

چکیده

تاکنون، از طیف سنجی فرکانسهای رادیویی برای مطالعه ساختار الکترونی ملکولها و تعیین پارامترهایی که چگونگی توزیع الکترونها در ملکول را مشخص می‌کند، استفاده‌های زیادی شده است. اسپکتروسکوپی NQR (Nuclear Quadrupole Resonance) از جمله تکنیکهایی است که در شیمی از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار می‌باشد. از جمله کاربردهای NQR می‌توان به شناسایی مواد شیمیایی، شناسایی ساختار فضایی و الکترونی و توجیه بسیاری از خواص شیمیایی مواد اشاره کرد.

هرگاه هسته دارای ممان چهارقطبی الکتریکی (دارای اسپین بزرگتر یا مساوی یک، $I \geq 1$) در میدان الکتریکی ناهمگن که به علت نامتقارن بودن توزیع الکترونها ایجاد شده قرار گیرد، بین ممان چهارقطبی هسته و گرادیانت میدان الکتریکی برهمکنش الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود. این برهمکنش، اساس طیف‌سنجی NQR می‌باشد، بنابراین ثابتهای کوپلاژ چهارقطبی مربوط به یک هسته NQCC در ملکولهای مختلف، به علت یکسان نبودن گرادیانت میدان الکتریکی، مقادیر متفاوتی دارد.

کمپلکسهای دهنده - پذیرنده بین اسیدهای لوویس و بازها در اغلب واکنشهای کاتالیزوری نقش مهمی دارند. بویژه کمپلکسهای دهنده - پذیرنده BH_3 اساس بسیاری مطالعات نظری است.

آگاهی از ساختارها و خصوصیات کمپلکسها برای درک مکانیسم فرآیندهای کاتالیزوری لازم است. یک راه برای بررسی ساختار الکترونی ترکیبات مورد مطالعه توزیع بار در اطراف هسته کمپلکسهاست.

در اکثر موارد می‌توان با استفاده از مکانیک کوانتومی و بدون نیاز به آزمایشات تجربی به حل مسائل پرداخت. محاسبات اربیتال مولکولی می‌توانند ساختار، انرژی تشکیل و سایر خواص مولکولهای شیمیایی حتی آن دسته از مولکولهایی که تا کنون سنتز نشده‌اند یا در شرایط عادی ناپایدارند را پیش بینی نمایند.

دقت محاسبات اربیتال مولکولی، وابسته به حل معادلات شرودینگر می‌باشد که جز در موارد معدودی، حل کامل این معادلات ممکن نیست. تقریباً تمام محاسبات اربیتال مولکولی متداول برای مولکولهای چند اتمی، با استفاده از معادلات روتان-هال و بر مبنای تقریب هارتزی-فوک انجام می‌گیرد. همانطور که ذکر شد در این تقریب فرض بر این است که حرکت الکترونها در یک مولکول مستقل از یکدیگر بوده و اربیتالهای مولکولی به صورت ترکیب خطی مجموعه پایه‌ای از توابع تک الکترونی در نظر گرفته می‌شوند.

در روشهای $ab-initio$ ، انتگرالهای مربوط به معادلات شرودینگر، دقیقتر و با تقریب کمتری نسبت به روشهای نیمه تجربی محاسبه می‌شود. بنابراین بررسی کوانتوم مکانیکی یک روش سودمند در تعیین توزیع بار یک ملکول یا کمپلکس است. که از این روش گرادیانت میدان الکتریکی (EFG) ناشی از مجموع بارهای مولکولی را در هر نقطه از فضای مولکولی می‌توان ارزیابی کرد. که به این ترتیب اطلاعات زیادی از توزیع بار به دست می‌آید. EFG را برای هسته‌ها با $I > 1/2$ می‌توان محاسبه کرد. این هسته‌ها ممان الکتریکی چهار قطبی دارند که با تنسور گرادیانت میدان الکتریکی بر هم‌کنش دارند. این بر هم‌کنش از طریق طیف نمای رزونانس چهار قطبی هسته (NQR) اندازه‌گیری می‌شود. هسته‌های چهار قطبی دارای ثابت

$$\chi = \frac{e^2 q_{zz} Q}{h}$$

زوج شدگی چهار قطبی (NQCC) هستند که با (χ) نشان می‌دهند:

که مقدار بر هم‌کنش ممان چهار قطبی الکتریکی هسته را با تانسور EFG مولکولی است. که در این فرمول:

e : بار یک الکترون Q : ممان چهارقطبی هسته‌ها h : ثابت پلانک q_{zz} : مؤلفه گرادیانت میدان الکتریکی در محور Z

هدف ما در این تحقیق نشان دادن قدرت پیوند اسید - باز با استفاده از طریق محاسبه NQCC_s چهارقطبی هسته در کمپلکسهای لوویس - اسید - باز BH_3 است. این کار اطلاعات تازه‌ای به ویژه برای آزمایشهایی از این نوع است؛ زیرا بعضی از این کمپلکسها هنوز عملاً مورد بررسی قرار نگرفته‌اند.

ساختارهای الکترونی و قدرت پیوندی اسید- باز در کمپلکسهای بر پروتون دار شده $BH_{n=2,4}X^+$ ($X = NH_3, PH_3, H_2S$) به خوبی اجزاء خنثی مطالعه و بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که درمونوکاتیونهای H_4BX^+ الکترون‌دهندگی از اتم دهنده X به BH_3 در مقایسه با کمپلکسهای مطالعه شده دیگر مهمتر و کاملتر است. بنابراین، قدرت پیوندی بین دهنده و پذیرنده در H_4BX^+ از بقیه بیشتر است. برای بدست آوردن این اطلاعات، گرادیانت میدان الکتریکی (EFG) در اطراف هسته چهارقطبی در هر کمپلکس محاسبه شده است. EFG اتم بر و هر هسته چهار قطبی با استفاده از برنامه Gaussian-98 و از روش MP2/631G** محاسبه شده است.