مولکول های PtCl_4^{2-}
، POCl_3 را تعیین نمایید