

۱۳۵۵۲۱۸

سماه در کراسه

روش‌های نظری در طیف بینی

سمیه غلامی

انتشارات نوش آذر

سرشناسه	:	غلامی، سمیه، ۱۳۶۴ -
عنوان و نام پدیدآور	:	روش‌های نظری در طیف بینی/سمیه غلامی.
مشخصات نشر	:	تهران: انتشارات نوش‌آذر، ۱۳۹۴.
مشخصات ظاهری	:	۷۶ص
شابک	:	۹۷۸-۹۶۴-۹۰۵۶۱-۶-۶-۲۰۰۰۰۰ ریال
وضعیت فهرست نویسی	:	فیا
موضوع	:	طیف‌سنجی
موضوع	:	شیمی آلی
موضوع	:	ترکیب‌های آلی -- ساختار
رده بندی کنگره	:	۲۷۲QD
رده بندی دیویی	:	۱۳۹۴ ۸ع/ط۹۲۷۲QD
شماره کتابشناسی ملی	:	۳۰۸۵۸/۵۴۷



انتشارات نوش آذر

- ✻ عنوان کتاب: روش‌های نظری در طیف بینی
- ✻ تألیف: سمیه غلامی
- ✻ ویراستار: الهام شکوهی دانا
- ✻ نوبت چاپ: اول ۱۳۹۴ - ۱۰۰۰ نسخه
- ✻ شابک: ۹۷۸-۹۶۴-۹۰۵۶۱-۶-۶-۲۰۰۰۰۰ ریال
- ✻ تلفن مرکز پخش: ۰۹۱۲۸۵۹۶۱۸۶ - ۰۹۳۰۷۴۱۶۵۷۱
- ✻ پست الکترونیکی: nooshazarpub@gmail.com
- ✻ قیمت: ۲۰۰,۰۰۰ ریال
- ✻ کلیه حقوق محفوظ است.

در کتاب پیش رو که برای علاقه مندان علم شیمی دستگاہی نگارش شده است تکنیک های نظری طیف بینی مرور می شود؛ هرچند اهمیت نسبی هریک از این روش ها ممکن است متفاوت باشد.

بدیهی است بررسی تمام وجوه نظری این تکنیک ها در یک کتاب ناممکن است، لذا در این مجال سعی شده است با ارائه یک دید کلی تمرکز بیشتری بر تفسیر طیف های کمپلکس های فلزات واسطه و بررسی تاریخچه و روند اثبات نظریه ها ایجاد شود. به این منظور در پایان هر مطلب با ذکر مراجعی که مباحث نظری و تجربی از آنها اقتباس شده اند خوانندگان علاقه مند به شرح تفصیلی آن ارجاع داده می شوند.

امید است این مجموعه مورد استفاده شیمیدانان آماتور و حرفه ای قرار بگیرد و سهمی در ارتقاء دانش آنها در شیمی داشته باشد. از تمامی خوانندگان و صاحب نظران تقاضا داریم با ارسال نظرات خود از طریق ایمیل زیر اینجانب را در ویرایش کتاب یاری نمایند.

سمیه غلامی

sgholami64@hotmail.com

تابستان ۱۳۹۴

به نام خدا

فهرست مطالب

۲	مقدمه
۵	تقریب معادله شرودینگر چند الکترونی
۵	عملگر هامیلتونی، $\hat{H}$
۱۳	تابع موجی مولکولی
۱۹	جستجوی سطح انرژی پتانسیل
۲۷	تعمیم مدل محاسباتی به حالت جامد
۳۲	مدل سازی یک تابع موجی نامستقر، Ψ ؛ شرایط مرزی تناوبی
۳۶	تخمین $\hat{H}$ برای ساختارهای حالت جامد
۳۶	جستجوی سطح انرژی پتانسیل برای ساختارهای حالت جامد
۳۸	محاسبه ویژگی های ترمودینامیک
۴۴	محاسبه ویژگی های پیوند شیمیایی
۴۹	مقایسه تنوری و آزمایش: هندسه

- ۵۶ مقایسه اصول نظری با تجربی: ویژگی‌های مولکولی
- ۵۷ طیف‌های ارتعاشی
- ۵۸ طیف‌های ESR، NMR و موزبائر
- ۶۰ اوربیتال‌های مولکولی
- ۶۲ طیف‌های الکترونی
- ۶۶ مدل‌سازی آثار حلال
- ۶۹ تلفیق تئوری و تجربه
- ۷۱ کتاب‌شناسی

روش‌های محاسباتی در تحقیقات شیمی، نقش مهم روزافزونی ایفا می‌کنند؛ تا جایی که مشکل است به حوزه منفردی فکر کنیم که از بینش منحصربه‌فردی که شبیه‌سازی با روش‌های نظری به ارمغان می‌آورد بهره نبرد. بهترین تکنیک، آن است که با اندازه‌گیری‌های آزمایشگاهی، کاملاً هماهنگ باشد و مشاهدات آزمایشگاهی بتوانند به نتایج مدل‌سازی اعتبار ببخشند و در مقابل، از اختلاف یا بی‌اعتمادی ما به مبنای آزمایش کاسته شود.

وقتی اقدام به مدل‌سازی ماده در کامپیوتر می‌کنیم، دو روش شناسایی متفاوت در دست داریم: یکی بر مبنای فیزیک کلاسیک یا نیوتونی؛ دیگری بر مبنای مکانیک کوانتوم. رویکرد کلاسیک، به مکانیک مولکولی یا روش‌های نیرومیدان منجر می‌شود. اتم‌ها به عنوان جرم‌های نقطه‌ای متصل به فنرها (یعنی پیوندها) مدل‌سازی می‌شوند، که ثابت‌های نیروی k آن‌ها را توصیف می‌کنند. الکترون‌ها به طور واضح مشمول این محاسبه نمی‌شوند، به جز تأثیر بارهای جزئی که به هر اتم اختصاص یافته است. میدان نیرو قلب محاسبه مکانیک مولکولی است، که هرگاه مولکول از حالت تعادل (بدون ارتعاش) کشیده، خم یا پیچانده می‌شود، پتانسی انرژی ایجاد شده را توصیف می‌کند. به طور کلی موفقیت این روش به این بستگی دارد که میدان نیرو برای سیستم مورد نظر چطور پارامتری شود. میدان‌های نیروی قابل اعتماد برای سیستم‌های آلی در دسترس هستند، ولی چنین چیزی برای ترکیبات مولکولی معدنی وجود ندارد، مگر استثناهایی نظیر ترکیبات اورگانو سیلیکون. البته شما می‌توانید میدان‌های نیروی خودتان را بسازید. اگرچه شیمی‌دان‌های معدنی از عناصر بسیاری استفاده می‌کنند که حالت‌های اکسایش متفاوتی دارند و همین می‌تواند محیط‌های پیوندی متنوعی باشد، بنابراین پارامترهای زیادی وجود خواهند داشت که به بهینه‌سازی نیاز دارند. بنابراین تکنیک‌های

مدل سازی کلاسیک به سادگی به مسائل شیمی آلی یا زیستی اعمال شدنی هستند، که در آن ها بیشتر کار محاسبات مدل سازی صورت گرفته برای مواد معدنی مولکولی از کاربرد مکانیک کوانتوم بهره می گیرد.

رویکرد مکانیک کوانتوم، نظریه اوربیتال مولکولی اولیه ab و تابع چگالی را به ما می دهد. در اینجا ما راه حل هایی تقریبی برای معادله شرودینگر پیدا می کنیم که آرایش الکترونی حالت پایه را می دهد. از اینجا می توانیم نیروهای میان اتم ها را محاسبه کنیم، که برای بهینه سازی وضعیت اتم ها در مولکول ها استفاده می شود. از آنجائی که الکترون ها به وضوح مدل سازی می شوند، این روش ها به ما اجازه می دهند که به دقت، هر مشخصه ای را که می خواهیم، با درجه صحت شگفت انگیزی محاسبه کنیم. این تکنیک ها اغلب اولین روش های اساسی تلقی می شوند، بدین معنا که می توانیم از طریق کامپیوتر، ماهیت اتم های مولکول و تعداد اسپین های الکترون های موجود را تشخیص دهیم، ولی درباره ساختار الکترونی یا آرایش های پیوندی احتمالی مولکولی، چیزی فراتر از یک حدس معقول از ساختار اولیه نخواهیم دانست. کامپیوتر باید خودش روی آن کار کند و قوانین نظریه اوربیتال مولکولی را به کار ببندد. بنابراین ما روشی داریم که برای هر نوع مولکولی اطمینان بخش است. ولی همه اینها هزینه ای دارد: این محاسبات نسبت به تکنیک های کلاسیک مدل سازی نیاز به منابع محاسباتی بسیار بزرگ تری دارند.

میان صحت روش های مکانیک کوانتوم و سرعت شبیه سازی کلاسیک، راه بینایی وجود دارد که به محاسبات شبه تجربی تعلق دارد. اینها به گونه دقیق تری به عنوان روش های مکانیک کوانتومی تقریبی طبقه بندی شده اند، بدین معنا که وقتی ما هنوز در جستجوی راه حل های معادله شرودینگر هستیم، مجموعه وسیعی از تقریب ها و طرح های پارامتری شده (که اغلب از داده های آزمایشگاهی

به‌دست آمده‌اند) هزینه مورد نیاز محاسبات را به‌طور چشمگیری کم می‌کنند. در طول زمان، شکل‌های ظاهری متفاوت شبه تجربی ابداع و اصلاح شده‌اند، ولی مهم است که به خاطر بسپاریم که تکنیک بر مبنای پارامتری‌شدن است، بنابراین کیفیت نتایج به‌دست آمده فقط کیفیت طرح پارامتری را منعکس می‌کند. بنابراین این تکنیک‌ها می‌بایست با احتیاط به کار روند، ولی خوشبختانه چندین کتاب و مقاله برای راهنمایی در دسترس هستند (منابع ۱ و ۲).

ما بحثمان را از این‌جا به محاسبات مکانیک کوانتوم محدود می‌کنیم. مکانیک کوانتوم به ما ساختار الکترونی را می‌دهد و ساختار الکترونی، عملاً شیمی را می‌دهد. بنابراین این رویکرد به ما اجازه می‌دهد که پروفایل‌های واکنش شیمیایی را که شامل فرایندهای ایجاد/شکست پیوند هستند پی بگیریم و همچنین محاسبه کردن ویژگی‌های ترمودینامیکی، به‌علاوه مشخصات اوربیتال‌های مولکولی، چگالی الکترونی و خلاصه هر نوع مشخصه طیف‌سنجی که فکر کنید. پس جای تعجب نیست که شیمی محاسباتی، امروزه تکنیکی پایه‌ای برای کمک و راهنمایی تفسیر نتایج آزمایشگاهی است.

بحث ما روی مفاهیم پنهان در مدل‌سازی مکانیک کوانتومی بر سیستم‌های فاز گاز و فاز جامد در متن شیمی ساختاری تمرکز می‌کند. نگاه کامل‌تر، شامل مشتقات ریاضی کامل در منابع ۳-۵ در دسترس است.