

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



انتشارات
۸۳۹

طیف سنجی در شیمی معدنی

press.um.ac.ir

دکتر محمد یوسفی
دکتر امیر شکوه سلجوقی
دکتر مسعود میرزائی شهبازی

سرشناسه: یوسفی، محمد، ۱۳۵۰ -
 عنوان و نام پدیدآور: طیف‌سنجی در شیمی معدنی / محمد یوسفی، امیر شکوه سلجوقی، مسعود میرزائی شهبازی؛ ویراستار علمی مهرداد پورایوبی؛ ویراستار ادبی هانیه اسدپور فعال مشهد.
 مشخصات نشر: مشهد: دانشگاه فردوسی مشهد، انتشارات، ۱۴۰۱.
 مشخصات ظاهری: ۴۱۶ ص: مصور، جدول.
 فروست: انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد؛ ۸۳۹.
 شابک: ISBN: 978-964-386-532-0

وضعیت فهرست‌نویسی: فا.پا.
 یادداشت: کتابنامه: ص. [۴۱۳] - ۴۱۴. نمایه.
 موضوع: طیف‌سنجی شیمی معدنی

Spectrum analysis
 Chemistry, Inorganic
 Imorganic compounds – Analysis

شناسه افزوده: ترکیب‌های معدنی -- تجزیه و آزمایش شکوه سلجوقی، امیر، ۱۳۵۹ -
 شناسه افزوده: میرزایی شهبازی، مسعود، ۱۳۵۹ -
 شناسه افزوده: پورایوبی، مهرداد، ویراستار
 شناسه افزوده: دانشگاه فردوسی مشهد، انتشارات.
 رده‌بندی کنگره: QD۹۵
 رده‌بندی دیویی: ۵۴۳/۰۸۷
 شماره کتابشناسی ملی: ۸۹۳۱۸۳۷

طیف‌سنجی در شیمی معدنی

پدیدآورندگان: دکتر محمد یوسفی؛ دکتر امیر شکوه سلجوقی؛ دکتر مسعود میرزائی شهبازی
 ویراستار علمی: دکتر مهرداد پورایوبی
 ویراستار ادبی: هانیه اسدپور فعال مشهد
 مشخصات: وزیری، ۱۵۰ نسخه، چاپ دوم، زمستان ۱۴۰۲ (اول، ۱۴۰۱)
 چاپ و صحافی: چاپخانه دقت
 بها: ۲،۹۰۰،۰۰۰ ریال
 حق چاپ برای انتشارات دانشگاه فردوسی مشهد محفوظ است.



انتشارات
 ۸۳۹

مراکز پخش:

فروشگاه و نمایشگاه کتاب پردیس: مشهد، میدان آزادی، دانشگاه فردوسی مشهد، جنب سلف یاس
 تلفن: ۳۸۸۰۲۶۶۶ - ۳۸۸۳۳۷۲۷ (۰۵۱)
 مؤسسه کتابیان: تهران، میدان انقلاب، خیابان کارگر جنوبی، بین روانمهر و وحید نظری، بن‌بست
 گشتاسب، پلاک ۸ تلفن: ۶۶۴۸۴۷۱۵ (۰۲۱)
 مؤسسه دانشوران: تهران، خیابان انقلاب، خیابان منیری جاوید (اردیبهشت) نبش خیابان نظری، شماره ۱۴۲
 تلفنکس: ۶۶۴۰۰۲۲۰ - ۶۶۴۰۰۱۴۴ (۰۲۱)

<http://press.um.ac.ir>

Email: press@um.ac.ir

فهرست مطالب

پیشگفتار.....	۱۱
فصل ۱. مقدمه‌ای بر طیف‌سنجی.....	۱۳
۱- نقاط ذوب و جوش.....	۱۴
۲- رنگ.....	۱۴
۳- شکل بلور.....	۱۴
۴- آنالیز عنصری.....	۱۴
۵- طیف‌سنجی جرمی.....	۱۵
۶- طیف‌سنجی جذبی IR.....	۱۵
۷- طیف‌سنجی رامان.....	۱۵
۸- طیف‌سنجی جذبی UV-Vis.....	۱۵
۹- طیف‌سنجی فوتوالکترون.....	۱۶
۱۰- طیف‌سنجی دورنگ‌نمایی چرخشی (CD).....	۱۶
۱۱- رزونانس مغناطیسی هسته (NMR).....	۱۶
۱۲- مغناطیس.....	۱۶
۱۳- رزونانس پارامغناطیسی الکترون (EPR یا ESR).....	۱۷
۱۴- الکتروشیمی.....	۱۷
۱۵- روش‌های پراش پرتوی X.....	۱۷
۱۶- رزونانس چهارقطبی هسته‌ای (NQR).....	۱۷
۱۷- طیف‌سنجی مازباتر.....	۱۸
فصل ۲. مغناطیس.....	۱۹
۱-۲ مقدمه.....	۱۹
۲-۲ رفتارهای مغناطیسی.....	۲۱
۱-۲-۲ خصلت دیامغناطیسی.....	۲۱

- ۲۳..... ۲-۲-۲ خصلت پارامغناطیسی در سیستم ساده با $S = \frac{1}{2}$
- ۲۶..... ۳-۲ معادله ون‌ولک.....
- ۲۹..... ۴-۲ تقسیم‌بندی مواد براساس خواص مغناطیسی.....
- ۲۹..... ۱-۴-۲ بردارهای میدان مغناطیسی.....
- ۳۱..... ۲-۴-۲ خواص مغناطیسی مواد.....
- ۳۲..... ۳-۴-۲ حلقه هیستریزس.....
- ۳۴..... ۴-۴-۲ دستگاه مغناطوسنجی نمونه ارتعاشی (VSM).....
- ۳۵..... پرسش‌های فصل ۲.....
- ۳۷..... فصل ۳. طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR).....
- ۳۷..... ۱-۳ مقدمه.....
- ۳۷..... ۱-۱-۳ NMR چیست؟.....
- ۳۷..... ۲-۱-۳ تابش به کاررفته در NMR.....
- ۳۹..... ۲-۳ معرفی دستگاه NMR.....
- ۳۹..... ۱-۲-۳ اجزای دستگاه.....
- ۴۰..... ۲-۲-۳ اطلاعات به دست آمده از NMR.....
- ۴۱..... ۳-۲-۳ ملاحظات آزمایشگاهی.....
- ۴۲..... ۳-۳ ویژگی‌ها و رفتارهای مغناطیسی هسته‌ها.....
- ۴۲..... ۱-۳-۳ ممان زاویه‌ای.....
- ۴۳..... ۲-۳-۳ ممان مغناطیسی.....
- ۴۳..... ۳-۳-۳ عدد کوآتومی اسپین هسته (I).....
- ۴۳..... ۴-۳-۳ انواع هسته‌ها با I های متفاوت.....
- ۴۵..... ۵-۳-۳ هسته‌های با $I \geq 1$
- ۴۵..... ۴-۳ سطوح انرژی و جهش‌ها در NMR.....
- ۴۵..... ۱-۴-۳ عدد کوآتومی مغناطیسی (m_I).....
- ۴۶..... ۲-۴-۳ سطوح انرژی.....
- ۴۷..... ۳-۴-۳ جذب تابش رادیوفرکانس.....
- ۴۸..... ۴-۴-۳ نسبت ژیرومغناطیسی (γ).....
- ۴۹..... ۵-۳ طیف‌های موج پیوسته و تبدیل فوریه.....
- ۵۰..... ۱-۵-۳ تکنیک پالسی.....
- ۵۳..... ۲-۵-۳ زوال القای آزاد و تبدیل فوریه.....
- ۵۵..... ۶-۳ جابه‌جایی شیمیایی و اطلاعات ناشی از شدت سیگنال‌ها.....

۵۵.....	۱-۶-۳ اثر پوششی الکترون‌ها روی هسته.....
۵۶.....	۲-۶-۳ ترکیب مرجع در NMR.....
۵۷.....	۳-۶-۳ حذف اثر دستگاه.....
۵۸.....	۴-۶-۳ تفسیر مقادیر جابه‌جایی شیمیایی.....
۶۰.....	۷-۳ ثابت‌های کوپلاژ و الگوهای شکافتگی در NMR.....
۶۰.....	۱-۷-۳ جفت شدن (کوپلاژ) اسپین - اسپین.....
۶۱.....	۲-۷-۳ ثابت کوپلاژ (J).....
۶۲.....	۳-۷-۳ کوپلاژ تک‌پیوندی، دوپیوندی، سه‌پیوندی و کوپلاژ از طریق فضا.....
۶۴.....	۴-۷-۳ نمودار درختی.....
۶۸.....	تفسیر اسپینی پیک‌های اتانول.....
۶۹.....	۵-۷-۳ کوپلاژ مجازی.....
۷۰.....	۶-۷-۳ جفت شدن با هسته‌های چهارقطبی.....
۷۱.....	۸-۳ حساسیت در NMR.....
۷۱.....	۱-۸-۳ توزیع بولتزمن (اثرهای شدت میدان و دما).....
۷۲.....	۲-۸-۳ مغناطش.....
۷۲.....	۳-۸-۳ پدیده‌های آسایش.....
۷۴.....	۴-۸-۳ عرض خط طیفی در NMR.....
۷۵.....	۵-۸-۳ زوال مغناطش.....
۷۶.....	۹-۳ اثرات انیزوتروپی.....
۷۹.....	۱۰-۳ طیف‌های مرتبه (درجه) اول.....
۷۹.....	۱۰-۳ معرفی نمادها.....
۸۱.....	۱۱-۳ طیف‌های مرتبه (درجه) دوم.....
۸۴.....	۱۲-۳ ایزوتوپ‌های رقیق اسپینی.....
۸۷.....	۱-۱۲-۳ الگوی طیفی ویژه ترکیبات پلاتین‌دار.....
۹۰.....	۱۳-۳ رزونانس چندگانه.....
۹۰.....	۱-۱۳-۳ تابش دهی با توان پایین.....
۹۱.....	بررسی ترازهای انرژی.....
۹۱.....	معرفی جهش‌ها (تابش دهی‌ها).....
۹۱.....	چگونگی تغییرات جمعیت ترازها بر اثر هر جهش.....
۹۲.....	۲-۱۳-۳ تابش دهی با توان متوسط.....
۹۲.....	۳-۱۳-۳ تابش دهی با توان بالا.....
۱۰۰.....	۴-۱۳-۳ روش رزونانس چند هسته‌ای.....

۱۰۲.....	۱۴-۳	روش‌های چندپالسی.....
۱۰۴.....	۱۵-۳	طیف‌سنجی NMR دو بُعدی.....
۱۰۴.....	۱-۱۵-۳	اصول کلی و آزمایش‌های هم‌بستگی جور هسته.....
۱۰۹.....	۲-۱۵-۳	آزمایش‌های هم‌بستگی ناجورهسته.....
۱۱۴.....	۳-۱۵-۳	طیف‌های اثر هسته‌ای اورهاوزر دو بُعدی.....
۱۱۶.....	۴-۱۵-۳	طیف‌سنجی نفوذی منظم ($DOSY$).....
۱۱۷.....	۱۶-۳	طیف‌های ^1H-NMR ترکیبات معدنی و آلی فلزی.....
۱۱۷.....	۱-۱۶-۳	ترکیبات آلی فلزی.....
۱۲۱.....	۲-۱۶-۳	هیدریدها.....
۱۲۸.....	۳-۱۶-۳	ساده‌سازی طیف‌ها.....
۱۲۹.....	۱۷-۳	طیف‌های $^{13}C-NMR$
۱۳۳.....	۱۸-۳	طیف‌های $^{19}F-NMR$
۱۳۷.....	۱۹-۳	طیف‌های $^{31}P-NMR$
۱۴۴.....	۲۰-۳	طیف‌های ^{14}N و $^{15}N-NMR$
۱۴۶.....	۲۱-۳	طیف‌های NMR آلومینیم، سیلیکون و سایر هسته‌ها.....
۱۴۶.....		$^{27}Al - NMR$
۱۴۸.....		$^{29}Si - NMR$
۱۴۹.....		فلزات واسطه.....
۱۵۰.....	۲۲-۳	NMR جامدات.....
۱۵۲.....	۲۳-۳	NMR بلورهای مایع.....
۱۵۳.....	۲۴-۳	گازها.....
۱۵۴.....	۲۵-۳	کنترل پدیده‌ها و واکنش‌های دینامیک.....
۱۵۴.....	۱-۲۵-۳	پدیده‌های دینامیک درون مولکولی.....
۱۵۶.....	۲-۲۵-۳	واکنش‌ها و تعادل‌های تبادلی.....
۱۵۹.....	۳-۲۵-۳	کنترل واکنش‌ها: شناسایی حد واسطه‌ها.....
۱۶۱.....		پرسش‌های فصل ۳.....
۱۷۰.....	۲۴-۳	محصول واکنش‌های توصیف شده در زیر را تعیین کنید [۲].....
۱۹۷.....		فصل ۴. طیف‌سنجی رزونانس اسپین الکترون (ESR)
۱۹۷.....		۱-۴ مقدمه.....
۱۹۷.....	۱-۱-۴	ESR چیست؟.....
۱۹۷.....	۲-۱-۴	اثر زیمان الکترونی.....

فهرست مطالب ۷

۱۹۸.....	۳-۱-۴ سطوح انرژی در ESR
۱۹۹.....	۲-۴ دستگاه.....
۱۹۹.....	ساختمان DPPH
۲۰۰.....	۳-۴ نمایش طیف.....
۲۰۱.....	۴-۴ سیستم‌های همسان‌گرد.....
۲۰۱.....	۱-۴-۴ برهم‌کنش الکترون با یک هسته.....
۲۰۲.....	۲-۴-۴ برهم‌کنش الکترون با بیش از یک هسته.....
۲۰۳.....	۳-۴-۴ رابطه a و دانسیته الکترونی.....
۲۰۵.....	۴-۴-۴ شکافتگی‌ها و شدت پیک‌ها.....
۲۱۲.....	۵-۴ سیستم‌های ناهمسان‌گرد.....
۲۱۲.....	۱-۵-۴ شکافتگی‌های فوق‌ظریف و ضرایب g
۲۱۴.....	۲-۵-۴ برهم‌کنش‌های الکترون-الکترون.....
۲۱۵.....	قاعده کرامر.....
۲۱۶.....	۶-۴ بررسی کمپلکس‌های فلزات واسطه.....
۲۱۷.....	۱-۶-۴ تفسیر سیستم d^3
۲۱۸.....	۲-۶-۴ تفسیر سیستم d^6
۲۱۸.....	۳-۶-۴ تفسیر سیستم d^9
۲۲۰.....	۴-۶-۴ تأثیر جفت شدن اسپین - اوربیت روی طیف ESR.....
۲۲۲.....	۵-۶-۴ تعیین نوع اوربیتال d دربرگیرنده الکترون منفرد.....
۲۲۴.....	۷-۴ اثر عوامل مختلف روی پهنای خطوط ESR.....
۲۲۴.....	آسایش اسپین - شبکه.....
۲۲۴.....	آسایش اسپین - اسپین.....
۲۲۵.....	فرایند تبادل شیمیایی.....
۲۲۵.....	فرایند تبادل الکترون.....
۲۲۶.....	ب. اگر این نمونه سرد شود چه اتفاقی می‌افتد؟.....
۲۲۶.....	پرسش‌های فصل ۴.....
۲۳۵.....	فصل ۵. طیف‌سنجی رزونانس چهارقطبی هسته‌ای (NQR).....
۲۳۵.....	۱-۵ مقدمه.....
۲۳۶.....	۲-۵ ملاحظات آزمایشگاهی.....
۲۳۶.....	۱-۲-۵ دستگاه.....
۲۳۷.....	۲-۲-۵ نمایش طیف.....

۲۳۷.....	۳-۲-۵ نمونه.....
۲۳۸.....	۴-۲-۵ سطوح انرژی.....
۲۳۹.....	۳-۵ میانی.....
۲۳۹.....	۱-۳-۵ گرادیان میدان الکتریکی (EFG).....
۲۴۰.....	۲-۳-۵ پارامتری تقارنی (η).....
۲۴۱.....	۳-۳-۵ تأثیرات میدان مغناطیسی.....
۲۴۲.....	۳-۳-۵ اطلاعات ساختاری به دست آمده از طیف NQR.....
۲۴۲.....	۱-۴-۵ هالوژن‌ها.....
۲۴۵.....	۲-۱-۴-۵ ید.....
۲۴۶.....	۲-۴-۵ عناصر گروه VA.....
۲۴۷.....	۳-۴-۵ فلزات واسطه.....
۲۴۹.....	پرسش‌های فصل ۵.....
۲۵۳.....	فصل ۶. طیف‌سنجی مازبائر (NGR)
۲۵۳.....	۱-۶ مقدمه.....
۲۵۳.....	۲-۶ اصول.....
۲۵۶.....	۳-۶ ملاحظات آزمایشگاهی.....
۲۵۶.....	۱-۳-۶ شرایط طیف‌سنجی مازبائر.....
۲۵۷.....	۲-۳-۶ نمونه و دمای اندازه‌گیری.....
۲۵۹.....	۴-۶ طیف مازبائر و پارامترهای آن.....
۲۵۹.....	۱-۴-۶ شرح طیف مازبائر.....
۲۶۱.....	۲-۴-۶ جابه‌جایی ایزومری (IS).....
۲۶۲.....	۳-۴-۶ شکافتگی چهارقطبی (QS).....
۲۶۷.....	۴-۴-۶ تأثیرات میدان مغناطیسی.....
۲۶۸.....	۵-۴-۶ تأثیرات زمان و دما.....
۲۷۰.....	۵-۶ کاربردها و تفسیر طیف‌ها.....
۲۷۲.....	۱-۵-۶ تفسیر طیف مازبائر ⁵⁷ Fe.....
۲۷۶.....	۲-۵-۶ تفسیر طیف مازبائر ¹¹⁹ Sn.....
۲۷۷.....	۳-۵-۶ تفسیر طیف مازبائر ¹²¹ Sb.....
۲۷۸.....	۴-۵-۶ تفسیر طیف مازبائر ¹²⁷ I و ¹²⁹ I.....
۲۸۰.....	۵-۵-۶ تفسیر طیف مازبائر ¹⁹³ Ir.....
۲۸۰.....	۶-۵-۶ تفسیر مازبائر ¹⁹⁷ Au.....

۲۸۱	۷-۵-۶ طیف مازبائر عناصر سنگین.....
۲۸۲	۶-۶ مشکلات و پیچیدگی‌ها در طیف‌سنجی مازبائر.....
۲۸۵	۱-۶-۶ شدت‌های غیرمعمول.....
۲۸۵	۲-۶-۶ آسایش مغناطیسی.....
۲۸۵	۷-۶ مباحث نوین در مازبائر.....
۲۸۷	پرسش‌های فصل ۶.....

فصل ۷. طیف‌سنجی ارتعاشی (IR و رامان)..... ۲۹۵

۲۹۵	۱-۷ مقدمه.....
۲۹۶	۲-۷ اساس فیزیکی.....
۲۹۷	۱-۲-۷ نیروهای بازگرداننده غیرایده‌آل؛ ناهماهنگی.....
۲۹۷	۳-۷ پراکندگی رامان.....
۳۰۰	۴-۷ ارتعاشات مولکولی از دید تقارن و نظریه گروه.....
۳۰۱	۱-۴-۷ تقارن شیوه‌های ارتعاشی.....
۳۰۳	۲-۴-۷ قواعد گزینش.....
۳۰۴	۳-۴-۷ فرکانس‌های ویژه.....
۳۰۵	۴-۴-۷ تخصیص نوارها به ارتعاشات.....
۳۰۸	۵-۷ کاربرد ایزوتوپ‌ها در تفسیر طیف‌های ارتعاشی.....
۳۰۸	۱-۵-۷ ارتعاش گروه.....
۳۱۰	۶-۷ تعیین تعداد نوارهای کششی گروه کربونیل.....
۳۱۱	پرسش‌های فصل ۷.....

فصل ۸. طیف‌سنجی فوتوالکترون (PS)..... ۳۱۳

۳۱۳	۱-۸ مقدمه.....
۳۱۳	۲-۸ ترازهای انرژی الکترون در اتم‌ها و مولکول‌ها.....
۳۱۵	۳-۸ طیف‌سنجی فوتوالکترون تراز درونی (XPS).....
۳۱۸	۴-۸ طیف‌سنجی فوتوالکترون تراز والانس (UPS).....
۳۲۱	پرسش‌های فصل ۸.....

فصل ۹. طیف‌سنجی جرمی (MS)..... ۳۲۳

۳۲۳	۱-۹ مقدمه.....
۳۲۴	۲-۹ دستگاه.....

۳۲۵.....	۳-۹ یون‌های مولکولی.....
۳۲۷.....	۴-۹ قطعه‌قطعه شدن.....
۳۲۸.....	۵-۹ واکنش‌های یون.....
۳۲۹.....	۶-۹ تفسیر طیف جرمی.....
۳۲۹.....	۱-۶-۹ کاربرد اثر انگشت.....
۳۳۰.....	۲-۶-۹ تخصیص پیک‌ها.....
۳۳۰.....	۳-۶-۹ تعیین وزن مولکولی.....
۳۳۱.....	پرسش‌های فصل ۹.....
۳۳۳.....	فصل ۱۰. مقدمه‌ای بر روش‌های پراش.....
۳۳۳.....	۱-۱۰ مقدمه.....
۳۳۳.....	۱-۱-۱۰ منشأ پرتوی X.....
۳۳۵.....	۲-۱۰ انتخاب منبع تابش.....
۳۳۵.....	۱-۲-۱۰ لامپ پرتوی X.....
۳۳۷.....	۲-۲-۱۰ تابش سینکروترون.....
۳۳۷.....	۳-۱۰ پراش پرتوی X.....
۳۳۷.....	۱-۳-۱۰ شبکه و صفحات.....
۳۳۹.....	۲-۳-۱۰ معادله براگ.....
۳۴۰.....	۳-۳-۱۰ اندیس‌های میلر.....
۳۴۲.....	۴-۱۰ روش‌های تجربی.....
۳۴۲.....	۱-۴-۱۰ عوامل مؤثر در رشد بلور.....
۳۴۲.....	۲-۴-۱۰ روش‌های رشد بلور.....
۳۴۶.....	۱۰-۵ سیستم‌های بلوری و تقارن.....
۳۴۷.....	۱-۵-۱۰ شبکه‌های غیرساده.....
۳۴۸.....	۶-۱۰ روش پودر.....
۳۵۳.....	پاسخ‌ها.....
۴۱۳.....	منابع.....
۴۱۵.....	نمایه.....

پیشگفتار

کتاب پیش‌رو برای استفاده دانشجویان دوره‌های تحصیلات تکمیلی شیمی معدنی در ۹ فصل نگارش شده است و گرچه اهمیت نسبی هریک از این مباحث متفاوت است، اما تلاش مؤلفان بر این بوده تا تمام مباحث پوشش داده شوند.

بدیهی است بررسی تمام وجوه نظری این تکنیک‌ها در یک کتاب ناممکن است. از این‌رو، در این مجال سعی شده است با ارائه یک دید کلی، تمرکز بیشتری بر تفسیر طیف‌های کمپلکس‌های فلزات واسطه و حل مسائل ساختاری ایجاد شود. به این منظور، در پایان هر مطلب با ذکر مراجعی که مباحث نظری و تجربی از آن‌ها اقتباس شده‌اند، خوانندگان علاقه‌مند به شرح تفصیلی آن مطالب ارجاع داده می‌شوند. در بخش پایانی کتاب نیز پاسخ‌های تشریحی پرسش‌های انتهایی فصل‌ها آورده شده است.

لازم می‌دانم مراتب سپاس و امتنان خود را از ویراستار محترم علمی جناب آقای دکتر مهرداد پورایوبی، و ویراستار ادبی سرکار خانم اسدپور که با رهنمودهای ارزشمندشان بر غنای این کتاب افزودند، اعلام دارم. در پایان، از مدیریت و کارکنان محترم انتشارات وزین دانشگاه فردوسی مشهد که موجبات چاپ و نشر این اثر را فراهم آورده‌اند، صمیمانه سپاسگزارم.

امید است این مجموعه مورداستفاده دانشجویان عزیز قرار بگیرد و سهمی در ارتقای دانش آن‌ها در شیمی معدنی ساختاری داشته باشد. از تمامی خوانندگان و صاحب‌نظران تقاضا داریم با ارسال نظریات خود از طریق ایمیل‌های زیر ما را در ویرایش این کتاب یاری کنند.

myousefi@hotmail.com

saljooghi@um.ac.ir

mirzaeesh@um.ac.ir