

تعیین مسیر غالب ابرتبادل الکترونی درون مولکول مغناطیسی tripyrnidinium bis[tetrachloroferrate(III)] chloride براساس تحلیل چگالی حالت‌های الکترونی (DOS)

محمدباقر فتحی*، نیلوفر کمال‌خانی

گروه ماده چگال، دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران

دریافت: 1396/03/29 ویرایش نهایی: 1397/01/18 پذیرش: 1397/02/03

چکیده

در تراز مولکولی، تعیین جفت‌شدگی مغناطیسی و نحوه انتقال بار در درون مولکول‌های مغناطیسی شرط کنترل‌پذیری آن‌ها برای طراحی ابزار است. در مقاله حاضر، مسیرهای غالب انتقال بار را در درون مولکول مغناطیسی $[py.H]_3[FeCl_4]_2Cl$ با استفاده از چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) بررسی می‌کنیم. در این روش، مولکول را متشکل از مسیرهای کاملاً مجزا در نظر می‌گیریم، که مستقل از اجزاء دیگر آن است و اجزاء دیگر در مؤثرترین وضعیت، پتانسیل اختلالی به آن وارد می‌کند. هر مسیر به صورت جداگانه شبیه‌سازی می‌شود و میزان انطباق گذارهای مشهود در چرخش فارادی در مولکول که قبلاً اندازه‌گیری شده بود با چگالی حالت‌های الکترونی هر مسیر تطبیق داده می‌شود. با استفاده از مطالعه میزان انطباق انرژی‌های گذار در شبیه‌سازی مولکول با گذارهای غالب اندازه‌گیری شده در چرخش فارادی، برهم‌کنش مغناطیسی توصیف می‌شود و مسیر محتمل ابرتبادل الکترونی مشخص می‌شود. نتایج کار، پیش‌بینی‌های انجام‌شده در کارهای قبلی را تصدیق می‌کند.

کلیدواژگان: جفت‌شدگی مغناطیسی، مولکول مغناطیسی، مسیر ابرتبادل الکترونی، اربیتال مولکولی

مقدمه

نانومتری، که ویژگی عمده این مولکول‌هاست، به ما کمک می‌کند تا ابزارهای کنترل‌پذیر مغناطیسی بسازیم و ویژگی‌های آن‌ها را در مقیاس نانو مهار کنیم. از طرفی، اغلب این مولکول‌ها آلی‌پایه‌اند و از خواص گوناگون مغناطیسی، سه خاصیت مختص مولکول‌های مغناطیسی آلی‌پایه است: 1. مغناطش نورالفا در دمای اتاق، 2. مناسب بودن برای ساخت نیم‌رساناهای آلی مغناطیسی اسپین-قطبیده، 3. بروز نظم مغناطیسی فراکتالی [2].

برخی مولکول‌ها گشتاور مغناطیسی غیرصفر دارند، که یا به‌طور دائمی در آن وجود دارد یا بر اثر یک محرک خارجی ایجاد می‌شود، به این مولکول‌ها «مولکول‌های مغناطیسی» می‌گویند [1]. ابزارهای ساخته از این مولکول‌ها، علاوه بر آنکه تمام خواص مغناطیسی آهنرباهای ساخته شده از فلزات واسطه و عناصر نادر خاکی را دارد، واجد ویژگی‌های منحصربه‌فردی است، که در دیگر آهنرباهای رایج وجود ندارد. مثلاً، وجود خاصیت مغناطیسی در ابعاد

* نویسنده مسئول: fathi@khu.ac.ir

رفتارهای جالب متنوع در مولکول‌های مغناطیسی زیاد است و برخی از این رفتارها در آهن‌رباهای حجیم تجاری دیده نمی‌شود: نظم مغناطیسی در ابعاد کم، آثار کوآتومی مولکول منفرد، سویچ‌زنی مغناطیسی مولکول بر اثر عامل خارجی از قبیل نور، گرما، فشار و جز این‌ها. اثر دیگری مشابه مغناطش نورالقا، مشترک با آهن‌رباهای حجیم، در این مولکول‌ها ایجاد می‌شود، که به «چرخش فارادی» معروف است.

خاصیت مغناطیسی در آهن‌رباهای تجاری (آهن، کبالت، مس، اکسید فلزی عناصر واسطه یا قلیایی) از جفت‌ناشدن اسپین‌های عنصر مغناطیسی به وجود می‌آید، که معمولاً در اربیتال‌های d یا f قرار دارند. اما، چه چیز یک مولکول را مغناطیسی می‌سازد؟ [3]. هنگامی که یک ماده مغناطیسی می‌شود سه شرط همزمان در سیستم برقرار است: 1. گشتاور مغناطیسی در ماده وجود دارد، 2. این‌ها با یکدیگر برهم‌کنش می‌کند، 3. طول همبستگی بینهایت می‌شود. اما، در سیستم‌های مولکول‌های مغناطیسی این شرط‌ها تغییر می‌کند و سازوکار ظاهر شدن مغناطش در یک مولکول مغناطیسی اساساً با آهن‌رباهای فلزی یا سرامیکی رایج متفاوت است. در آهن‌رباهای رایج، سازوکار مغناطیدگی یا از طریق تبادل است که در این سازوکار الکترون‌ها اربیتال‌های نوار رسانش را پر می‌کند، یا از طریق اربیتال است که در این سازوکار الکترون‌های جفت‌ناشده بر اساس پل‌زنی دیامغناطیس با یون اکسید میانی هم‌جهت می‌شوند.

در مولکول‌های مغناطیسی، مغناطش ماهیت مولکولی دارد. برای مثال، هنگامی که نور از مولکول عبور می‌کند، دو اثر مختلف در مقیاس مولکولی رخ می‌دهد. یکی از آن دو تغییر طول پیوند فلز-لیگاند است که در Mn_{12} دیده شده است [5]. دومی، تغییر توزیع الکترون‌ها بین ترازهای انرژی است که سبب می‌شود

تراکم اسپینی در ترازها و در نتیجه اسپین کل مولکول عوض شود، این رفتار در کمپلکس‌های فلزی و اخیراً در $[py.H]_3[FeCl_4]_2Cl$ دیده شده است [5,6]. در این مقاله، چرخش فارادی را در این مولکول مغناطیسی مطالعه می‌کنیم. این مولکول، که عضو گروه تتراهالوفریت (III) است و از نمک‌های زرد محسوب می‌شود، چرخش فارادی در دمای اتاق نشان می‌دهد. نام کامل این مولکول **tripyrindinium chloride** bis[tetrachloroferrate(III)] است، که بعد از این، آن را به اختصار TCF می‌نامیم.

نشان داده شده است که چرخش فارادی در TCF، ناشی از گذار الکترونی بین حالت‌های مختلف مولکولی است [6,7]. یون‌های مغناطیسی آهن در این مولکول در حدود 4 آنگستروم با یکدیگر فاصله دارد. الکترون‌های جفت‌ناشده در یون‌های آهن، $S = 5/2$ ، با یکدیگر برهم‌کنش اربتدالی می‌کند و مقدار جفت‌شدگی اربتدالی در این مولکول، با روش محاسباتی BS-DFT حدود $J \approx 0,137eV$ به دست آمده است، که مقدار نسبتاً بزرگی است [6]. تصور می‌شود که در بسیاری از مولکول‌های آلی پایه، مغناطش نورالقا از تقویت برهم‌کنش تبادلی ناشی می‌شود. در ناحیه مرئی تا مادون قرمز، مغناطش نورالقا بر اثر گذار انتقال بار بین فلز و لیگاند ایجاد می‌شود [2].

بزرگ‌ترین معضل در بررسی سازوکار برهم‌کنش مغناطیسی درون مولکول، توصیف نحوه انتقال بار بین مراکز مغناطیسی است. با تمام کارهای نظری که تاکنون برای درک اثر محیط واسط در جفت‌شدگی الکترونی مؤثر انجام شده است، هنوز پارامترهای کنترل‌کننده وابستگی به فاصله دقیقاً مشخص نیست. عمدتاً، اربتبادل بین مراکز دور از هم، درون یک مولکول، شامل دو نوع برهم‌کنش از طریق فضا (Through-space-) (TS) و از طریق پیوند (Through-bond-TB) است

حالت‌های الکترونی بخش‌های مؤثر مولکول در تونل‌زنی تغییر کند. در صورتی که گذارهای مؤثر و متناظر با انرژی‌های گذار را بتوانیم تعیین کنیم، انتقال بار را از جایگاهی به جایگاه دیگر، به‌خصوص در مولکول‌های چند هسته‌ای، به‌خوبی نشان می‌دهیم.

در کار حاضر، دو مسیر از میان مسیرهای گوناگون ممکن بین مراکز مغناطیسی انتخاب می‌شود. دو مسیر معرفی شده، همان‌هایی است که در مقاله [6] آمده است (در آن مرجع، مسیرها از روی مولکول کامل بهینه براساس تحلیل نقشه چگالی اسپینی پیش‌بینی شد). در مقاله حاضر، این دو بخش از مولکول را جداگانه بر می‌رسیم و هر یک را بدون بخش‌های دیگر مولکول در نظر می‌گیریم. این کار جایز است، زیرا در استفاده از اربیتال‌های مولکولی می‌توان نشان داد که روابط میان ساختارهای مولکولی با نحوه انتخاب اربیتال‌های و ترکیبات خطی آن‌ها رابطه کیفی دارد. به‌همین دلیل، می‌توانیم سیستم‌های بزرگ را به‌صورت جمع سیستم‌های کوچک‌تر بنویسیم [12]. این فرضیه، توجیه و نتیجه مهمی دارد: اگر برهم‌کنش غالب مغناطیسی در یک بخش معین انجام شود، بخش‌های دیگر نباید تأثیر چندانی در آن داشته باشد. در واقع، مسئله اصلی در این پژوهش همین است.

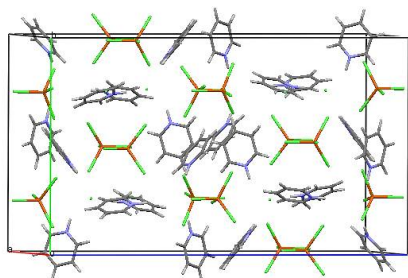
چرخش فارادی راهنمایی است برای ما، تا مؤثرترین مسیر جفت‌شدگی مغناطیسی را در درون مولکول از میان مسیرهای ممکن بیابیم. با حذف سهم بخش‌های دیگر مولکول از یک مسیر معین، آن مسیر را به مثابه یک مولکول منفرد و مؤثر در برهم‌کنش‌های مغناطیسی فرض می‌کنیم. خواهیم دید که یک حلقه پریدینیم و کلر میانی ابر الکترونی چشمگیری در حین انتقال بار در گذار الکترونی می‌یابند. با برازش سنجی میزان انطباق انرژی‌های متناظر با قله‌های چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) با گذارهای غالب در نمودار تجربی

[8]. جفت‌شدگی مستقیم TS بین جایگاه‌ها در فواصل کمتر از 10\AA عمل می‌کند، که TCF چنین شرایطی را دارد. به‌همین دلیل، برهم‌کنش بین یون‌های مغناطیسی را در این مولکول نمی‌توان تنها به جمله ابرتبادل تقلیل داد و باید این نوع برهم‌کنش را بررسی کرد (دلیل بزرگ بودن ضریب جفت‌شدگی مغناطیسی در این مولکول شاید همین باشد). برهم‌کنش TB نیز جز تحت شرایط بسیار پرنرژی، تنهایی قادر نیست رفتار جفت‌شدگی ابرتبادل را توضیح دهد [9]. حضور همزمان برهم‌کنش‌های TB و TS در مولکول‌های پیچیده مسئله را دشوارتر نیز می‌کند، زیرا نمی‌توان به‌سادگی، مگر با پیشنهاد هامیلتونی‌های تک‌نظامه بسیار خاص، سهم برهم‌کنش‌های گوناگون را از هم جدا کرد.

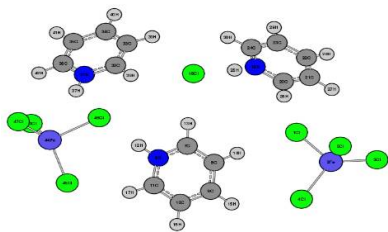
به‌دلیل این دشواری‌های روشی، مدل‌های محاسباتی و شبیه‌سازی مسیر با احتساب کیفی سهم مسیرهای غالب تونل‌زنی و ابرتبادل رایج‌تر شده است. روش‌های شبیه‌سازی، سادگی مفهومی خوبی نیز دارد. از طرفی، نرم‌افزارهای فعلی برای انجام محاسبات ابتدایه ساکن قادرند با دقت کافی، اگر به‌خوبی تحلیل شود، تونل‌زنی و انتقال بار را بین جایگاه‌های مغناطیسی توصیف کند. این روش‌ها می‌توانند مدارکی را برای توجیه وجود ابرتبادل و مسیرهای محتمل و پذیرفتنی برای انتقال الکترونی بین جایگاه‌ها فراهم کند و محتمل‌ترین مسیر را تعیین کند.

در کارهای پیشین، از روشی ترسیمی برای نشان دادن همپوشانی ابر الکترونی روی مراکز مغناطیسی استفاده شده بود. در آنجا، ملاک نقشه چگالی اسپینی بود و ضرایب مولیکن برای تعیین نوع مغناطش از قبیل پادفرو یا فرو محاسبه شد [6]. در مقاله حاضر، روش کار براساس تحلیل چگالی حالت‌های الکترونی بخش‌های مؤثر مولکول است. گذار الکترونی سبب می‌شود چگالی بار روی جایگاه‌ها جابه‌جا و در نتیجه چگالی

که شامل 370 اتم است. تمامی اعضای این گروه خاصیت پادفرومغناطیس کج‌شده دارد [10].



شکل 1. یاخته واحد مولکول مغناطیسی TCF؛ شکل از [10].
هر یاخته واحد این ماده شامل 8 مولکول با فرمول شیمیایی $[\text{py.H}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ است [10]. هنگامی که این ماده را در استونیتریل حل می‌کنیم، مولکول‌های آن از یکدیگر جدا می‌شود و در محلول پخش می‌شود. غالب‌ترین شکل مولکول در کاری دیگر مشخص شده است و در شکل 2 آمده است [7].



شکل 2. شکل مشخصه‌یابی شده TCF؛ شکل از [7].

این مولکول 3 حلقه پیریدینیم و دو مولکول FeCl_4 دارد، که دور تا دور یک اتم کلر مرکزی را گرفته‌اند.

چرخش فارادی در مولکول مغناطیسی



هنگامی که مولکول مغناطیسی TCF را تحت تابش نور در ناحیه مرئی قرار می‌دهیم، چرخش فارادی در دمای اتاق نشان می‌دهد [7]. برای مثال، تابش نور با طول موج بیشتر از 525nm چرخش راست‌گرد و کمتر از 525nm چرخش چپ‌گرد ایجاد می‌کند. نتیجه آنکه، ماده نظم مغناطیسی بر اثر تابش نور نشان می‌دهد و رفتار کلیدزنی شدید این ماده، آن را مستعد کاربرد در

فارادی، مسیرهای محتمل انتقال بار را میان دو یون آهن (III) تعیین می‌کنیم. با این روش، اطلاعاتی از مسیر برهم‌کنش الکترون‌ها برای جفت شدن مغناطیسی به‌دست می‌آوریم و نقش بخش‌های مختلف مولکول را در رفتار مغناطیسی آن به‌طور کیفی درک خواهیم کرد.

چرخش فارادی در مولکول مغناطیسی

$[\text{py.H}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ و گذارهای مؤثر

الکترونی در آن

مطالعه کمپلکس‌های فلزی چنددهسته‌ای با یون‌های فلزی جفت‌شده با تبادل، از قوانین حاکم بر طبیعت و قدرت برهم‌کنش‌های مغناطیسی بصیرتی به‌دست می‌دهد. در اینجا، اهمیت دارد اشاره کنیم که یکی از مزیت‌های مهم سیستم‌های مولکولی این است که می‌توان با دست‌کاری در آن‌ها طبیعت یون‌ها را تغییر داد تا در خواص مغناطیسی در مجموعه ترکیبات مشابه تأثیر بگذاریم. یکی از مولکول‌هایی که خواص مغناطش کنترل‌شونده دارد، همان مولکول مغناطیسی تحت بررسی پژوهش حاضر، TCF، است [7]، که کلر را در آن، می‌توانیم با هر عنصر دیگری از خانواده هالوژن‌ها تعویض کنیم. به‌همین دلیل، بررسی نظری سازوکارهای مغناطیسی درون‌مولکولی آن اهمیت دارد.

مولکول

مولکول مد نظر ما جزو نمک‌های زرد از گروه تتراهالوفریت (III) است. ظاهراً تمام اعضای این گروه خواص مغناطیسی مولکولی دارد (در بررسی از خواص مغناطیسی نمونه دیگری با جایگزینی بور در جای کلر مغناطش نورالفا دیده شده است و در جای دیگری گزارش خواهد شد). این ماده در حالت جامد در سیستم ارتورمبیک با گروه فضایی Pbc_a بلوری می‌شود. شکل 2 یاخته واحد این ماده را نشان می‌دهد

نتایج و بحث

برهم‌کنش ابرتبادل در این مولکول از طریق مسیره‌های گوناگون ممکن است و ما قصد داریم محتمل‌ترین و پذیرفتنی‌ترین مسیر را برای این برهم‌کنش بیابیم. تمام نتایج در تقریب نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از نرم‌افزار G09 به دست آمد و چگالی حالت‌های الکترونی مسیره‌های ممکن را با شبیه‌سازی به روش DFT به دست آوردیم.

تعیین گذارهای مؤثر در پدیده چرخش فارادی و

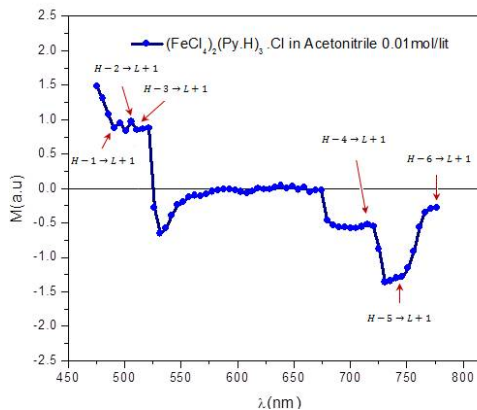
نقش L+1

از آنجا که، چرخش فارادی در هر طول موج بر اثر گذار الکترون بین ترازهای انرژی ایجاد می‌شود، انرژی‌های $E_i (i=1, \dots, 6)$ را معادل اختلاف انرژی بین ترازهای مولکولی می‌گیریم و هر نوع شبیه‌سازی باید با این اختلاف‌های انرژی سازگار باشد.

گذار الکترونی، از اربیتال‌های مولکولی پر به اربیتال‌های مولکولی خالی انجام می‌شود. اولین نتیجه و شاید یکی از مهمترین نتایجی که از این بررسی به دست آید آن است که نقش اربیتال مولکولی L+1 در رفتار مغناطیسی مولکول بسیار مهم است. اگر به دقت به شکل 3 بنگرید، خواهید دید که تمام گذارهای مؤثر از هوموهای مختلف به L+1 رخ می‌دهد. این انرژی‌ها در جدول 1 آورده شده است.

تأکید می‌کنیم که فقط این گذارهای منطبق با اختلاف انرژی‌ها مسبب چرخش فارادی نیستند، بلکه گذارهای دیگر نیز در چرخش فارادی سهم دارند، ولی این گذارها غالب‌ترین اثر را در چرخش فارادی می‌گذارند. می‌توانیم به طرز جالبی این شش انرژی را دسته‌بندی کنیم، به نحوی که سه تا از آنها در محدوده $\sim 2,5\text{eV}$ و سه تای دیگر در حول و حوش $\sim 1,7\text{eV}$ قرار گیرند. میان این دو ناحیه گذاری رخ نمی‌دهد،

کلیدهای مغناطیسی می‌کند. رفتار کلیدزنی مغناطیسی مولکول در شکل 3 آشکارا دیده می‌شود [11].



شکل 3 چرخش فارادی بر اثر تابش نور در مولکول مغناطیسی TCF؛ شکل از [11].

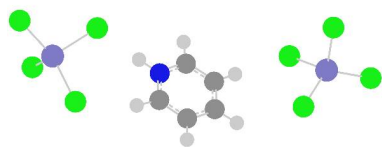
بیشتر این چرخش‌ها در دو محدوده طول موج‌های کوتاه نزدیک به ماوراء بنفش و در محدوده طول موج‌های بلندتر Near IR اتفاق می‌افتد. مطابق شکل 3، چرخش‌های بزرگ در بازه‌های 450–550nm و 660–780nm رخ می‌دهد. در این دو ناحیه، تقریباً دو مقدار ناهم‌نام یکی مثبت و دیگری منفی وجود دارد. در طول موج‌های قرمز در بازه 550–660nm چرخش فارادی رخ نمی‌دهد.

در نمودار چرخش فارادی که در شکل 3 مشخص شد، زاویه چرخش قطبش نور دیده می‌شود. در این منحنی، 6 چرخش غالب بر اثر تابش نور، در طول موج‌های $\lambda_1 = 492\text{nm}$ ، $\lambda_2 = 508\text{nm}$ ، $\lambda_3 = 520\text{nm}$ ، $\lambda_4 = 718\text{nm}$ ، $\lambda_5 = 740\text{nm}$ ، $\lambda_6 = 775\text{nm}$ رخ می‌دهد. انرژی معادل هریک و گذارهای الکترونی بین اربیتال‌های مولکولی مربوط در جدول 1 آمده است.

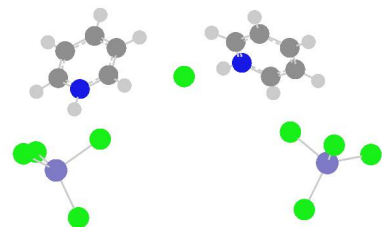
جدول 1. گذارهای مؤثر در چرخش فارادی و اربیتال‌های مولکولی متناظر؛ تمام گذارها از HOMO به L+1 رخ می‌دهد.

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6
λ_i (nm)	492	508	520	718	740	775
E_i (eV)	2,53	2,48	2,39	1,73	1,68	1,60

شکل 4 آمده است. در مسئله‌ای که ما بدان مشغولیم، انتقال بار سبب چرخش قطبش نور تأیید می‌شود و گرنه این مسیرها در هر مسئله‌ای که رفتار برهم‌کنشی یا همبستگی الکترونی در آن پدید می‌آید، ایفای نقش می‌کنند. تفاوت تنها در این است که، سنجش ارزش هر مسیر در پدیده مدنظر باید براساس شواهدی انجام شود، که در مسئله ما همان منحنی چرخش فارادی است.



مسیر شماره 1



مسیر شماره 2

شکل 4. دو مسیر ممکن برای انتقال بار درون مولکول TCF. مسیر شماره 1 دو هسته آهنی را از طریق یک حلقه پریدینیم واقع در میان دو $FeCl_4$ به یکدیگر وصل می‌کند؛ مسیر شماره 2 مسیر طولانی‌تری است و دو هسته آهنی را از طریق دو حلقه پریدینیم و کلر میانی به یکدیگر وصل می‌کند. این دو مسیر، با پیوندهای هیدروژنی میان اتم‌های کلر و هیدروژن‌های حلقه‌های پریدینیم ایجاد می‌شود. اگر برهم‌کنش مغناطیسی از طریق هر یک از این مسیرها رخ دهد، از نوع پیوندی (TB) است.

قبلاً گفتیم جفت‌شدگی فضایی مستقیم (TS) بین جایگاه‌های دور از هم، یعنی با فواصل بیش از 10\AA ، سهم چندانی در برهم‌کنش مغناطیسی ندارد، ولی صفر

همانگونه که در طیف فارادی چرخشی رخ نداده است (شکل 3). این ویژگی راهنمایی در تعیین بخش مسئول مولکول در چرخش است.

گذارهای اسپینی ناشی از انتقال بار

انتقال بار میان فلز و لیگاند، نوعی انتقال بار در کمپلکس فلزی است که به آن کمپلکس انتقال بار می‌گویند. یک کمپلکس انتقال بار متشکل از یک یون الکترون‌دهنده و یک یون الکترون‌پذیرنده است. هنگامی که کمپلکس تابش را جذب می‌کند، یک الکترون از دهنده به اربیتالی منتقل می‌شود که بیشتر مربوط به پذیرنده است. برهم‌کنش غالب میان گشتاورهای مغناطیسی جایگزیده در حالت جمعی این مولکول مغناطیسی جفت‌شدگی تبادلی است، که ناشی از اصل طرد است، یعنی به این دلیل ایجاد می‌شود که بارهای دارای اسپین یکسان بیشترین فاصله را از یکدیگر می‌گیرند تا انرژی الکتروستاتیک ماده کمینه شود. دیگر برهم‌کنش‌ها مانند تبادل سیار یا برهم‌کنش RKKY درون یک کمپلکس فلزی، محتمل نیست.

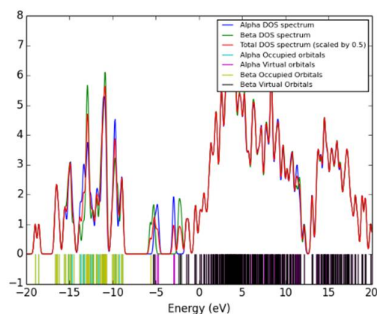
اکنون دیگر می‌دانیم که جداسازی بر اثر میدان لیگاند نه تنها به محیط کوردینانس وابسته است، بلکه بار یون فلز واسطه نیز در آن نقش دارد. گذار علاوه بر انتقال بار از فلز به لیگاند، با انتقال الکترون از فلز به فلز نیز ایجاد می‌شود. آنچه سبب ایجاد چرخش فارادی درون مولکول مغناطیسی می‌شود، گذار پارامغناطیس است. هر تراز مولکولی پایه بر اثر محرک خارجی به دو تراز می‌شکند و الکترون‌ها بدون تغییر اسپین به ترازهای بالاتر گذار می‌کنند.

مسیرهای ممکن انتقال بار درون مولکول

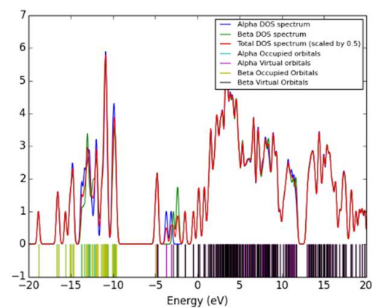


در مولکول شکل 2 دو مسیر ممکن برای انتقال بار میان هسته‌های آهنی تشخیص داده می‌شود. این دو مسیر در

استفاده از چگالی حالت‌های الکترونی بررسی کرده تا ببینیم کدام یک از این دو مسیر به نتایج تجربی چرخش فارادی نزدیک‌تر است. بنابراین، انرژی ترازها و چگالی حالت‌های الکترونی را محاسبه کردیم. چگالی حالت‌های الکترونی برای هر دو مسیر در شکل 5 آمده است.



چگالی حالت‌های الکترونی مسیر شماره 1



چگالی حالت‌های الکترونی مسیر شماره 2

شکل 5. چگالی حالت‌ها در مسیرهای محتمل درون مولکول TCF، به شرط آنکه هریک از این مسیرها مستقل عمل کند.

بررسی چگالی حالت‌ها و جستجوی اختلاف انرژی‌ها در میان چگالی حالت‌های الکترونی نشانه مهمی را آشکار می‌کند. در شکل چگالی حالت‌ها دو مسیر 1 و 2، با تمام شباهت‌ها، یک تفاوت بسیار مهم دیده می‌شود: در مسیر 2 بنا بر قله‌های چگالی حالت‌ها انرژی‌های گوناگونی مجاز است، اما در مسیر 1، دو نوع انرژی غالب است. اگر به دقت به شکل DOS از مسیر 1 نگاه کنید، خواهید دید که دو قله مربوط به گذار به ترتیب از قله سبز (حدود 1.7eV) و از قله آبی

نیست. در مولکول تحت بررسی ما، فاصله دو یون آهنی به اندازه‌ای نیست که جفت‌شدگی TS را بتوان کاملاً نادیده گرفت. با این همه، می‌توان حدس زد که سهم حلقه‌های پریدینیم در جفت‌شدگی مغناطیسی به دلیل وجود پیوندهای π در آن‌ها، غالب باشد. به همین دلیل، ما مسیر برهم‌کنش مغناطیسی را از طریق حلقه‌های پریدینیم فرض می‌کنیم.

برای تعیین امکان انتقال بار در این مسیرها در فرآیند چرخش فارادی، هر دو مسیر را شبیه‌سازی و انرژی‌های ترازهای اربیتال‌های مولکولی آن‌ها را به دست می‌آوریم. راهنمای ما در تحلیل مسیر، اختلاف انرژی میان ترازهای مولکولی و انطباق آن با انرژی‌های متناظر با چرخش فارادی در نمودار تجربی منحنی مغناطش (شکل 3) است.

برازش‌سنجی مسیرهای گوناگون محتمل انتقال بار براساس انرژی‌های E_f

کاری که باید انجام دهیم بررسی میزان انطباق اختلاف ترازهای انرژی اربیتال‌های مولکولی در هریک از مسیرها با انرژی‌های گذار E_f است. از آنجا که، این دو مسیر را از دل مولکول کامل (شکل 2) بیرون کشیدیم، هریک به تنهایی یک مولکول تشکیل نمی‌دهد. بنابراین، مجاز نیستیم آن‌ها را تک‌تک بهینه کنیم. در واقع، از شکل بهینه‌شده مولکول کامل استفاده کردیم و این بخش‌ها را از آن جدا کردیم. از طرفی، در برازش‌سنجی انرژی‌ها، باید به دنبال اربیتال‌هایی بگردیم که ماهیت خود را تا حدی حفظ کرده‌اند و لذا ملاک و راهنمای ما در این عمل، همان اربیتال پر نشده $L+1$ و اربیتال‌های پر شده $H-1$ و ... و $H-6$ است.

از آنجا که اربیتال‌های مولکولی به یکدیگر بسیار نزدیک است و نیز به دلیل پهن‌شدگی اربیتال‌ها ناشی از آثار نقص، نتیجه برازش‌سنجی با اربیتال‌های دیگر را با

است که نوع برهم‌کنش مغناطیسی بین دو یون آهن چیست. در مولکول تحت بررسی ما، فاصله‌های دو یون آهنی کمتر از 10\AA است و لذا جفت‌شدگی TS را نمی‌توان کاملاً نادیده گرفت. بنابراین، برهم‌کنش‌های جهت‌دار مغناطیسی، از قبیل TS و TB، در مولکول و سهم و اندازه هریک محل پژوهش‌های جدی است.

گفتیم تمام گذارهای الکترونی میان ترازهای انرژی در چرخش فارادی سهم دارند. در کار دیگری، سهم این گذارها در چرخش فارادی محاسبه شده است و گزارش خواهد شد [15]. همچنین، اربیتال‌های مولکولی مؤثر و نوع انتقال بار براساس شاخص کمی وجه برانگیختگی (quantitative indicator of electron excitation mode)، Δr ، تعیین شده است که در جای دیگری گزارش خواهد شد [16].

محققان بسیاری در زمینه مولکول‌های مغناطیسی مشغول شده‌اند، به‌نحوی که این گروه از مواد کم‌کم به کانون موضوعات پژوهشی تبدیل می‌شود. با این همه، کاربردهای این مواد هنوز در حیطه آزمایشگاه باقی مانده است. یکی از مهمترین دلایل آن ضرورت دمای بسیار پایین برای ساخت و به‌خصوص کاربرد این ابزار است. با تمام این نقص‌ها، ویژگی‌های منحصر به فرد این مولکول‌ها سبب شده است که کاربردهایی دست‌کم در سطح تحقیقاتی پیدا کنند [14].

مرجع‌ها

[1] P. Gutlich, G. Yann, T. Woike, Photoswitchable co-ordination compounds, *Coordination Chemistry Reviews* **219** (2001) 839-879.

[2] A.J. Epstein, Organic-Based Magnets: Opportunities in Photoinduced Magnetism, Spintronics, Fractal Magnetism, and Beyond, *MRS Bulletin* (2003).

(حدود $2/4eV$) به LUMO وجود دارد. این دو گذار به نتایج تجربی بسیار نزدیک است و ردپایی از بخشی از مولکول نشان می‌دهد، که مسئول پدیده جفت‌شدگی مغناطیسی درون‌مولکولی است.

به همین دلیل، با احتمال بسیار زیاد می‌توان گفت پدیده انتقال بار در حین چرخش فارادی و اثرات مغناطیسی در این پدیده از مسیر شماره 1 در درون مولکول اتفاق می‌افتد.

جمع‌بندی

در پدیده‌های مغناطیسی درون‌مولکولی در مولکول‌های مغناطیسی، یکی از مهمترین معضلات توانایی اعمال کنترل بر طبیعت برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی، از جمله نوع برهم‌کنش‌های مغناطیسی بر اثر انتقال بار الکترونی و ابرتبادل الکترونی است. سؤال اصلی ما در این تحقیق، آن بود که کدام قسمت از مولکول مغناطیسی $[\text{py.H}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$ مسئول پدیده مغناطش مولکول بر اثر نوردهی است. با برازش‌سنجی انرژی‌های E_i با قله‌های چگالی حالت‌های الکترونی، یعنی با بررسی بیشترین انطباق گذارهای الکترونی با چرخش فارادی، مؤثرترین بخش مسئول رفتار مغناطیسی مولکول را مشخص کردیم. این بخش، همان مسیر شماره 1 است که در شکل 5 نشان داده شد. نتایج تحلیل کنونی ما، با نتایج مقاله [6] همخوانی دارد.

یکی دیگر از مهمترین نتایجی که در تحلیل‌های ما به‌حاصل آمد، آن بود که تمامی الکترون‌ها در گذارهای الکترونی مؤثر از اربیتال‌های مولکولی پر، به اربیتال مولکولی $L+1$ می‌روند. در نتیجه، هرگونه طراحی ابزار با مولکول‌های مغناطیسی باید بر اساس این تراز صورت گیرد.

مسائل باز در این زمینه بسیار زیاد است. یکی از این مسائل که مستقیماً به تحقیق حاضر مربوط است، این

- [10] R. Shaviv, C.B. Lowe, J.A. Zora, C.B. Aakeroy, P.B. Hitchcock, K.R. Seddon, R.L. Carlin, Magnetochemistry of the tetrahaloferrate(III) ions 6. Crystal structure and magnetic ordering in $[(\text{pyH})_3\text{Cl}][\text{FeCl}_4]_2$, *Inorganica Chimica Acta* **198-200** (1992) 613-621.
- [11] N. Panahi, F. Baniasadib, M.B. Fathi, Quantum Mechanical Evaluation of Faraday rotation in, *7th International Conference on Physical Chemistry*, Khajeh Nassir Toosi University, Tehran, Iran (2013).
- [12] M.J.S. Dewar, A Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. I. General Principles, *Reilly Lecturer*, March-April, (1951).
- [13] م.ب. فتحي، بلورشناسی، نشر کتاب دانشگاهی، تهران، (1394).
- [14] B. Sieklucka, D. Pinkowicz Eds., *Molecular magnetic materials, concepts and applications*, Wiley-VCH Verlag (2017).
- [15] M.B. Fathi, F. Baniasadi, N. Panahi, M.M. Tehranchi, Spectral Faraday rotation in tripyridinium bis[tetrachloroferrate(III)] chloride molecular magnet at room temperature due to electronic transition (submitted).
- [16] M.B. Fathi, N. Kamalkhani, The dominant pathway of magnetic superexchange inside the magnetic molecule $[\text{py.H}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$: A study of DOS and MOs (submitted).
- [3] J.S. Miller, Organic- and molecule-based magnets, *Materials Today* **17** 5 (2014) 224-235.
- [4] T. Lis, Preparation, structure and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate, *Acta Crystallographica B* **36** (1980) 2042-2046.
- [5] D.A. Pejakovic, J.L. Manson, J.S. Miller, A.J. Epstein, Photoinduced Magnetism, Dynamics, and Cluster Glass Behaviour of a Molecule-Based Magnet, *Physical Review Letters* **85** 9 (2000) 1994-1997.
- [6] F. Baniasadi, M.M. Tehranchi, M.B. Fathi, N. Safari, V. Amani, Intra-molecular magnetic exchange interaction in tripyridinium bis[tetrachloroferrate(III)] chloride molecular magnet, A Broken Symmetry-DFT study, *PCCP* **17** 29 (2015) 50.
- [7] F. Baniasadi, M.M. Tehranchi, M.B. Fathi, S.M. Hamidi, N. Safari, V. Amani, Room temperature photoinduced magnetism in $[\text{py.H}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$, *JMCP* **168** (2015) 35-41.
- [8] J.M. Lopez-Castillo, J.P. Jay-Gerin, Superexchange Coupling and Electron Transfer in Large Molecules: Through-Space and Through-Bond Interactions, *Journal of Physical Chemistry* **100** (1996) 14289-14297.
- [9] C.A. Naleway, L.A. Curtiss, J.R. Miller, Superexchange-Pathway Model for Long-Distance Electronic Couplings, *Journal of Physical Chemistry* **95** (1991) 8434-8431.

Intra-molecular magnetic coupling pathways in the magnetic molecule tripyridinium bis[tetrachloroferrate(III)] chloride via analysis of density of states (DOS)

Mohammad Bagher Fathi*, Niloofar Kamalkhani

Department of Condensed Matter, Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran, Iran

Received: 19.06.2017 Final revised: 07.04.2018 Accepted: 23.04.2018

Abstract

The electronic charge transfer between the magnetic sites is essential to know about controllability of the magnetic molecules. Through an analytical study of the density of states (DOS) of the different parts of magnetic molecules $[\text{py.H}]_3[\text{FeCl}_4]_2\text{Cl}$, the electronic transitions corresponding to the induced magnetization curve under the irradiation of light (Faraday rotation), we illustrate the plausible intra-molecular superexchange pathways inside the molecule. A qualitative justification of large superexchange observed previously in the molecule is addressed by employing a method for deciding the plausible pathway for magnetic coupling between magnetic centers. Results of the present work justify the previous theoretical predictions made in previous works making use of different graphical methods.

Keywords: Magnetic Coupling, Magnetic Molecule, Electronic Superexchange Pathway, Molecular Orbital

* Corresponding Author: fathi@khu.ac.ir