

روش های طیف سنجی
NMR, NQR,
EPR, Mossbauer

شیمی معدنی

مترجمین:

آمنه ربی دکتر شمس الله شی آلی

پرستو متین دکتر شمس الله آمانی

زرکس پاکروان دکترای تخصصی آلی

حسین ملکی قلعه دکتر شمس الله مندی سواد

ویراستار: آمنه ربی



سرشناسه: پریش، ریچارد ورنون، ۱۹۳۴-م.

Parish, R.v. (Richard Vernon)

عنوان و نام پدید آور: روش های طیف سنجی NMR, NQR, EPR, Mossbauer در شیمی معدنی

مشخصات نشر: تهران: انتشارات دکتر کاظمینی، ۱۳۹۴.

مشخصات ظاهری: ۲۳۴ ص.: مصور، جدول، نمودار

شابک: ۳۰۰۰۰۰ ریال: 978-600-94720-4-8

وضعیت فهرست نویسی: فیپای مختصر

یادداشت: فهرست نویسی: کامل این اثر در نشانی: <http://opac.nlai.ir> قابل دسترسی است.

یادداشت: عنوان اصلی:

NMR, NQR, EPR And Mossbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry.

یادداشت: مترجمین: آمنه عربی، پرستو متین، نرگش پاکروان، حسین ملکی قلعه.

شناسه افزوده: عربی، آمنه، ۱۳۶۰، مترجم

شماره کتابشناسی ملی: ۳۰۲۹۸۶۹

نام کتاب: روش های طیف سنجی NMR, NQR, EPR, Mossbauer در شیمی معدنی

مترجمین: آمنه عربی - پرستو متین، نرگش پاکروان - حسین ملکی قلعه

ویراستار: آمنه عربی

ناشر: انتشارات دکتر کاظمینی

نوبت چاپ: اول ۱۳۹۴

تیراژ: ۱۰۰۰ نسخه

لیتوگرافی: ترقی

چاپ: جباری

صحافی: گلستان

قیمت: ۳۰۰۰۰ تومان

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۹۴۷۲۰-۴-۸

فهرست مطالب

.....	فصل ۱: مقدمه	۱
.....	۱-۱ واکنش‌های فوق طیف	۱
.....	۱-۲ خصوصیت مشترک طیف ها	۳
.....	۱-۲-۱ محدوده‌های انرژی	۵
.....	۱-۲-۲ تعداد خطوط	۵
.....	۱-۲-۳ شدت‌ها	۶
.....	۱-۲-۴ عرض‌های خط	۸
.....	۱-۲-۵ گونه‌های اسپکترومتر	۹
.....	۱-۳ اعداد کوانتومی	۱۱
.....	۱-۴ محدودیت‌ها	۱۲
.....	فصل ۲: رزونانس مغناطیسی هسته‌ای	۱۵
.....	۲-۱ شرایط آزمایشگاهی	۱۹
.....	۲-۱-۱ نمونه	۲۱
.....	۲-۱-۲ دستگاه طیف‌شناسی	۲۱
.....	۲-۲ اصل‌ها	۲۳
.....	۲-۲-۱ جابه‌جایی شیمیایی	۲۵
.....	۲-۲-۲ ثابت جفت شدن (کویل شدن)	۲۶

۲۷	۲-۲-۳ مشکلات
۳۲	۲-۲-۳-۱ اتمارها
۳۲	۲-۲-۳-۲ طیف درجه دوم
۳۴	۲-۲-۳-۳ تبادل
۳۸	۲-۳ طیف H^1
۴۰	۲-۳-۱ فلزات آلی فلزی
۴۰	۲-۲-۱-۱-۱ به جای‌های شیمیایی
۴۱	۲-۳-۱-۲ تاثیرات جفت شدن
۴۳	۲-۳-۲ فسفات و گائ‌های آرسین
۴۳	۲-۳-۳ هیدریدها
۴۹	۲-۳-۳-۱ گروه‌های هیدریدها
۴۹	۲-۳-۳-۲ هیدریدهای فلزات واسطه
۵۰	۲-۳-۳-۳ جفت شدگی به لگاند غیر
۵۱	۲-۳-۳-۴ بیشتر از یک هیدرید
۵۴	۲-۳-۳-۵ جفت شدن با فلز
۵۶	۲-۳-۳-۶ اثر لیگاند ترانس
۵۸	۲-۳-۳-۷ کمپلکس‌های دو هیدروژنی
۶۱	۲-۴ ایزوتوپ‌های به غیر از H^1
۶۱	۲-۴-۱ فسفر-۳۱
۶۴	۲-۴-۲ کربن-۱۳
۷۴	۲-۴-۳ N^{15} و N^{14}
۸۱	۲-۴-۴ فلورنور-۱۹
۸۳	۲-۴-۵ آلومینیوم-۲۷
۸۷	۲-۴-۶ سیلیکون-۲۹
۸۸	۲-۴-۷ فلزهای واسطه
۹۱	۲-۵ روش‌های مخصوص - تکنیک‌های رزونانس چندگانه
۹۲	۲-۵-۱ طیف‌های دو بعدی

۹۵	۲-۵-۲ رزونانس دوگانه بین هسته‌ای
۹۷	۲-۵-۳ DEPT تقویت عدم انحراف به وسیله انتقال پلاریزه، INEPT تقویت هسته غیرحساس به وسیله انتقال پلاریزه
۹۸	۲-۵-۴ DANIE تأخیرهای متناوب با گردش‌هایی برای تحریک مناسب

فصل ۳: رزونانس چهار قطبی هسته‌ای

۱۱۷	۳-۱ ملاحظات تجربی
۱۲۰	۳-۲ مبانی
۱۲۱	۳-۲-۱ منشأ FFG
۱۲۳	۳-۲-۲ پارامتر عدم تقارن
۱۲۴	۳-۲-۳ اثرات میدان مغناطیسی
۱۲۶	۳-۳ هالوژن‌ها
۱۲۹	۳-۳-۱ عناصر گروه ۵
۱۲۹	۳-۳-۲ فلزات واسطه
۱۳۱	۳-۴ طیف‌های پیچیده در کمپلکس

فصل ۴: طیف سنجی موزیار

۱۳۷	۴-۱ ملاحظات تجربی
۱۳۸	۴-۱-۱ نمونه
۱۴۱	۴-۱-۲ دمای اندازه‌گیری
۱۴۱	۴-۱-۳ طیف سنج
۱۴۲	۴-۲ مبانی
۱۴۲	۴-۲-۱ طیف و پارامترهای آن
۱۴۳	۴-۲-۱-۱ حالت‌های اسپین ساده (3/2, 1/2)
۱۴۴	۴-۲-۱-۲ حالت‌های اسپین بالاتر
۱۴۶	۴-۲-۱-۳ شکاف مغناطیسی
۱۴۸	۴-۳ اهمیت پارامترها

۱۴۸	۴-۳-۱ انتقال ایزومری
۱۵۰	۴-۳-۲ شکافت چهارقطبی
۱۵۱	۴-۳-۳ مدل اضافی
۱۵۳	۴-۴ تفسیر
۱۵۳	۴-۴-۱ ۴-آمن ۵۷
۱۵۷	۴-۴-۲ قلع - ۱۱۹
۱۵۸	۴-۴-۳ آنی موان - ۱۲۱
۱۵۹	۴-۴-۴ ید - ۱۲۷ و ید - ۱۲۹
۱۶۰	۴-۴-۵ ایزیدین - ۱۹۰
۱۶۱	۴-۴-۶ ۱۷۷
۱۶۲	۴-۵ پیچیدگی ها
۱۶۲	۴-۵-۱ شدت‌های غیر معمولی
۱۶۴	۴-۵-۲ پارامتر نامتقارن غیر صاف
۱۶۵	۴-۵-۳ آرایش مغناطیسی
۱۶۶	۴-۵-۴ بخش‌های عاری از بازگشت
۱۷۷	فصل ۵: روزنانس پارامغناطیس الکترون
۱۷۸	۵-۱ ملاحظات تجربی
۱۷۸	۵-۱-۱ نمونه
۱۷۸۹	۵-۱-۲ طیف سنج
۱۸۰	۵-۲ مبانی
۱۸۳	۵-۲-۱ مقادیر g
۱۸۴	۵-۲-۲ ساختار ظریف
۱۸۸	۵-۲-۳ آنیزوتروپی
۱۹۱	۵-۲-۴ ساختارهای فوق ظریف
۱۹۱	۵-۲-۵ ساختارهای خیلی ظریف
۱۹۲	۵-۲-۶ عرض خطوط

۱۹۲	۵-۳ تفسیر
۱۹۳	۵-۳-۱ سیستم‌های تک الکترونی
۱۹۳	۵-۳-۱-۱ رادیکال‌ها
۱۹۷	۵-۳-۱-۲ سیستم‌های d^1
۱۹۹	۵-۳-۱-۳ سیستم‌های d^9
۲۰۳	۵-۳-۱-۴ سیستم‌های d^5 (اسپین پایین)
۲۰۳	۵-۳-۲ سیستم‌های الکترون چندگانه
۲۰۴	۵-۳-۲-۱ سیستم‌های d^3 (اسپین بالا)
۲۰۵	۵-۳-۲-۲ سیستم‌های d^7
۲۰۵	۵-۳-۲-۳ سیستم‌های d^7 (اسپین بالا)
۲۱۳	پیوست ۱: خواص ایزوتوپ ^{199}Au
۲۱۲۷	پیوست ۲: خواص ایزوتوپ NQR
۲۲۱	پیوست ۳: ایزوتوپ‌ها برای اسپکتروسکوپی مغناطیسی
۲۲۵	شاخص‌های ترکیبات و گونه‌ها
۲۳۱	شاخص‌های عمومی

مقدمه

شیمیدان ها روش های مختلف جداسازی و برای طبقه بندی مطالعه مواد ، دنبال کردن واکنش ها و فهم پیوندها استفاده می کنند . بسیاری از کتاب ها مرجع شامل این روش ها هستند . یعنی در آنها این روش ها را با توضیحات کامل ارائه کردند . برخی از این کتاب ها به خصوص در شیمی معدنی نشان می دهند که چگونه می توان اطلاعات شیمیایی را از پیش فرض ها استخراج کرد .

هدف از این کتاب فراهم آوردن راهنمایی برای علاقه مندان به شیمی معدنی ، به منظور تفسیر انواع خاصی طیف ، اطلاعات طیف شناسی علمی ، چه از آزمایش یا از مرجع آماده می شود . همچنین پیشنهادت برای طبقه بندی و جداسازی نمونه ها نیز در این کتاب ارائه می شود .

این بخش یک دید کلی از روش ها و مراحل عمومی در آن ها ارائه می دهد و در بخش ها آینده این روش با توضیحات ارائه خواهد شد .

در تحقیقات آزمایشگاهی چندین روش برای رسیدن به یک نتیجه مورد استفاده قرار می گیرد . استفاده از یک تکنیک روش ایمنی نیست ، و تکنیک های بیشتری مورد نیاز است و هر چه تعداد روش های استفاده شده بیشتر باشد ، راه حل بهتری برای رسیدن به نتیجه بدست می آید به ضرورت هر کدام از این روش ها باید قبل استفاده با دیگر روش ها کاملاً شناخته شده باشد ، و بنابراین هر کدام باید به صورت جداگانه مورد بررسی قرار بگیرد . روش های طیف شناسی انتخاب شده آنهایی هستند که بارزوناتس هسته ای و رزونانس الکترون اسپین سرو کار دارند .

NMR: رزونانس مغناطیسی هسته ای .

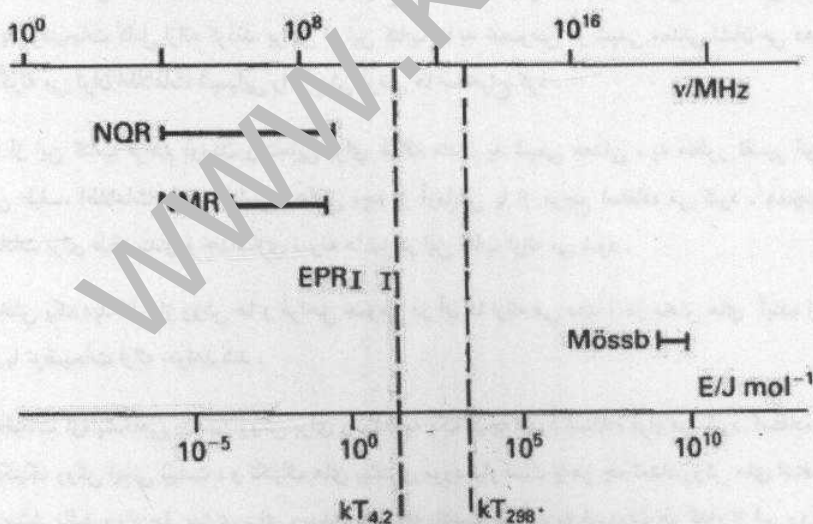
NQR: رزونانس چهار قطبی هسته .

NGR: رزونانس گامای هسته . = اسپکتروسکوپی موزبار

ESR یا EPR: رزونانس پارامغناطیسی یا رزونانس الکترون .

این انتخاب خاص به طور عمومی پایه گذاری شده و همه آنها بصورت اختصاصی مفید هستند . در هر مورد ، در مجموع با هر شکل از اسپکتروسکوپی (طیف شناسی) ، سیستم با لایه های انرژی متفاوت ، بررسی می شود .

بعضی از امواج الکترومغناطیسی انرژی مورد نیاز برای انتقال تحریکی بین لایه های انرژی را تامین می نماید ، به دنبال شرایط . رزونانس جذبی (دلتای مساوی اج نو) $\Delta E = h\nu$ ، در جایی که h (ثابت پلانک) 6.626×10^{-34} و ν کاتس (بسامد موج) است . به روش هسته ای در واکنش هایی که منجر به مجموعه هایی از لایه های انرژی می شود و بنابراین مقدار انرژی مورد نیاز با هم تفاوت دارند .



شکل ۱-۱. انرژی امواج محرک استفاده شده در روش های مختلف اسپکتروسکوپی

در اصل NQR ساده ترین، است، که در آن یک هسته یک مجموعه از لایه های انرژی به هم نزدیک را، بوسیله واکنش با محیط الکتریکی نزدیک خود بدست می آورد. انتقال بین این لایه و بوسیله اعمال اشعه های میکرو ویو (زیر موج) ایجاد شود (10 KHz تا 1000 MHz). لایه های انرژی مشابه در طیف شناسی موزیاز دخیل می باشند به جز آنهایی که تماماً در لایه های اولیه برای انتقال به مراحل بالای تحریک فعالیت می نمایند که این لایه های انرژی با اعمال اشعه گاما بدست می آید.

($2.9 \times 10^{13} - 2.4 \times 10^{12} \text{ MHz}$ ، $10 - 120 \text{ KeV}$) در NMR جداسازی وضعیت های انرژی با اعمال یک میدان مغناطیسی بدست می آید. در این روش ($10 \text{ KG} = 10 \text{ KOe}$) $1.5 - 15 \text{ T}$ میزان قدرتمند همراه با امواج محرک با طول موج $10 - 600 \text{ mhz}$ استفاده می شوند.

در تمامی موارد هسته در سطح های شیمیایی متفاوت سیگنال مختلفی را می دهند و انواع مختلفی از واکنش های بسیار ظریف، با الیاف های اطراف سایر هسته ها اطلاعات بیشتری را پیرامون طبیعت آن محیط به ما می دهد. همچنین، روند الکترونی پارامغناطیس نیاز به اعمال یک میدان مغناطیسی (T) $1/5 - 0/3$ و امواج رادیو مغناطیسی $3 - 9 \text{ GHz}$ دارد، اما این بار الکترون ها متفاوت استفاده می شود، واکنش های آنها با میزان مغناطیسی وابسته به محیط شیمیایی آنها می باشد و یک دامنه ای از واکنش های فوق ظریف امکان بروز دارد.

۱-۱ واکنش های فوق ظریف

این واکنش های فوق ظریف شدیداً غیر قابل پیش بینی است. در روش رزونانس الکترون این امکان را دارد که اثرات واکنش های شیمیایی دارد که اثرات واکنش های شیمیایی را نشان دهد، از آنجایی که خصوصیات شیمیایی مواد توسط الکترون ها تعیین می شود به بیان دیگر، این الی می نیست که روش هایی که استفاده از آنها هسته بررسی می شوند برپایه اصول های شیمیایی باشد. از آنجایی که هسته ها در داخل اتم ها بطور کامل مخفی شده اند.

خوشبختانه، مطابق آنچه که در بالا گفته شد، فعل و انفعالاتی بین الکترون ها و هسته وجود دارد. این واکنش های شدید فوق ظریف را می تواند به دو نوع کلی تقسیم کرد، اصولاً به دو گروه مستقیم و غیر مستقیم دسته بندی می گردد. واکنش های شدید غیرمستقیم در تمامی تکنیک های هسته ای که در اینجا شرح داده می شوند مهم بوده و به دو روش انجام می شوند: از طریق میدان الکتریکی یا میدان مغناطیسی. در اولی یک هسته غیرمستقیم تحت تاثیر یک میدان الکتریکی نامتقارن قرار گرفته است که توسط الکترون های ظرفیتی و اتم یا یون های اطراف تولید می شود.