بیست و یکمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و هفتمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۲۳ تا ۲۵ دی ماه ۱۳۹۳، دانشگاه شهید بهشتی

# مطالعه‌ی طیف جذب در محلول مولکول مغناطیسی $(FeCl_4)_2(Py.H)_3Cl$ به روش ابتدا به ساکن

فرزانه بنی‌اسدی [۱]، محمد باقر فتحی [۲]، سیده مهری حمیدی سنگدهی [۳]، محمد مهدی طهرانچی [۱و۳]

[۱]تهران،ولنجک، دانشگاه شهید، بهشتی گروه فیزیک

[۲] کرج، دانشگاه خوارزمی، گروه فیزیک

[۳]پژوهشکده لیزردانشگاه شهید بهشتی،ولنجک،تهران

**چکیده – مطالعه‌ی خواص اپتیکی ترکیباتی که از نقطه نظر فیزیکی چندین کاربرد دارند به دلیل نقش موثر آن‌ها د ر طراحی و ساخت ادوات نوری اعم از سوییچ‌ها، سنسورها و حافظه‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این گزارش محلول ترکیب $(FeCl_4)_2(Py.H)_3Cl$ در حلال استونیتریل را انتخاب کردیم و به مطالعه‌ی طیف جذب نمونه در فاز محلول با استفاده از نظریه‌ی تابعی چگالی پرداختیم. محاسبات جذب را درطول موج‌های نزدیک به ۵۲۰ نانومتر و ۷۳۰ نانومتر نشان می‌دهد. این نتیجه مغناطش نور القای گزارش شده در محلول را در دمای اتاق و در طول موج ۵۲۰ نانومتر توجیه می‌کند.**

کلید واژه- ضریب جذب، مگنت مولکولی، مغناطش نورالقا، نظریه‌ی تابعی چگالی.

# Ab-initio Study of spectral absorption in $(FeCl_4)_2(Py.H)_3Cl$ solution

Farzaneh Baniasadi[۱], Mohamad Bagher Fathi, Mehri Hamidi Sangdehi[۲], Mohamad Mehdi Tehranchi[۱]

[۱] Department of Physics, Shahid Beheshti University, Tehran

[۲] Department of Physics, Kharazmi University, Karaj

[۳] Department of laser, Shahid Beheshti University

Abstract- Study of optical properties in compounds with multifunctional properties is crucial due to their potential application in fabrication of optical devices as switches, sensors and memories. In this work we have chosen solution of $(FeCl_4)_2(Py.H)_3Cl$ component in Acetonitrile and investigated the spectral absorption by density functional theory. The calculations demonstrate absorption in wavelength around 520 nm and 730 nm. This result well justifies photo induced magnetism which is reported in solution at 520 nm and room temperature.

Keywords: Density functional theory, Molecular magnet, Photo induced magnetism, Absorption coefficient.

[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30 ]



این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

## ۱- مقدمه

علم مغناطیس مولکولی[۱] یک زمینه‌ی تحقیقاتی جدید میان‌رشته‌ای در شاخه‌های فیزیک، شیمی و علم مواد است. این علم هدف خود را ساخت و مطالعه‌ی موادی قرار داده که در مقیاس مولکولی خواص مغناطیسی قابل‌توجهی از خود نشان می‌دهند [۱]. ترکیبات این گروه بر خلاف مغناطیس‌های مرسوم، مولکول‌های بزرگ و پیچیده‌ای هستند که از مولکول‌های مجزای مواد آلی و یا ترکیبی شامل رادیکال‌های آلی و یون های فلزی مانند کروم، مس، آهن و منگنز تشکیل شده‌اند. غالبا از این واحدهای مولکولی تحت عنوان بلوک‌های ساختمانی[۲] یاد می‌شود که برهم‌کنش‌های جمعی آن‌ها خواص ماکروسکوپیکی ویژه‌ای در ساختار بلوره‌ای رغم می‌زند [۲]. این مواد قابلیت حل‌شدگی بالایی در اکثر حلال‌ها به‌ویژه حلال‌های آلی، زیست‌سازگاری و سازگاری با پلیمرها در ترکیب را از خود نشان داده و خواص فیزیکی قابل توجهی بر پایه‌ی دوپایایی مکانیکی، مغناطیسی و اپتیکی نیر از خود نشان می‌دهند که کاربرد آن‌ها را در صنایع رنگ، الکترونیک به ویژه الکترونیک مولکولی اجتناب ناپذیر کرده است [۳]. از جمله مواد گزارش شده که دوپایایی مغناطیسی وابسته به نور در دمای اتاق دارد؛ ترکیب هالوژن‌دار آهن سه ظرفیتی $(FeCl_4)_2(PyH)_3Cl$ است [۴]. این مولکول در فاز مایع (حلال استونیتریل) در دمای اتاق پارامغناطیس بوده و با تابش نور لیزر سبز و قرمز به ترتیب فرومغناطیس و پارامغناطیس می‌شود [۵]. در این گزارش ما با بهره‌مندی از تئوری طیف جذب و گذار الکترون به واسطه‌ی آن سعی بر توصیف خواص نوری- مغناطیسی در محلول داریم .

## ۲- بیان تئوری مسئله

### ۲-۱- توصیف نیمه کلاسیک طیف جذب

محاسبه‌ی طیف جذب به صورت تابعی از فرکانس پرتوی فرودی $\omega$ با استفاده از فرمول

$$\alpha_{abs}(\omega)=\frac{2\omega}{n(\omega)C}\varepsilon''(\omega), \qquad (۱)$$

امکان‌پذیر است. که در آن $C$، $n(\omega)$ و $\varepsilon''(\omega)$ به ترتیب سرعت نور، جمله‌ی حقیقی ضریب شکست مختلط $\tilde{n}(\omega)=n(\omega)+i\kappa(\omega)$ و قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک $\varepsilon(\omega)=\varepsilon'(\omega)+i\varepsilon''(\omega)$ است. با توجه به رابطه‌ی میان $\varepsilon(\omega)$ و پذیرفتاری نوری $\chi(\omega)$، می‌توان مؤلفه‌ی حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک را محاسبه کرد.

$$\begin{aligned}\varepsilon(\omega)&=1+4\pi\chi(\omega), \qquad (۲)\\ &=1+4\pi(\chi'(\omega)+i\chi''(\omega)),\\ &\rightarrow\begin{cases}\varepsilon'(\omega)=1+4\pi\chi'(\omega)\\ \varepsilon''(\omega)=4\pi\chi''(\omega)\end{cases}.\end{aligned}$$

برای اتم‌ها در یک میدان نوری کلاسیک AC، با در نظر گرفتن نظریه‌ی اختلال وابسته به زمان و تصویر برهم‌کنش، یک معادله‌ی نیمه‌کلاسیک برای پذیرفتاری نوری بدست می‌آید.

(۳)

$$\chi(\omega)=\frac{n_0}{2m_0}\sum_{n,l}\frac{f_{nl}}{\omega_{nl}}\left(\frac{1}{\omega+\omega_{nl}+i\gamma}-\frac{1}{\omega-\omega_{nl}+i\gamma}\right),$$

$$\chi'(\omega)=\frac{n_0}{2m_0}\sum_{n,l}\frac{f_{nl}}{\omega_{nl}}\left(\frac{(\omega+\omega_{nl})^2}{(\omega+\omega_{nl})^2+\gamma^2}-\frac{(\omega+\omega_{nl})^2}{(\omega-\omega_{nl})^2+\gamma^2}\right),$$

$$\chi''(\omega)=-\frac{n_0}{2m_0}\gamma\sum_{n,l}\frac{f_{nl}}{\omega_{nl}}\left(\frac{1}{(\omega+\omega_{nl})^2+\gamma^2}-\frac{1}{(\omega-\omega_{nl})^2+\gamma^2}\right).$$

در فرمول(۳)، $\gamma$ پهنای خط، $n_0$ تعداد اتم‌ها، $m_0$ جرم الکترون، $\hbar\omega_{nl}$ انرژی گذار بین حالت‌های پایه و برانگیخته و $f_{nl}$ قدرت نوسانی است که برای نور قطبیده‌ی خطی در راستای $x$ از معادله‌ی ۴ تبعیت می‌کند.

$$f_{nl}=\frac{2m_0}{\hbar}\left|p_{nl}^x\right|^2, \qquad (۴)$$
$$p_{nl}^x=\langle n|ex|l\rangle=\int\psi_n{}^*ex\psi_l dr.$$

کمیت دیگر $n(\omega)$ است که از معادله‌ی(۵) تخمین‌زده شود[۶].

$$n(\omega)=\sqrt{\frac{1}{2}(\varepsilon'(\omega)+\sqrt{\varepsilon'(\omega)^2+\varepsilon''(\omega)^2})}. \qquad (۵)$$

با توجه به روابط ۱ تا ۵۴، برای محاسبه‌ی $\alpha_{abs}(\omega)$ در محدوده‌ی ۴۵۰-۸۰۰ نانومتر (نور مرئی) لازم است که توابع موج مولکولی برای اوربیتال‌های مؤثر در گذار به دست آید. سپس با به‌کارگیری فرمول (۴) قدرت نوسانی و با استفاده از رابطه‌ی ۳ پذیرفتاری نوری و در نتیجه‌ی آن تابع دی‌الکتریک و ضریب شکست ماده محاسبه می‌شود. در آخر با جای‌گذاری مقادیر بدست آمده در معادله‌ی ۱ طیف جذب ماده حاصل می‌شود.

[۱] Molecular magnetism
[۲] Building block



[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30 ]

## ۲-۲- محاسبه‌ی توابع موج

محاسبه‌ی ویژه توابع الکترونی با استفاده از تقریب‌های گوناگونی از جمله نظریه باند ظرفیت یا ترکیب خطی از اوربیتال‌های اتمی امکان‌پذیر است. رویکرد نرم‌افزار گوسین ۰۳ در حل مسائل روش (LCAO) با توابع پایه گوسی است. جایگزینی این توابع به جای توابع مرسوم اسلیتری[۳] سبب بهبود سرعت، دقت محاسبات و توصیف توابع موج اتمی و مولکولی شده است [۷]. هر تابع اوربیتال مولکولی به صورت ترکیبی از توابع موج اتمی به شکل زیر

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^{n} c_{\mu i}\phi_\mu, \qquad (۶)$$

نمایش داده می‌شود، که در آن $\phi_i$، $i-$امین اوربیتال مولکولی، $c_{\mu i}$ ضرایب بسط مولکولی و $\phi_\mu$، $\mu-$امین اوربیتال اتمی که به صورت ترکیب خطی از توابع پایه‌ی گوسی $g_i$ (رابطه‌ی ۷) نوشته می‌شود.

$$\phi_\mu = \sum_{i=1}^{P} d_{\mu i} g_i(\alpha, x, y, z), \qquad (۷)$$

توابع $g_i$ با نمای اوربیتالی $\alpha$ که برای هر نوع پایه تغییر می‌کند همراه با یک ثابت بهنجارش $N$ شناخته می‌شود. این تابع برای یک اوربیتال در مکان ثابت $r_A$ به صورت

$$g_i(\alpha, a, b, c, r) = N(x-x_A)^a (y-y_A)^b \times (z-z_A)^c \exp-\alpha(r-r_A)^2. \qquad (۸)$$

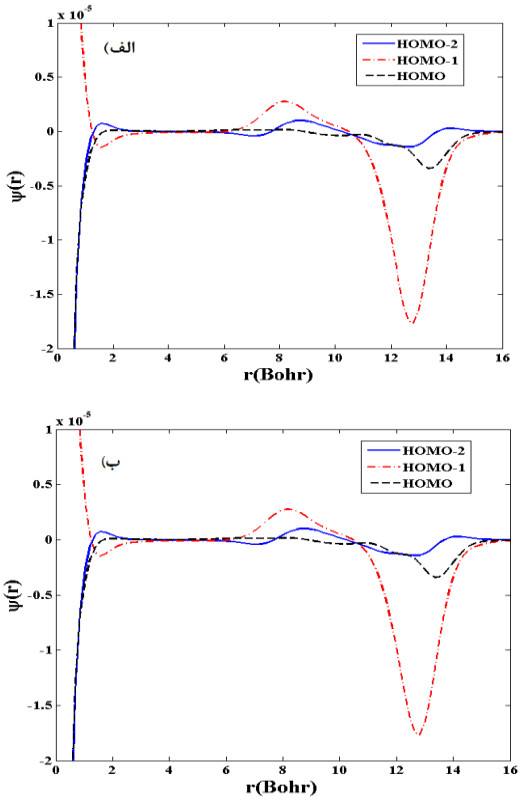
تعریف می‌شود. در این رابطه، $a, b, c$ اعداد کوانتومی نیستند بلکه نماهای انتگرالی هستند که از رابطه جمع زیر پیروی می‌کنند.

$$L = a+b+c \qquad (۹)$$

$L$ اندازه حرکت زاویه‌ای است که برای اوربیتال‌های $f, d, p, s$ به ترتیب مقادیر ۰، ۱، ۲، ۳ را می‌پذیرد [۷].

## ۳- نتیجه‌گیری

ویژه مقادیر انرژی و ویژه توابع مرتبط با آن‌ها در مولکول $(FeCl_4)_2(PyH)_3Cl$ با ساختار ارائه شده در مرجع۳ به کمک نرم‌افزار گوسین ۰۳ در تقریب نظریه‌ی تابعی چگالی با پتانسیل تبادل - همبستگی B3LYP، بردار پایه 6-311G** و اثر حلال استونیتریل به روش IEFPCM بدست آمد. با آنالیز خروجی گوسین و به دست آوردن ضرایب بسط مولکولی، اتمی و نماها، توابع موج برای اوربیتال‌های درگیر در گذار در ناحیه‌ی نور مرئی محاسبه شد. نتایج این محاسبات برای تعدادی از آخرین اوربیتال‌های پر[۴] و پایین‌ترین اوربیتال‌های خالی[۵] در شکل ۱ به تصویر کشیده شده است.




شکل ۱: نمودار تابع موج مولکولی برای اوربیتال‌های الف) پر(پایه) ب) خالی (برانگیخته)

بعد از به دست آوردن توابع موج مولکولی اکنون نوبت آن است که قدرت نوسان‌گر را با استفاده از فرمول شماره‌ی ۴ حساب کنیم. برای حل انتگرال قطبش از روش عددی مونت‌کارلو در انتگرال‌گیری سه بعدی بهره بردیم. جدول ۱ نتایج این محاسبات را برای برخی از گذارها نشان می‌دهد.

[۳] Slater

[۴] High occupied molecular orbital(HOMO)
[۵] Low unoccupied molecular orbital(LUMO)

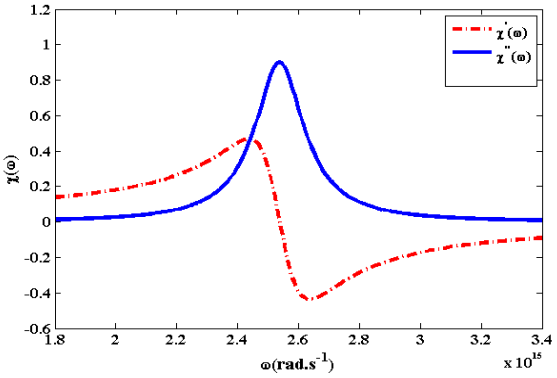


[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30 ]

جدول ۱: داده‌های قطبش در گذارهای مشخص.

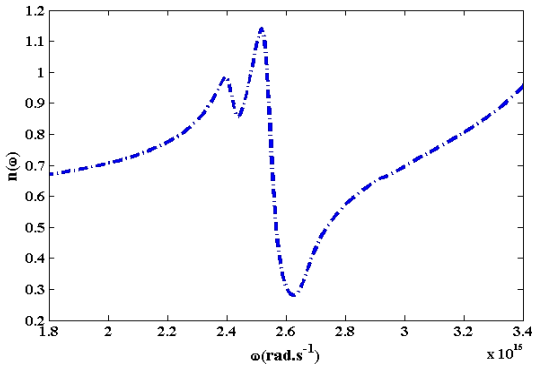
| *transition* | $\omega_{nl} \times 10^{15} rad.s^{-1}$ | $\lambda(nm)$ | $P(a.u)$ |
|---|---|---|---|
| H-4 → L | 2.64 | 712.6 | –0.042 |
| H-3 → L | 2.61 | 720.8 | –0.269 |
| H-2 → L | 2.54 | 742.4 | –3.206 |
| H-1 → L | 2.42 | 779.8 | –1.629 |

با محاسبه‌ی $P$ و قرادادن آن در فرمول ۴، قدرت نوسانی $f$ و در نتیجه‌ی آن پذیرفتاری اپتیکی $\chi'(\omega)$ و $\chi''(\omega)$ از معادله‌ی شماره‌ی ۳ بدست آمد. شکل ۲ نمودار پذیرفتاری نوری را برای یک فرکانس تشدید مشخص $\omega_{H-2,L}$ نشان می‌دهد.



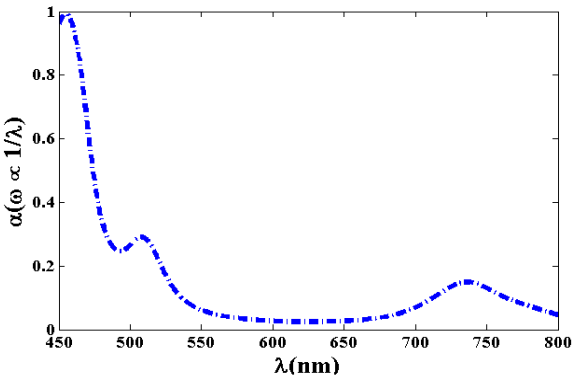

شکل ۲: نمودار پذیرفتاری اپتیکی بر حسب فرکانس فرودی.

با محاسبه‌ی پذیرفتاری برای تمام گذارها و جای‌گذاری آن در رابطه‌ی ۲ تابع دی الکتریک و در نتیجه‌ی آن $n(\omega)$ بدست می‌آید. شکل ۳ نمودار تغییرات ضریب شکست بر حسب فرکانس را نشان می‌دهد.




شکل ۳: نمودار تغییرات ضریب شکست وابسته به فرکانس فرودی.

در آخر با قرار دادن مقادیر $n(\omega)$ و $\varepsilon(\omega)$ در رابطه‌ی۱ طیف جذب نمونه را محاسبه کردیم.




شکل ۴: طیف جذب نمونه‌ی محلول درناحیه‌ی نور مرئی.

نتیجه‌ی این محاسبات نشان می‌دهد که محلول $(FeCl_4)_2(Py.H)_3Cl$ طول موج ۵۲۰، ۷۳۵ نانومتر را جذب می‌کند. این درحالی است که در ناحیه‌ی نور قرمز فوتونی جذب نمی‌شود و به موجب آن گذاری رخ نمی‌دهد. این نتیجه به توصیف مغناطش نور القا در محلول کمک می‌کند.

## مراجع


[۱] Michel Verdaguer *MOLECULAR MAGNETISM: A three-headed Janus material* **NATURE CHEMISTRY**| ۴(۲۰۱۲).

[۲] Xi Chen, Ying-Shuang Fu, Shuai-Hua Ji, Tong Zhang,Peng Cheng, Xu-Cun Ma, Xiao-Long Zou, Wen-Hui Duan, Jin-Feng Jia, and Qi-Kun Xue *Probing Superexchange Interaction* in Molecular Magnets **PRL**۱۰۱(۲۰۰۸) ۱۹۷۲۰۸.

[۳] LIU Ji-Bing, L U Xin-You, HAO Xiang-Ying, SI Liu-Gang, and YANG Xiao-Xue *Controllable Optical Bistability in a Crystal of Molecular Magnets System Commun. Theor*. **Phys.** ۵۰ (۲۰۰۸) ۱۰۰۳–۱۰۰۸..

[۴] F. Baniasadi, M.M. Tehranchi, M.B. Fathi, S.M. Hamidi, Safari, V. Amani. *Room temperature photoinduced magnetism in (FeCl۴)۲(Py.H)۳Cl* submitted in **material chemistry and physics Journal**.

[۵] بنی‌اسدی فرزانه، فتحی محمد باقر، حمیدی سنگدهی سیده مهری، طهرانچی محمد مهدی، *بررسی مغناطش نوری با استفاده از نظریه تابع چگالی در* $(FeCl_4)_2(PyH)_3Cl$ نوزدهمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران(۱۳۹۱).

[۶] Hartmut Haug Stephan W. Koch *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* World Scientific Publishing(۲۰۰۳) .

[۷] Michel Dupuis, John Rys, and Harry F. King *Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions* **J. Chem. Phys**. ۶۵(۱۹۷۶) ۱۱۱.




[ Downloaded from www.opsi.ir on 2026-10-30 ]