



تأثیر جایگزینی آنیون پای‌والات بر خواص الکترونی کمپلکس‌های میزبان حلقوی کروم با استفاده از مدل سازی مولکولی

مطهره صادقی گوغری

گروه فیزیک، واحد سیرجان، دانشگاه آزاد اسلامی، سیرجان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۰۱/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۴/۲۸

چکیده

در این پژوهش تأثیر جایگزینی دو نوع آنیون پای‌والات با آنیونهای هالوژن دار $X-tBuCO_2$ و $X-iPrCO_2$ که $X=F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ بر خواص الکترونی کمپلکس‌های کروم دار با استفاده از روش‌های تابعی چگالی (DFT) بررسی شد. بدین منظور دو کمپلکس $[Cr_2F(F-tBuCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ و $[Cr_2F(F-iPrCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ طراحی شده و سپس تأثیر جایگزینی یکی از هیدروژن‌های گروه متیل آنیون پای‌والات با یک اتم هالوژن بر خواص الکترونی $[Cr_2F(X-tBuCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ و تأثیر جایگزینی یک گروه متیل با یک اتم هالوژن بر خواص الکترونی $[Cr_2F(X-iPrCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ در دو آرایش آنتی‌فرومغناطیس (AFM) و فرومغناطیس (FM) در سطح محاسباتی B3LYP/TZV بررسی شد. نتایج نشان داد در کمپلکس‌های هالوژن‌دار $X-tBuCO_2$ و با رفتن از فلئور به ید، گاف انرژی در آرایش AFM افزایش و در آرایش FM کاهش پیدا کرده این در حالی است که در ساختارهای هالوژن‌دار $X-iPrCO_2$ در آرایش AFM جایگزینی فلئور با کلر و ید منجر به افزایش آن شده اما حضور برم در کمپلکس، آن را کاهش می‌دهد و در آرایش FM با رفتن از فلئور به ید، کاهش و تنها در ساختار حاوی کلر در حالت اسپینی آلفا افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: تئوری تابعیت چگالی، آنالیز تابع موج، چگالی حالات، اوربیتال‌های مرزی

۱. مقدمه

در سالهای اخیر چرخ‌های پادفرومغناطیس (AWFs) بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند. در بین این نانومواد، حلقه‌های مغناطیسی شامل مراکز پارامغناطیس کروم در پردازش داده‌های کوانتومی، اجرا و کدبندی بیت‌های کوانتومی، اسپین الکترونیک‌های مولکولی، خنک‌کننده‌های مغناطی - کالریک، حافظه‌های مغناطیسی و مغناطی-الکترونیک کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند.

*مهدیه دار مکاتبات: مطهره صادقی گوغری

نشانی: گروه فیزیک، دانشگاه آزاد اسلامی، سیرجان، ایران

پست الکترونیک: E-mail: sadeghim1927@gmail.com

تلفن: ۰۳۴۴۲۳۰۶۳۴

لذا مطالعه و بررسی خواص این ترکیبات بسیار حائز اهمیت است [۱، ۲]. به عنوان مثالی از این حلقه های مولکولی بر پایه کروم می توان از دو کمپلکس $[Cr_8F_8(tBuCO_2)_{16}]$ و $[Cr_8OH_8(tBuCO_2)_{16}]$ نام برد [۳].

نانومغناطیس مولکولی Cr_8 به عنوان ساختار شروع کننده برای ساختن یک گروه بزرگ از مولکول های و کمپلکس های چندفلزی، دارای ساختاری حلقوی با مرکزیت یون کروم (III) است. در این ساختار ویژه که شامل هشت یون کروم III است، هر دو یون کروم توسط سه یون که شامل یک لیگاند پل ساز، آنیون فلئوئور (F^-) یا آنیون هیدروکسی (OH^-)، و دو یون ترت-بوتیل کربوکسیلات ($tBuCO_2$) می باشند، به یکدیگر وصل شده اند [۴]. استفاده از عنصر الکترونیکی تک مولکولی در ترانزیستورهای تک مولکولی^۱ همواره از اهمیت ویژه ای برخوردار بوده و است [۵]، اما برای توسعه سیستمهایی شامل مولکول های تک عنصری لازم است این سیستم ها دارای گاف انرژی بسیار کوچک بین اوربیتال های مرزی (HOMO و LUMO) و همچنین برهمکنش های بسیار بزرگ بین مولکولی باشند. بدین منظور و برای تامین این شرایط از کمپلکس های عناصر واسطه استفاده می شود [۶]. یکی از اهداف اصلی سنتز این نوع از ترکیبات کاهش گاف انرژی با استفاده از افزایش برهم کنش های درون ساختاری است که منجر بهبود خواص الکترونیکی آنها می شود. گاف انرژی، به صورت انرژی برانگیختگی^۲ لازم برای انتقال الکترون به اولین حالت برانگیخته^۳ در طیف UV-Vis در نظر گرفته می شود، اما در مورد خوشه های فلزی حاوی فلزات واسطه گاف انرژی از محاسبات دانسیته حالت ها (DOS) تعیین می شود [۷]. با این وجود استفاده از روش های تجربی برای بررسی خواص الکترونی و تعیین گاف انرژی برای این ترکیبات مشکلات خاص خود را دارد که از آن جمله می توان به هزینه های بسیار زیاد، تجهیزات پیشرفته و زمان بیشتر اشاره کرد. از این رو امروزه استفاده از روش های نظری برای این هدف مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. یکی از روش های بسیار پرکاربرد در این زمینه روش های نظریه تابعی چگالی (DFT) هستند که در پیش بینی ساختار و خواص الکترونیکی کمپلکس های فلزات واسطه به طور چشمگیری موفق بوده اند [۸]. بر اساس نظریه جاناک^۴ [۹]، مقادیر نظری E_F توسط رابطه (۱) بیان محاسبه می شوند که در آن مقادیر انرژی مربوط به اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO از نتایج محاسبات DFT تعیین می شوند.

$$E_F = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2} \quad (1)$$

از جمله تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده است می توان به موارد زیر اشاره کرد. بلینی و همکاران^۵ خواص الکترونی و مغناطیسی حلقه های بر پایه ی-کروم همانند Cr_8 را با استفاده از مدل های مولکولی واقعی حلقه ی Cr_8 و فرگمنتها^۶ یا ساختارهای ساده شده

¹ Single molecule transistors

² Excitation energy

³ Singlet excited state

⁴ Janak's theorem

⁵ Bellini et al

⁶ Fragments

بررسی کردند [۱۰]. به علاوه کریستین و همکاران^۱ خواص مغناطیس حلقه‌ی $[Cr-F(O_2CCMe_3)_2]_8$ را با جایگزین کردن نوارهای Cr-F با نوارهای Cr-OH مطالعه کردند [۱۱]. اخیراً در یک کار تحقیقاتی توسط گروه ما، اثر جایگزینی آنیون پای‌والات بر روی خواص مغناطیسی دو کمپلکس $[Cr_2F(X-tBuCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ و $[Cr_2F(X-iPrCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ (X=Cl, Br, I) با استفاده از روش مدل سازی مولکولی نظریه تابعی چگالی (DFT) مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]. لذا در این کار پژوهشی، درصد برآمدیم تا تاثیر جایگزینی دو آنیون پای‌والات با آنیونهای پای‌والات هالوژن دار $X-tBuCO_2$ $X-iPrCO_2$ بر خواص الکترونی این مدل‌های محاسباتی طراحی شده را با استفاده از روش‌های DFT تعیین کنیم.

۲. روشهای محاسباتی

در مرحله اول از کار، ساختارهای مربوط به مدل‌های محاسباتی طراحی شده $[Cr_2F(F-tBuCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ و $[Cr_2F(F-iPrCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ برای هر دو آرایش AFM و FM و حالت‌های اسپینی آلفا و بتا با استفاده از روش B3LYP [۱۳] و اعمال مجموعه پایه TZV [۱۴] بهینه شدند. سپس آنیون‌های پای‌والات هالوژن دار $X-tBuCO_2$ (X=Cl-, Br-, I-) جایگزین آنیون پای‌والات F-tBuCO₂ شده و محاسبات مربوط به آن‌ها در سطح محاسباتی مشابه انجام شد. همین روند برای کمپلکس دیگر یعنی کمپلکس حاوی آنیون پای‌والات F-iPrCO₂ نیز انجام شد و آنیون‌های پای‌والات هالوژن دار X-iPrCO₂ (X=Cl-, Br-, I-) جایگزین آنیون پای‌والات F-iPrCO₂ در این کمپلکس‌ها شده و ساختارهای مربوط به آن‌ها نیز بهینه شد. تمامی این محاسبات با استفاده از نرم‌افزار محاسباتی گوسین ۰۹ [۱۵] انجام شدند. اوربیتال‌های مرزی HOMO و LUMO با استفاده از نرم‌افزار تحلیلی-گرافیکی گوس‌ویو ۵/۰/۸ [۱۶] برای هر یک از کمپلکس‌ها در آرایش‌ها و حالات اسپینی مختلف تعیین شده و مقادیر انرژی مربوط به آنها استخراج شد. سپس این مقادیر انرژی برای محاسبه گاف انرژی و انرژی فرمی هر یک از کمپلکس‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. علاوه بر این تحلیل ساختاری اوربیتال‌های مرزی بر اساس روش تفکیک مولیکن [۱۷]، برای آرایش‌ها و حالت‌های اسپینی مختلف هر کمپلکس انجام شد، تا سهم هر یک از اوربیتال‌های اتمی در این اوربیتال‌های مولکولی مشخص شده و اثرات ناشی از تعویض آنیون پی‌والات بر آن‌ها مشخص شود. همچنین تغییرات چگالی کلی (TDOS) و جزئی (PDOS) حالت‌ها برای اوربیتال‌های اتمی در هر یک از این کمپلکس‌ها مورد بررسی قرار گرفتند. تحلیل‌های این بخش از کار با استفاده از نرم‌افزار مولتی WFN نسخه ۳/۴/۱ [۱۸] انجام شدند.

۳. بررسی نتایج

در این تحقیق، به منظور بررسی خواص الکترونی مولکول‌های حلقوی بر پایه ی کروم، ابتدا دو پارامتر مهم الکترونی یعنی مقادیر گاف انرژی (E_g) و انرژی فرمی (E_F) برای هر دو آرایش AFM و FM مربوط به کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های X-iPrCO₂، X-tBuCO₂ (X= F, Cl, Br, I) و حالت‌های اسپینی α و β آن‌ها با استفاده از محاسبات DFT تعیین شدند. نتایج حاصل از این محاسبات

¹ Christian et al

که در جدول ۱ گزارش شده‌اند، نشان می‌دهد که در کمپلکس حاوی آنیون F-tBuCO₂ مقادیر E_g برای دو حالت اسپینی مختلف در آرایش AFM یکسان و برابر با ۰/۸۷ eV است. در حضور دو آنیون پی والات حاوی کلر و برم در ساختار کمپلکس مقادیر این کمیت به ۱/۱۶ eV افزایش می‌یابد. این روند افزایشی در ساختار کمپلکس حاوی آنیون پی والات ید نیز مشاهده می‌شود به طوری که مقدار گاف انرژی برای این کمپلکس ۱/۱۵ eV است. این بدان معناست که در آرایش AFM تمامی کمپلکس‌ها، تغییر حالت اسپینی بر گاف انرژی تأثیری نداشته و این امر منجر به یکسان بودن E_F برای این دو حالت در تمامی آن‌ها می‌شود. مقدار انرژی فرمی در کمپلکس حاوی آنیون F-tBuCO₂ برابر با ۰/۷۵ eV است که با روند افزایشی به مقدار ۱/۰۱ eV-، در هر دو کمپلکس حاوی آنیون کلر و آنیون برم می‌رسد. این روند افزایشی با حضور آنیون ید در ساختار کمپلکس نیز مشاهده شده به طوری که مقدار انرژی فرمی در هر دو کمپلکس به ۰/۹۷ eV- می‌رسد. در آرایش FM شرایط به طور کلی متفاوت است به طوری که مقادیر گاف انرژی و انرژی فرمی در دو حالت اسپینی مختلف برای تمامی کمپلکس‌ها متفاوت است. در حالت α گاف انرژی در کمپلکس حاوی آنیون F-tBuCO₂ برابر با ۴/۳۶ eV است که با حضور آنیون کلر به ۴/۱۷ eV کاهش می‌یابد. این روند کاهشی در حضور دو آنیون دیگر نیز مشاهده شده به طوری که مقدار آن برای کمپلکس‌های برم و یددار به ترتیب ۳/۸۵ eV و ۳/۴۱ eV است. این در حالی است که مقادیر گاف انرژی در حالت β کاملاً متفاوت بوده هرچند که روند کاهشی در آن از کمپلکس پی والات حاوی آنیون فلئوئور به کمپلکس پی والات حاوی آنیون ید (از ۵/۴۱ eV به ۴/۱۰ eV) بازهم مشاهده می‌شود. بررسی تغییرات مقادیر انرژی فرمی نیز نشان می‌دهد که این مقادیر در دو حالت اسپینی با یکدیگر متفاوت بوده به طوری که با تغییر آنیون پی والات از فلئوئور به ید در حالت α انرژی فرمی از ۰/۶۱ eV- به ۱/۰۹ eV- می‌رسد. در حالت β بیشترین مقدار انرژی فرمی برای کمپلکس حاوی آنیون ید با مقدار ۱/۵۴ eV- و کمترین آن در حضور آنیون F-tBuCO₂ با مقدار ۰/۹۷ eV- مشاهده می‌شود.

جدول ۱. مقادیر انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO، گاف های انرژی و انرژی های فرمی برای حالت های اسپینی مختلف آرایش های AFM و FM مربوط به کمپلکس های حاوی آنیون پی والانت هالوژندار X-tBuCO₂

AFM								Complex
Beta				Alpha				
E _F	E _g	E _{LU} MO	E _{HO} MO	E _F	E _g	E _{LUMO}	E _{HOMO}	
-۰/۷۵	۰/۸۷	-۰/۳۱	-۱/۱۹	-۰/۷۵	۰/۸۷	-۰/۳۱	-۱/۱۹	[Cr ₂ F(F-tBuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-۱/۰۱	۱/۱۶	-۰/۴۳	-۱/۵۹	-۱/۰۱	۱/۱۶	-۰/۴۳	-۱/۵۹	[Cr ₂ F(Cl-BuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-۱/۰۱	۱/۱۶	-۰/۴۳	-۱/۵۹	-۱/۰۱	۱/۱۶	-۰/۴۳	-۱/۵۹	[Cr ₂ F(Br-BuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-۰/۹۷	۱/۱۵	-۰/۴۰	-۱/۵۵	-۰/۹۷	۱/۱۵	-۰/۴۰	-۱/۵۵	[Cr ₂ F(I-BuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
FM								Complex
Beta				Alpha				
E _F	E _g	E _{LUM} O	E _{HOM} O	E _F	E _g	E _{LUMO}	E _{HOMO}	
-۰/۹۷	۵/۴۱	۱/۷۳	-۳/۶۸	-۰/۶۱	۴/۳۶	۱/۵۸	-۲/۸۰	[Cr ₂ F(F-tBuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-۱/۴۱	۴/۷۳	۱/۰۵	-۳/۶۸	-۰/۷۹	۴/۱۷	۱/۲۹	-۲/۸۸	[Cr ₂ F(Cl-BuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-۱/۴۱	۴/۴۸	۰/۸۲	-۳/۶۶	-۰/۹۴	۳/۸۵	۰/۹۸	-۲/۸۷	[Cr ₂ F(Br-BuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-۱/۵۴	۴/۱۰	۰/۵۰	-۳/۶۰	-۱/۰۹	۳/۴۱	۰/۶۱	-۲/۸۰	[Cr ₂ F(I-BuCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹

محاسبات مشابهی برای کمپلکس های حاوی آنیون های پی والانت هالوژندار X-iPrCO₂ (X= F,Cl,Br,I) نیز انجام شد. بر اساس نتایج حاصل که در جدول ۲ گزارش شده است، در کمپلکس حاوی آنیون F-iPrCO₂ مقدار گاف انرژی برای دو حالت اسپینی آرایش AFM، ۱/۱۱ eV است. با حضور آنیون های کلر و ید در ساختار کمپلکس حاوی آنیون های پی والانت X-iPrCO₂ مقادیر گاف انرژی به ترتیب ۱/۱۸ eV و ۱/۱۷ eV است. اما وارد کردن آنیون برم در ساختار منجر به کاهش گاف انرژی شده و مقدار آن را به ۰/۸۸ eV می رساند. این بدان معناست که در آرایش AFM تمامی این کمپلکس ها، مشابه با کمپلکس های حاوی آنیون های پی والانت X-tBuCO₂ تغییر حالت اسپینی بر گاف انرژی تأثیری نداشته و این امر منجر به یکسان بودن E_F برای این دو حالت در تمامی آن ها می شود. روند تغییرات انرژی فرمی برای هر دو حالت اسپینی آرایش AFM به گونه ای است که با تغییر آنیون پی والانت از فلئور به کلر، سطح انرژی فرمی از ۰/۸۳ eV به ۰/۹۹ eV افزایش می یابد اما حضور آنیون پی والانت برم سطح آن را به ۰/۸۷ eV کاهش می دهد. این مقدار با جایگزینی آنیون پی والانت حاوی ید در ساختار مجدداً افزایش یافته و سطح آن به ۰/۸۸ eV می رسد. با تغییر آرایش در این کمپلکس و تشکیل آرایش FM، در حالت α گاف انرژی در دو کمپلکس حاوی آنیون فلئور ۴/۳۴ eV است. اما وارد شدن آنیون کلر به ساختار مقدار آن را به ۴/۳۶ eV افزایش می دهد. با حضور آنیون پی والانت حاوی

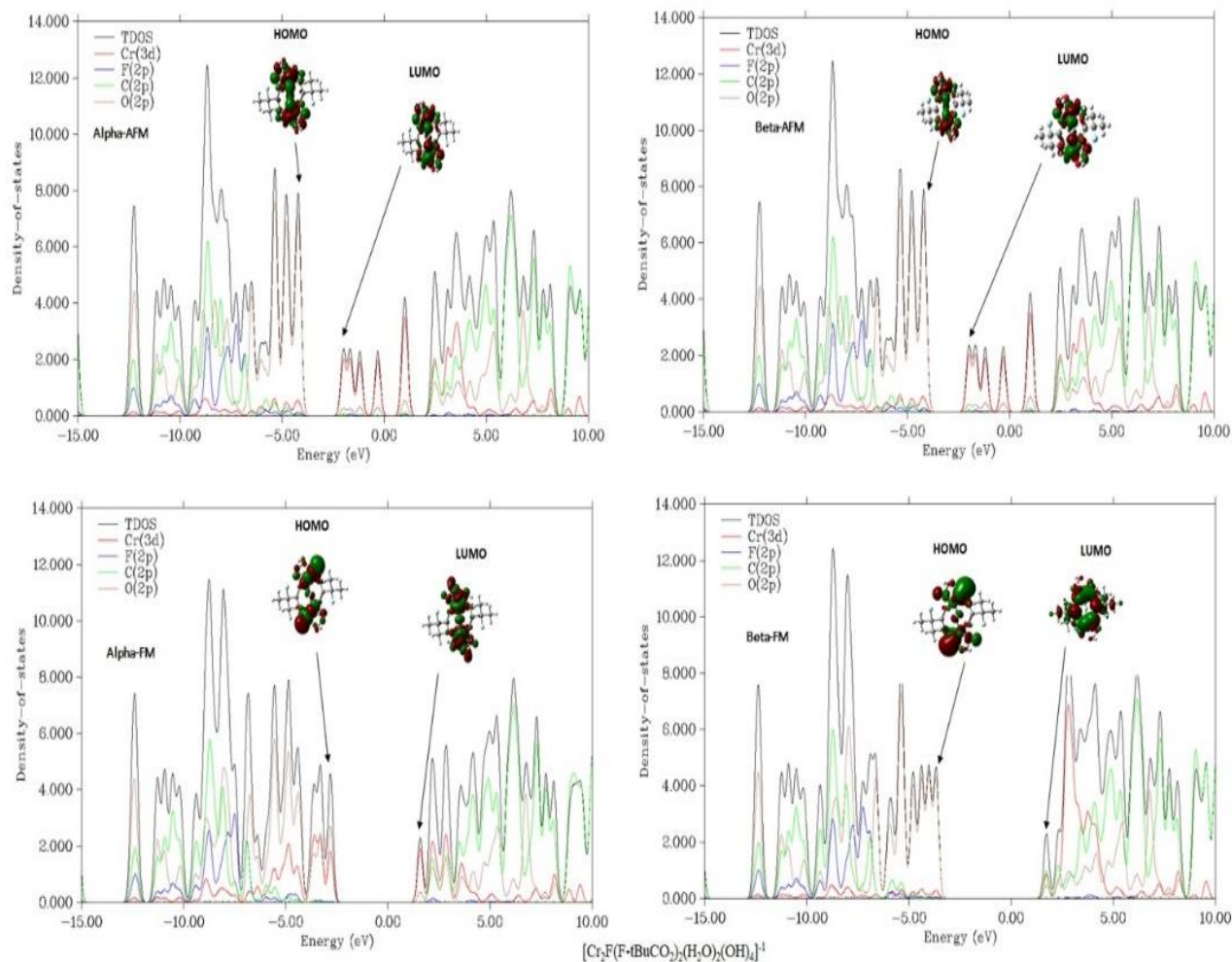
برم وید مقدار گاف انرژی از $4/33 \text{ eV}$ به $3/86 \text{ eV}$ کاهش می یابد. این در حالی است که مقادیر گاف انرژی در حالت β کاملاً متفاوت بوده که روند کاهشی در آن از کمپلکس پای و آلآت حاوی فلئوئور به آنیون ید (از $5/48 \text{ eV}$ به $4/66 \text{ eV}$) مشاهده می شود. برای سطح انرژی فرمی در حالت α ، با جایگزینی آنیون پای و آلآت حاوی کلر به جای آنیون پای و آلآت حاوی فلئوئور سطح انرژی فرمی افزایش یافته و از $0/65 \text{ eV}$ به $0/72 \text{ eV}$ می رسد اما حضور آنیون برم در ساختار سطح آن را کاهش داده و به $0/70 \text{ eV}$ می رسد. با وارد شدن آنیون پای و آلآت حاوی ید در ساختار سطح انرژی فرمی افزایش یافته و مقدار آن به $0/86 \text{ eV}$ می رسد. در حالت β یک روند افزایشی در مقادیر انرژی فرمی از کمپلکس پای و آلآت حاوی فلئوئور به آنیون ید (از $0/95 \text{ eV}$ به $1/26 \text{ eV}$) مشاهده می شود.

جدول ۲. مقادیر انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO، گاف های انرژی و انرژی های فرمی برای حالت های اسپینی مختلف آرایش های AFM و FM مربوط به کمپلکس های حاوی آنیون پی و آلآت هالوژن دار X-PrCO₂

AFM								Complex
Beta				Alpha				
E _F	E _g	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _F	E _g	E _{LUMO}	E _{HOMO}	
-0/83	1/11	-0/28	-1/39	-0/83	1/11	-0/28	-1/39	[Cr ₂ F(F-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-0/99	1/18	-0/40	-1/58	-0/99	1/18	-0/40	-1/58	[Cr ₂ F(Cl-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-0/87	0/88	-0/43	-1/31	-0/87	0/88	-0/43	-1/31	[Cr ₂ F(Br-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-0/88	1/17	-0/29	-1/46	-0/88	1/17	-0/29	-1/46	[Cr ₂ F(I-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
FM								Complex
Beta				Alpha				
E _F	E _g	E _{LUMO}	E _{HOMO}	E _F	E _g	E _{LUMO}	E _{HOMO}	
-0/95	5/48	1/79	-3/69	-0/65	4/34	1/52	-2/82	[Cr ₂ F(F-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-1	5/40	1/70	-3/70	-0/72	4/36	1/46	-2/90	[Cr ₂ F(Cl-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-1/05	5/19	1/54	-3/65	-0/70	4/33	1/46	-2/87	[Cr ₂ F(Br-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹
-1/26	4/66	1/07	-3/59	-0/86	3/86	1/07	-2/79	[Cr ₂ F(I-iPrCO ₂) ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₄] ⁻¹

در ادامه ی بررسی خواص الکترونی کمپلکس های طراحی شده، تجزیه و تحلیل اوربیتال های مولکولی بر اساس روش تفکیک مولیکن^۱ [۱۷] با استفاده از نرم افزار مولتی WFN انجام شد. در بررسی تأثیر جایگزینی آنیون پای و آلآت F-tBuCO₂ موجود در ساختار با آنیون دیگر X-tBuCO₂ که حاوی اتم های هالوژن (X= I- و Br-,Cl-) بر ساختار اوربیتال های مولکولی و DOS مربوط به آنها، نمودارهای TDOS و PDOS مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM در شکل های ۱ تا ۴ نمایش داده شده است. همان طور که از شکل ۱ و جدول ۳ پیدا است حالت اسپینی α و β آرایش AFM کمپلکس آنیون پای و آلآت F-tBuCO₂ بیش از ۸۰ درصد اوربیتال مولکولی HOMO و اوربیتال LUMO را اوربیتال های اتمی ۳d اتم های کروم ۱ و ۲ و ۲۰ درصد بقیه را به ترتیب درصد مشارکت اوربیتال های اتمی ۲p مربوط به اتم های اکسیژن، کربن و فلئوئور تشکیل داده اند.

¹ Mulliken partition



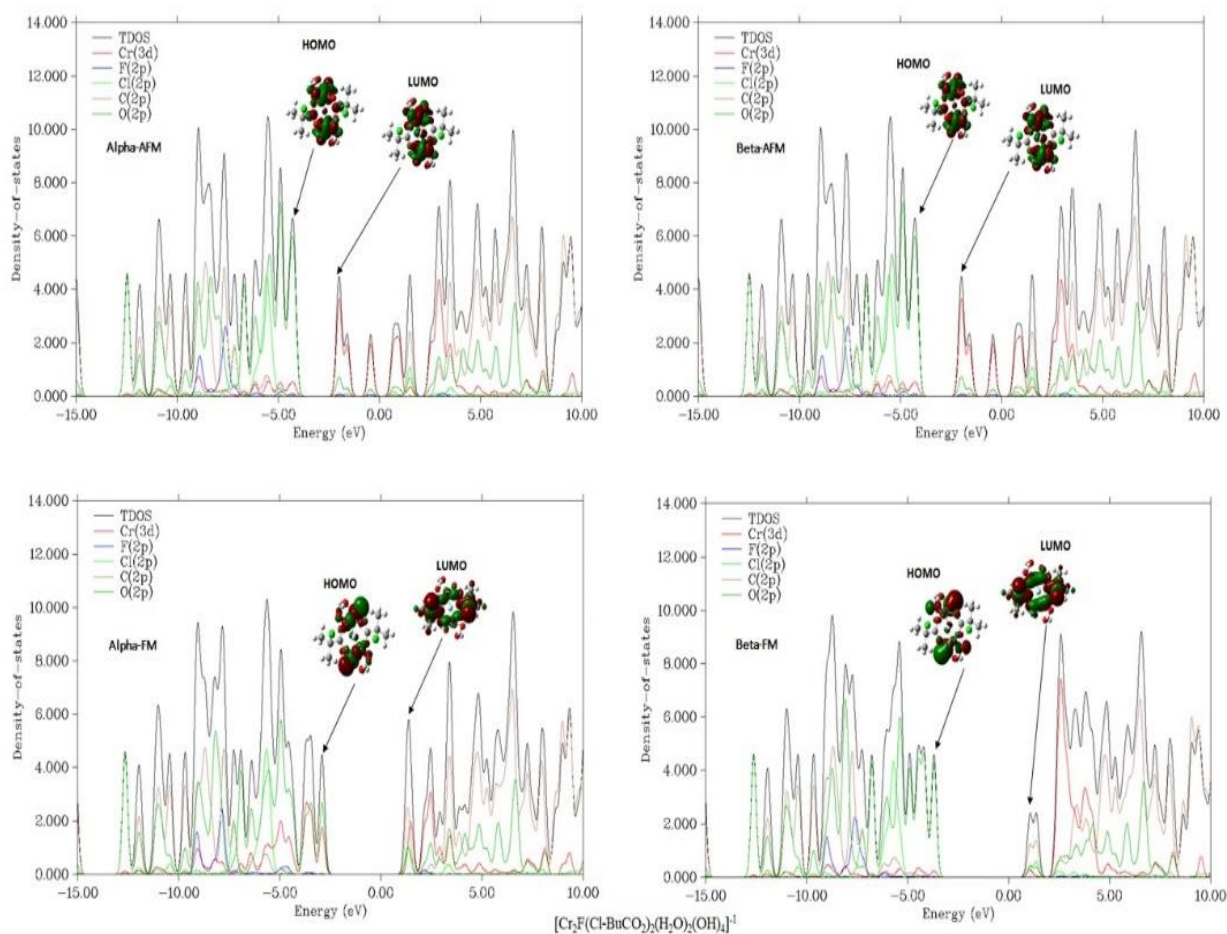
شکل ۱. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM

کمپلکس $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{F-tBuCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$

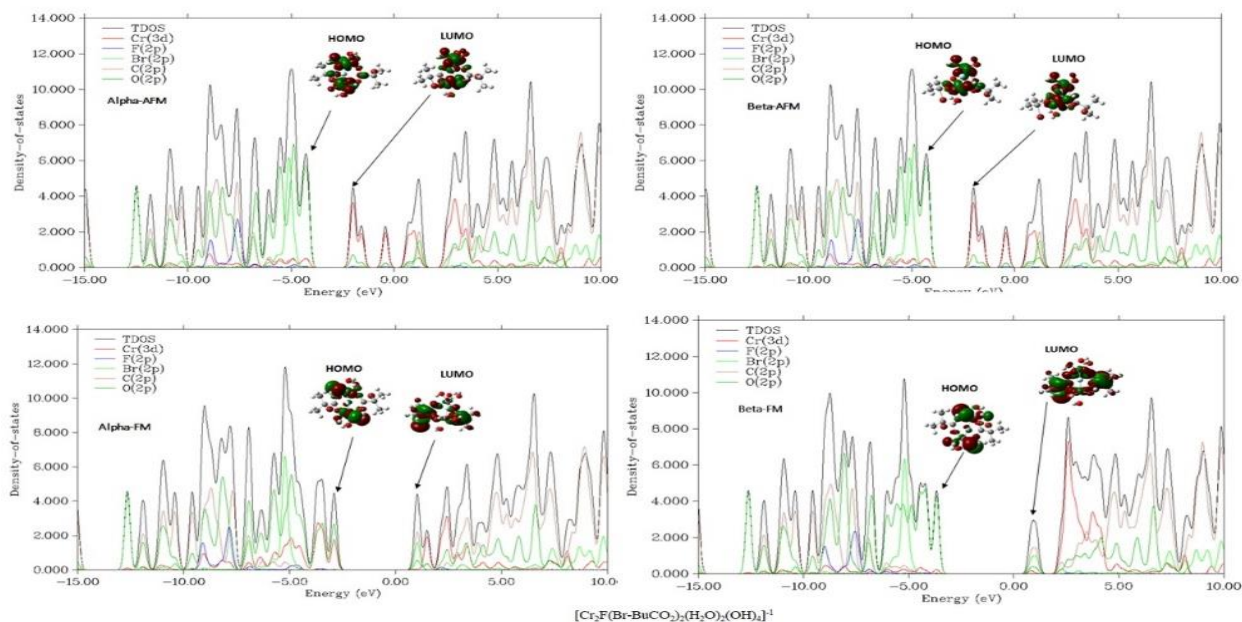
در بررسی تأثیر جایگزینی آنیونهای پی والات هالوزن دار بر چگالی حالت‌ها و ترکیب اوربیتال‌های مولکولی کمپلکس‌های حاوی آنیونهای پی والات هالوزن دار، نتایج بدست آمده در شکل‌های ۲، ۳، ۴ و جدول ۳ نشان داده شده است. در هر دو حالت اسپینی α و β آرایش AFM کمپلکس آنیون پای‌والات X-tBuCO_2 که در تمامی این ساختارها بیشترین سهم اوربیتال مولکولی HOMO و LUMO مربوط به اوربیتال‌های اتمی ۳d اتم‌های کروم ۱ و ۲ بوده پس از آن اوربیتال‌های ۲p اتم‌های اکسیژن قرار دارند. اما نکته مهم دیگری که در این نتایج مشاهده می‌شود این است که با رفتن از کمپلکس‌های حاوی آنیونهای پی والات فلئور به سمت ید سهم اوربیتال اتمی np هالوزن در اوربیتال‌های مولکولی HOMO و اوربیتال LUMO مربوط به آرایش α -AFM و β -AFM افزایش می‌یابد.

جدول ۳. ترکیب اتمی اوربیتال‌های مولکولی مربوط به حالت‌های اسپینی مختلف آرایش AFM برای کمپلکس‌های پی‌والات هالوژن‌دار. $[Cr_2F(X-O)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$

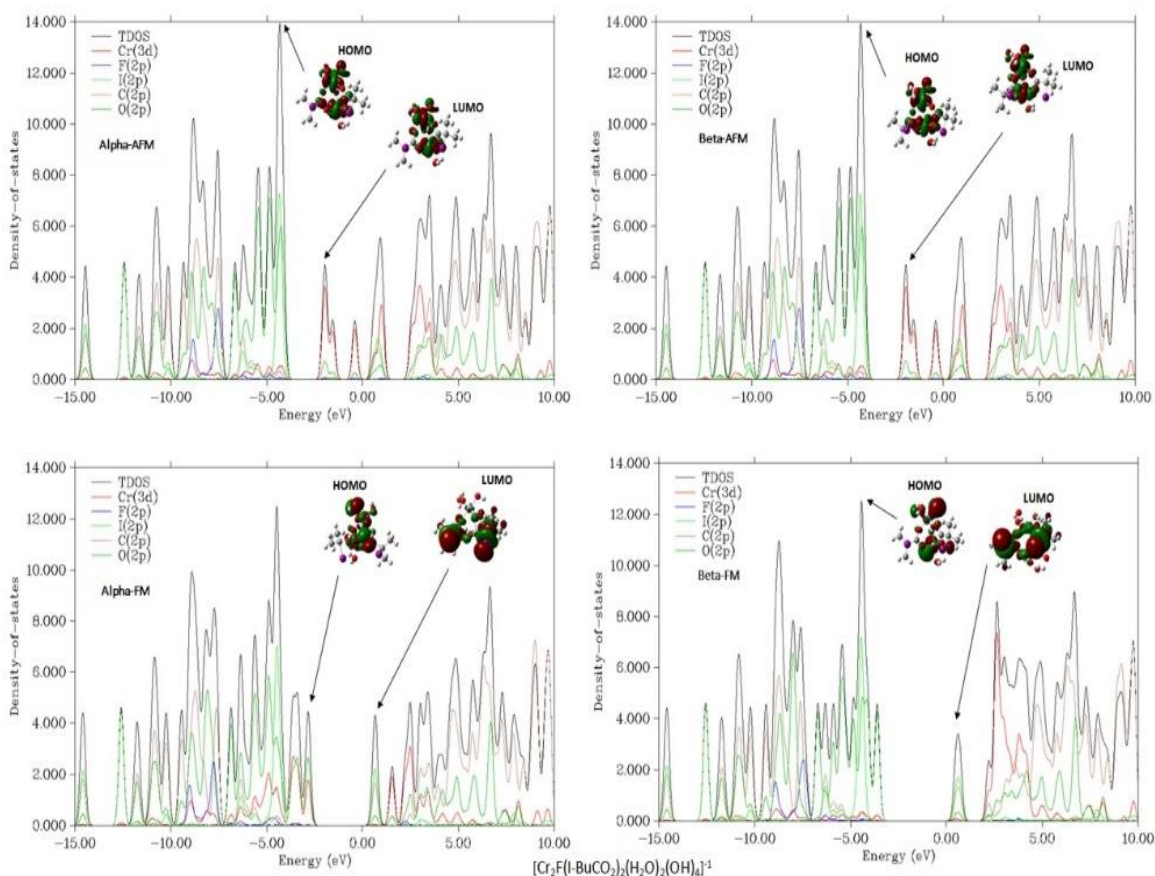
Alpha							AFM							Complex
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	
۱۳/۰۲	-۰/۵۸	*	*	-۰/۵۷	۴۲/۹۰	۴۲/۹۱	۱۴/۱۰	-۰/۶۵	*	*	۱/۵۳	۴۱/۹۰	۴۱/۷۹	X=F
-۰/۳۹	۱۱/۱۶	-۰/۰۱	-۰/۰۱	۲/۵۰	۴۲/۰۲	۴۲/۸۸	۴/۱۰	۱۲/۵۸	-۰/۲۷	-۰/۲۷	-۰/۱۰	۴۱/۱۸	۴۱/۱۷	X=Cl
-۰/۴۰	۱۱/۱۶	-۰/۰۲	-۰/۰۲	۲/۵۱	۴۲/۸۶	۴۲/۹۸	۴/۰۵	۱۲/۶۴	-۰/۴۱	-۰/۴۲	-۰/۰۱	۴۱/۲۸	۴۱/۰۸	X=Br
-۰/۴۳	۱۱/۱۴	-۰/۰۶	-۰/۰۵	۲/۵۰	۴۲/۶۱	۴۲/۱۸	۲/۹۳	۱۲/۴۷	-۰/۸۰	-۰/۷۸	-۰/۱۰	۴۱/۲۸	۴۰/۶۱	X=I
Beta							AFM							Complex
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	
۱۳/۰۲	-۰/۵۸	*	*	-۰/۵۷	۴۲/۹۰	۴۲/۹۱	۱۴/۱۰	-۰/۶۵	*	*	۱/۵۳	۴۱/۹۰	۴۱/۷۹	X=F
-۰/۳۹	۱۱/۱۶	-۰/۰۱	-۰/۰۱	۲/۵۰	۴۲/۸۷	۴۲/۰۲	۴/۱۰	۱۲/۵۸	-۰/۲۷	-۰/۲۷	-۰/۱۰	۴۱/۲۳	۴۱/۲۳	X=Cl
-۰/۴۰	۱۱/۱۶	-۰/۰۲	-۰/۰۲	۲/۵۱	۴۲/۹۱	۴۲/۹۳	۴/۰۵	۱۲/۶۴	-۰/۴۱	-۰/۴۲	-۰/۰۹	۴۱/۲۳	۴۱/۱۳	X=Br
-۰/۴۳	۱۱/۱۴	-۰/۰۵	-۰/۰۶	۲/۵۰	۴۲/۲۴	۴۲/۵۵	۲/۹۳	۱۲/۴۷	-۰/۸۱	-۰/۷۸	-۰/۱۰	۴۰/۶۲	۴۱/۲۴	X=I



شکل ۲. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM کمپلکس $[Cr_2F(Cl-BuCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$.



شکل ۳. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM کمپلکس $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{Br-BuCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$



شکل ۴. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM کمپلکس $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{I-BuCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$

تجزیه و تحلیل حالت‌های مختلف اسپینی مربوط به آرایش FM که نتایج مربوط به آن در شکل‌های ۱ تا ۴ و جدول ۴ گزارش شده‌اند، نتایج حاصل نشان می‌دهند که در اوربیتال HOMO مربوط به حالت α بیشترین درصد مشارکت متعلق به اوربیتال‌های $2p$ اتم‌های اکسیژن بوده و اوربیتال‌های $3d$ اتم‌های کروم در رتبه بعدی قرار گرفته‌اند. در این جا سهم مشارکت اوربیتال‌های اتمی آنیون‌های پی والات هالوژن دار فقط مربوط به آنیون پی والات حاوی ید مشاهده می‌شود. در اوربیتال LUMO مربوط به کمپلکس آنیون پای‌والات F-tBuCO₂ این حالت شرایط تغییر کرده طوری که پیش از ۸۳ درصد اوربیتال مولکولی HOMO و اوربیتال LUMO را اوربیتال‌های اتمی $3d$ اتم‌های کروم ۱ و ۲ و ۱۶ درصد بقیه را به ترتیب درصد مشارکت اوربیتال‌های اتمی $2p$ مربوط به اتم‌های کربن، فلئور و اکسیژن تشکیل داده‌اند. اما نکته مهم دیگری که در این نتایج مشاهده می‌شود این است که با رفتن از آنیون پی والات حاوی کلر به سمت ید، بیشترین سهم به ترتیب مربوط به اوربیتال‌های اتمی $2p$ کربن، آنیون‌های پی والات هالوژندار و اکسیژن و کمترین سهم مربوط به اوربیتال‌های $3d$ اتم‌های کروم است. در اوربیتال‌های مولکولی حالت اسپینی β ی این آرایش H-Beta-FM سهم اصلی در تشکیل این اوربیتال‌ها بین اوربیتال‌های $2p$ اتم‌های اکسیژن و کربن جابجا می‌شود. در کمپلکس حاوی آنیون فلئور اوربیتال‌های $2p$ اتم‌های کربن با سهم ۹۲ درصدی بیشترین مشارکت را در تشکیل این اوربیتال‌های مولکولی داشته که با رفتن به سمت آنیون پی والات حاوی ید از این سهم کاسته شده و به سهم اوربیتال‌های اتمی اکسیژن افزوده شده است. بعلاوه در این حالت روند افزایشی سهم اوربیتال‌های آنیون‌های پی والات هالوژندار با رفتن از آنیون فلئور به سمت آنیون ید مشاهده می‌شود. در حالت β آرایش FM کمپلکس حاوی آنیون پی والات فلئور اوربیتال‌های اتمی $3d$ اتم‌های کروم با سهم ۳۷ درصدی بیشترین مشارکت را در تشکیل این اوربیتال‌های مولکولی داشته که با رفتن از آنیون پی والات حاوی کلر به سمت برم، از این سهم کاسته شده و به ترتیب به سهم کربن، اوربیتال‌های آنیون‌های پی والات هالوژندار و اکسیژن افزوده شده است. اما در کمپلکس حاوی آنیون پی والات ید بیشترین درصد مشارکت متعلق به اوربیتال‌های آنیون پی والات ید بوده و اوربیتال‌های کربن در رتبه بعدی قرار گرفته‌اند.

محاسبات مشابهی برای کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های پی والات X-iPrCO₂ (X= F,Cl,Br,I) انجام شد که در آن‌ها تاثیر جایگزینی آنیون‌های پی والات هالوژندار بر ترکیب اوربیتال‌های مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز ترکیبی اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به آرایش AFM در شکل‌های ۵ تا ۸ و جدول ۵ نمایش داده شده‌اند. بر اساس این نتایج اوربیتال مولکولی HOMO در هر دو حالت اسپین α و β در کمپلکس حاوی آنیون پی والات فلئور عمدتاً از اوربیتال‌های $3d$ اتم‌های کروم (حدود ۸۳٪)، اوربیتال‌های $2p$ اتم‌های اکسیژن و کربن (حدود ۱۶٪) تشکیل شده است. این در حالی است که سهم اوربیتال‌های اتمی $2p$ فلئور در این اوربیتال مولکولی تنها حدود ۱/۰۱٪ است. برای کمپلکس حاوی آنیون پی والات کلر باز هم اوربیتال‌های $3d$ اتم‌های کروم (حدود ۸۴٪) نقش اصلی دارند. سهم اوربیتال‌های $2p$ اتم‌های اکسیژن و کربن ۱۶٪ است. در حضور

آنیون پی والانت برم در ساختار کمپلکس مجدداً این اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم هستند که نقش اصلی را در ترکیب ساختاری اوربیتال HOMO ایفای می‌کنند و اوربیتال‌های ۲p اتم‌های اکسیژن و کربن در رتبه بعدی قرار گرفته اند.

جدول ۴: ترکیب اتمی اوربیتال‌های مولکولی مربوط به حالت‌های اسپینی مختلف آرایش FM برای کمپلکس‌های پی والانت هالوژن‌دار- $[Cr_2F(X)(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ بیانگر آنیون‌های F، Cl، Br و I است.

Alpha							FM							
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	X-tBuCO2
۱۵/۲۸	۰/۲۸	۰	۰	۰/۳۱	۴۱/۷۱	۴۱/۸۰	۰/۱۶	۵۸/۷۷	۰	۰	۰/۸۴	۲۰/۵۵	۱۹/۶۵	X=F
۵۵/۵۰	۱۷/۴۴	۱۱/۳۲	۱۲/۰۲	۰/۰۲	۱/۸۵	۱/۸۰	۰/۳۰	۵۷/۹۵	۰	۰	۰/۴۹	۲۰/۵۱	۲۰/۷۲	X=Cl
۴۹/۸۶	۱۲/۵۱	۱۸/۰۱	۱۷/۹۵	۰	۰/۸۳	۰/۸۲	۰/۳۲	۵۷/۸۶	۰	۰	۰/۴۶	۲۰/۵۶	۲۰/۷۶	X=Br
۳۸/۲۵	۹/۱۲	۲۵/۸۵	۲۵/۴۹	۰	۰/۶۳	۰/۶۳	۰/۳۱	۵۷/۶۲	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴۷	۲۰/۸۲	۲۰/۷۱	X=I
Beta							FM							
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	X-tBuCO2
۲۰/۵۲	۴۲/۴۱	۰/۰۴۱	۰/۰۴۲	۰/۰۲	۱۸/۴۸	۱۸/۴۸	۹۲/۲۵	۰/۴۴	۰/۰۱	۰/۰۱	۱/۱۸	۳/۰۶	۳/۰۲	X=F
۵۱/۴۱	۱۷/۸۳	۹/۰۸	۹/۲۲	۰	۶/۲۱	۶/۲۲	۰/۷۰	۹۳/۵۹	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۶۳	۲/۵۵	۲/۴۶	X=Cl
۴۷/۸۹	۱۴/۰۳	۱۵/۲۸	۱۵/۲۷	۰	۳/۷۶	۳/۷۵	۰/۷۳	۹۳/۶۹	۰/۰۳	۰/۰۳	۰/۶۰	۲/۲۴	۲/۶۵	X=Br
۳۸/۰۰	۱۰/۲۹	۲۳/۹۶	۲۳/۸۱	۰	۱/۹۶	۱/۹۷	۰/۷۳	۹۳/۶۲	۰/۰۸	۰/۰۸	۰/۶۳	۲/۴۹	۲/۳۵	X=I

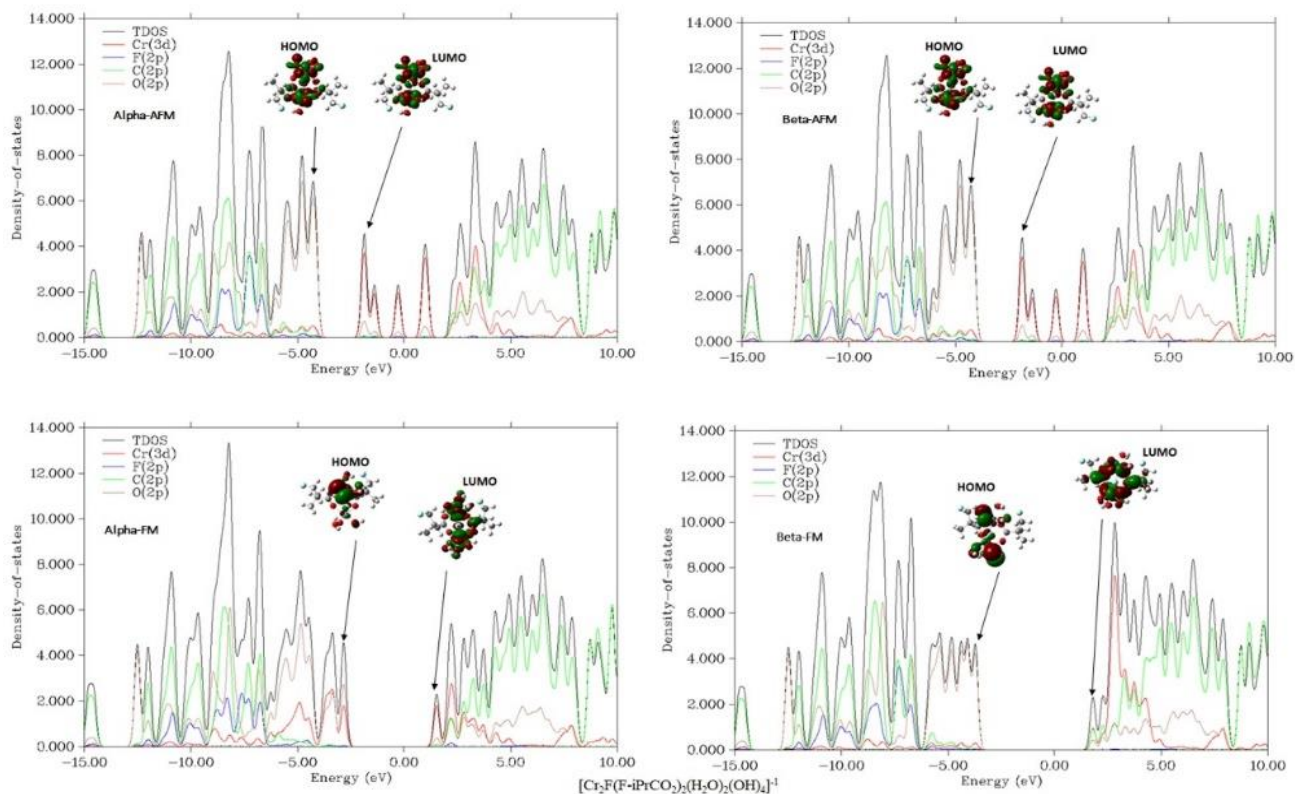
سهم اوربیتال‌های حضور آنیون‌های پی والانت برم تنها ۰/۰۳ درصد است. روند مشابهی با جایگزینی آنیون آنیون پی والانت ید دیده شد به طوری که در کمپلکس حاوی این آنیون نیز اوربیتال‌های اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم را در ترکیب این اوربیتال مولکولی داشته (حدود ۸۴٪) و اوربیتال‌های ۲p اتم‌های اکسیژن و کربن با کمتر از ۱۶٪ سهم بعدی را به خود اختصاص داده است. در این کمپلکس سهم مربوط به آنیون‌های پی والانت ید تنها ۰/۰۲ درصد از ترکیب اوربیتال مولکولی است. بررسی ساختاری اوربیتال‌های LUMO هر دو حالت اسپین α و β در تمامی کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که سهم اصلی در این اوربیتال مولکولی متعلق به اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم با بیش از ۸۴٪ مشارکت است. نکته قابل تأمل در این نتایج افزایش سهم اوربیتال‌های آنیون فلئور در ساخت اوربیتال LUMO نسبت به HOMO است. بررسی درصد مشارکت سایر اوربیتال‌های اتمی مشخص کرد جایگزینی آنیون پی والانت هالوژن‌دار تأثیر زیادی بر سهم اوربیتال‌های ۲p اتم‌های اکسیژن نداشته اما میزان مشارکت اوربیتال‌های ۲p اتم‌های کربن در تشکیل اوربیتال مولکولی را در این حالت کاهش می‌دهد. اما جایگزینی آنیون پی والانت فلئور با آنیون پی والانت هالوژن‌دار تأثیری بر سهم اوربیتال‌های ۲p این گروه نداشته است.

نتایج مربوط به تحلیل ساختاری اوربیتال‌های مولکولی آرایش FM نیز در شکل‌های ۵ تا ۸ و جدول ۶ نشان می‌دهند که در دو حالت اسپینی α و β بیشترین سهم در اوربیتال HOMO در کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های پی والانت هالوژن‌دار متعلق به اوربیتال‌های ۲p اتم‌های اکسیژن بوده و پس از آن اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم قرار گرفته اند. در این کمپلکس سهم آنیون فلئور و اوربیتال‌های ۲p اتم‌های کربن درصد کمی از ترکیب اوربیتال مولکولی را تشکیل داده اند. ویژگی دیگر این اوربیتال سهم اوربیتال‌های اتمی

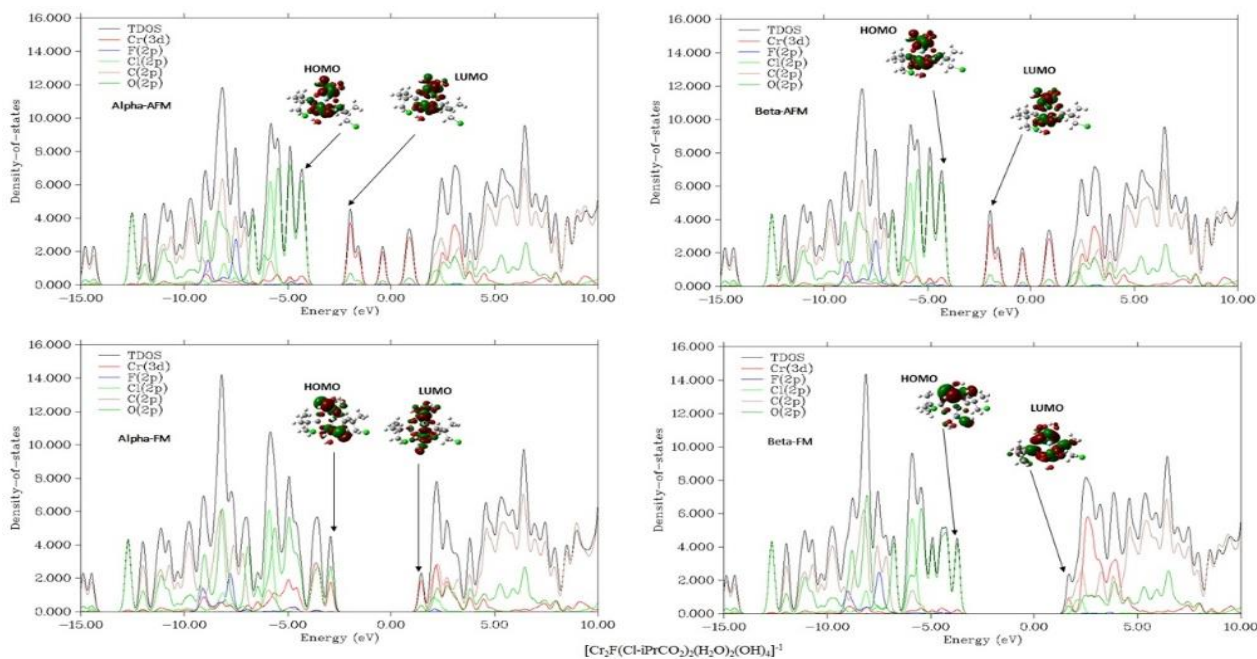
آنیون‌های پی والات حاوی X در ترکیب آنیون پی والات برم و آنیون پی والات ید است به طوری که میزان مشارکت این دو به ترتیب در ترکیب اوربیتال HOMO مربوط به حالت اسپینی α حدود ۰/۰۱ و ۰/۰۶ درصد و در ترکیب اوربیتال HOMO مربوط به حالت اسپینی β حدود ۰/۰۱ و ۰/۰۳ درصد مشاهده می‌شود. در اوربیتال مولکولی LUMO این حالت اسپینی α با رفتن از آنیون پی والات حاوی فلئور به سمت برم پس از اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم، اوربیتال‌های ۲p اتم‌های اکسیژن بیشترین مشارکت را داشته و اوربیتال‌های اتمی آنیون‌های پی والات حاوی X و اوربیتال‌های ۲p اتم‌های کربن نقش کم رنگتری در ترکیب ساختاری این اوربیتال مولکولی ایفا می‌کنند. اما در حضور آنیون پی والات حاوی ید در ساختار سهم اصلی در ساخت اوربیتال LUMO مربوط به این حالت اسپینی را اوربیتال‌های آنیون‌های پی والات ید و اوربیتال‌های ۲p اتم‌های کربن به ترتیب با بیش از ۵۵ و ۴۳ درصد به عهده داشته و سهم اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم برخلاف اوربیتال‌های دیگر بسیار ناچیز است. بر اساس داده‌های مربوط به حالت β ی آرایش FM که در شکل‌های ۵ تا ۸ و قسمت دوم جدول ۶ نشان داده شده‌اند، بیشترین سهم در اوربیتال LUMO در دو کمپلکس حاوی آنیون‌های پی والات فلئور و کلر متعلق به اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم و اوربیتال‌های ۲p اتم‌های کربن بوده که سهم هر کدام بیش از ۳۹٪ است. جایگزینی آنیون‌های پی والات حاوی برم و ید تأثیر زیادی بر این سهم اوربیتال‌های ۲p اتم‌های کربن نداشته اما میزان مشارکت اوربیتال‌های ۳d اتم‌های کروم در تشکیل اوربیتال مولکولی را در این حالت بشدت کاهش می‌دهد. بررسی درصد مشارکت سایر اوربیتال‌های اتمی مشخص کرد که در کمپلکس حاوی آنیون پی والات فلئور آنیون‌های پی والات حاوی X نقشی نداشته و در کمپلکس حاوی آنیون پی والات کلر سهم این اوربیتال‌ها در اوربیتال LUMO ۰/۹۲ درصد است. این در حالی است که در حضور دو آنیون پی والات برم و ید در ساختار سهم مربوط به اوربیتال‌های اتمی آنیون‌های پی والات حاوی X در این اوربیتال به ترتیب به بیش از ۴۲ و ۵۵ درصد می‌رسد.

جدول ۵. ترکیب اتمی اوربیتال‌های مولکولی مربوط به حالت‌های اسپینی مختلف آرایش AFM که، X بیانگر آنیون‌های F، Cl، Br و I است.

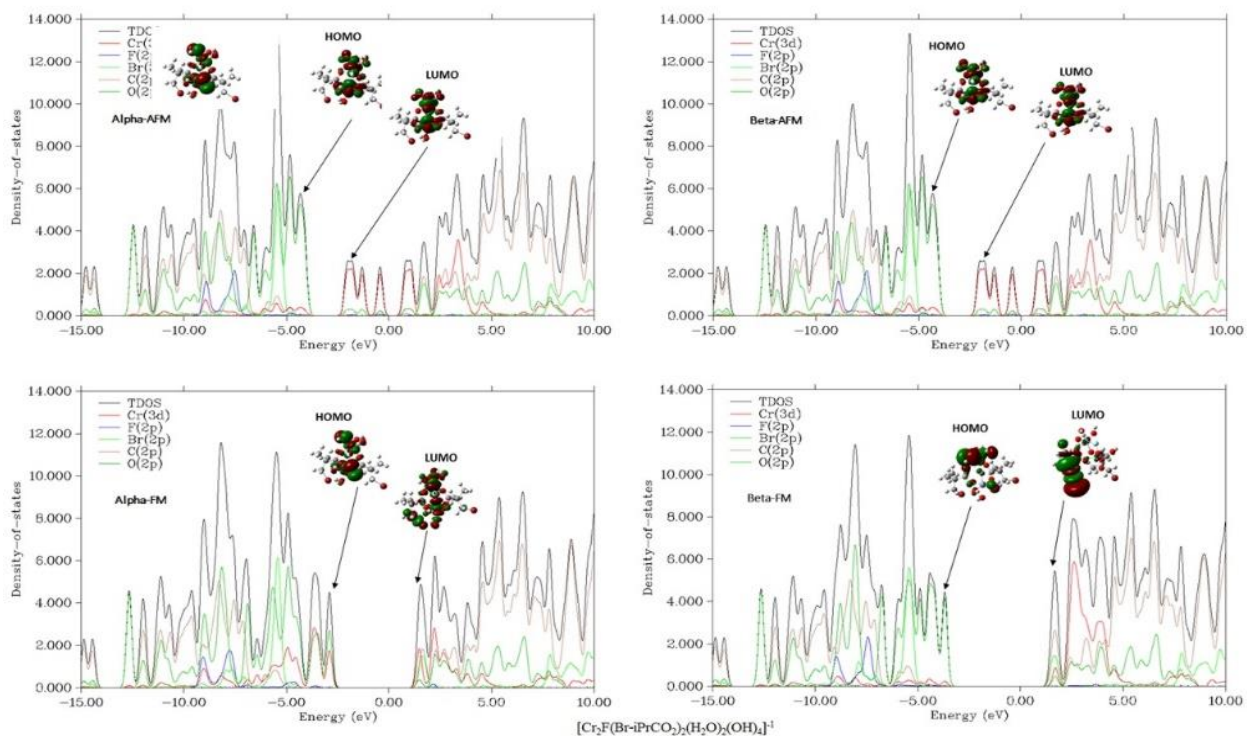
Alpha							AFM							
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	Complex
۰/۳۸	۱۱/۶۵	۰	۰	۲/۰۳	۴۲/۹۴	۴۲/۹۸	۳/۳۳	۱۱/۹۵	۰	۰	۱/۰۱	۴۰/۶۳	۴۲/۹۷	X=F
۰/۳۹	۱۰/۹۴	۰	۰	۲/۶۰	۴۲/۸۶	۴۳/۱۷	۳/۸۲	۱۱/۷۶	۰	۰	۰/۱۶	۴۲/۱۸	۴۲/۰۵	X=Cl
۰/۴۲	۱۰/۲۵	۰	۰	۳/۴۵	۴۲/۲۲	۴۲/۶۲	۰/۵۶	۱۳/۴۴	۰/۰۳	۰	۰/۲۸	۴۱/۸۳	۴۳/۸۲	X=Br
۰/۳۷	۱۱/۰۴	۰	۰	۲/۵۴	۴۲/۵۸	۴۲/۴۴	۳/۸۳	۱۲/۰۶	۰	۰/۰۲	۰/۱۳	۴۲/۰۵	۴۱/۸۸	X=I
Beta							AFM							
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	Complex
۰/۳۸	۱۱/۶۶	۰	۰	۲/۰۳	۴۲/۷۱	۴۲/۲۱	۳/۳۳	۱۱/۹۴	۰	۰	۱/۱۱	۳۹/۹۷	۴۳/۶۳	X=F
۰/۳۹	۱۰/۹۳	۰	۰	۲/۶۱	۴۲/۸۵	۴۳/۱۸	۳/۸۴	۱۱/۷۸	۰	۰	۰/۱۳	۴۲/۲۶	۴۱/۹۵	X=Cl
۰/۴۲	۱۰/۲۳	۰	۰	۳/۴۵	۴۲/۷۴	۴۳/۱۳	۰/۵۶	۱۳/۴۶	۰/۰۳	۰	۰/۲۸	۴۲/۲۹	۴۳/۳۴	X=Br
۰/۳۷	۱۱/۰۷	۰	۰	۲/۵۳	۴۲/۲۷	۴۲/۷۳	۳/۸۶	۱۲/۰۴	۰	۰/۰۲	۰/۱۳	۴۲/۱۳	۴۱/۷۹	X=I



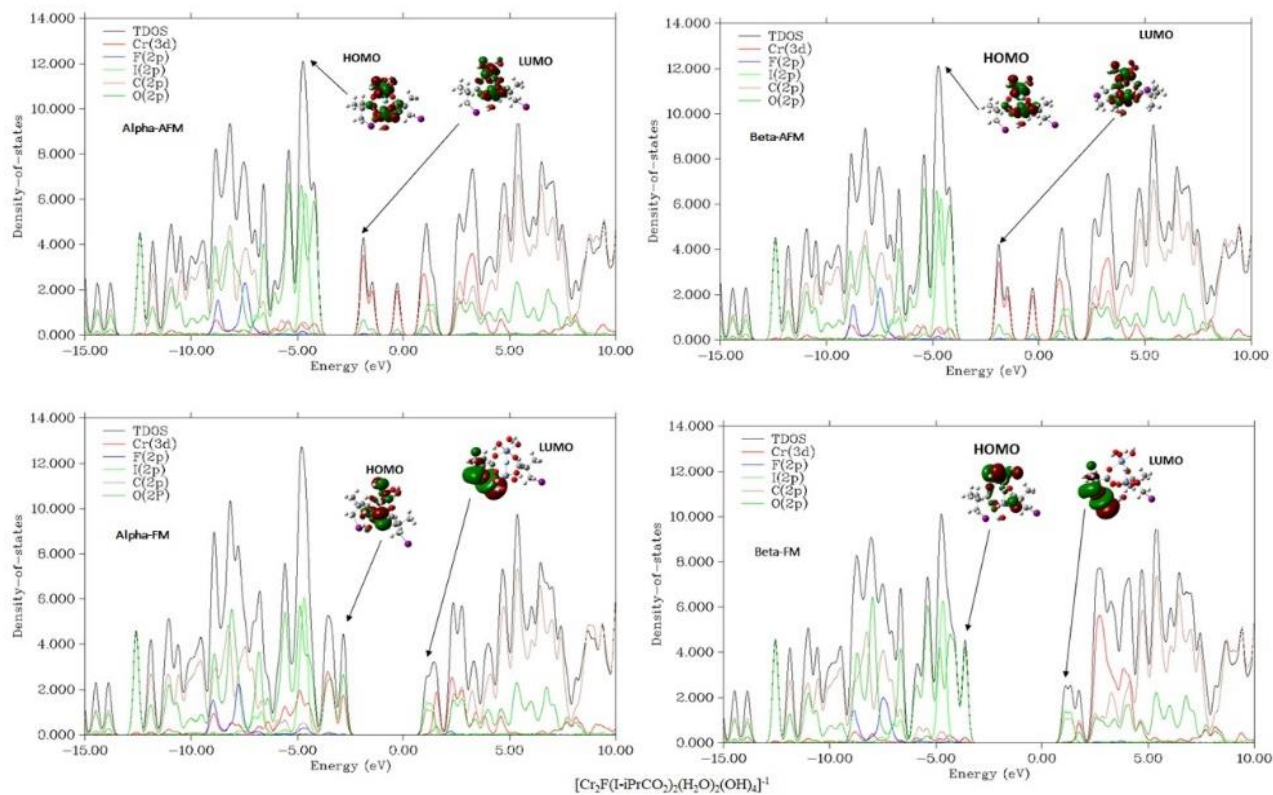
شکل ۵. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{F}-\text{FM}) \text{ و } \text{AFM}] \text{iPrCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$



شکل ۶. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{Cl}-\text{FM}) \text{ و } \text{AFM}] \text{iPrCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$



شکل ۷. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{Br}-\text{FM})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$



شکل ۸. نمودارهای TDOS، PDOS همراه با اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO مربوط به دو حالت اسپینی α و β برای دو آرایش AFM و FM $[\text{Cr}_2\text{F}(\text{I}-\text{FM})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^{-1}$

جدول ۶. ترکیب اتمی اوربیتال‌های مولکولی مربوط به حالت‌های اسپینی مختلف آرایش FM $[Cr_2F(X-iPrCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ که X = بیانگر آنیون‌های F، Cl، Br و I است

Alpha							FM							
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	X-iPrCO ₂
۳/۹۶	۱۷/۱۰	۰	۰	۰/۳۴	۳۷/۷۰	۴۰/۸۹	۰/۲۹	۵۸/۷۲	۰	۰	۰/۸۳	۳۹/۱۸	۰/۹۵	X=F
۱/۲۸	۱۶/۶۰	۰/۰۷	۰/۰۹	۰/۲۵	۴۱/۶۰	۴۰/۱۴	۰/۲۸	۵۹/۱۲	۰	۰	۰/۴۷	۱۷/۱۲	۲۲/۹۷	X=Cl
۵/۷۹	۱۵/۱۲	۰/۶۸	۳/۱۵	۰/۲۰	۳۵/۹۱	۳۹/۱۰	۰/۳۰	۵۸/۷۷	۰	۰/۰۱	۰/۵۶	۲۶/۷۶	۱۳/۵۶	X=Br
۴۳/۲۴	۰/۹۳	۰/۰۳	۵۵/۳۸	۰	۰/۲۱	۰/۰۸	۰/۲۸	۵۸/۷۹	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۵۶	۳۰/۶۴	۹/۶۴	X=I
Beta							FM							
LUMO							HOMO							
C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	C	O	X2	X1	F	Cr2	Cr1	X-iPrCO ₂
۳۹/۷۱	۱۸/۹۰	۰	۰	۰	۱۷/۹۰	۲۳/۴۶	۰/۲۵	۹۱/۵۱	۰	۰	۱/۵۶	۱/۹۱	۴/۷۳	X=F
۴۰/۴۴	۲۰/۱۳	۰/۰۳	۰/۶۲	۰	۱۹/۸۷	۱۸/۸۹	۰/۶۷	۹۳/۴۱	۰	۰	۰/۶۳	۰/۶۱	۴/۶۵	X=Cl
۵۳/۸۹	۱/۷۰	۰	۴۲/۶۱	۰	۰/۸۷	۰/۹۰	۰/۸۳	۹۳/۸۹	۰	۰/۰۱	۰/۴۵	۰/۳۳	۴/۴۶	X=Br
۴۳/۳۱	۰/۹۸	۰/۰۴	۵۵/۳۲	۰	۰/۲۲	۰/۱۰	۰/۷۸	۹۳/۷۶	۰	۰/۰۳	۰/۵۴	۰/۶۱	۴/۲۵	X=I

۴. نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر جایگزینی لیگاند پل شده با سایر لیگاندهای ممکن برای دو کمپلکس $[Cr_2F(F-tBuCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ و $[Cr_2F(F-iPrCO_2)_2(H_2O)_2(OH)_4]^{-1}$ به عنوان دو مدل طراحی شده از کمپلکس‌های حلقوی بر پایه کروم، بر خواص الکترونی و همچنین ترکیب اوربیتال‌های مولکولی با استفاده از روش‌های تابعی چگالی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان داد که در آرایش AFM کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های پی والات هالوژن‌دار، تغییر حالت اسپینی بر گاف انرژی و انرژی فرمی تاثیری نداشته اما نوع آنیون پی والات هالوژن‌دار موجود در ساختار این دو کمیت را تغییر می‌دهد. این در حالی است که برای در آرایش FM مربوط به این کمپلکس‌ها، هر دو عامل حالت اسپینی و نوع آنیون پی والات هالوژن‌دار بر مقادیر گاف انرژی و انرژی فرمی تاثیر گذار هستند. در هر دو حالت اسپینی مربوط به آرایش AFM، در کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های X-tBuCO₂، با رفتن از آنیون پی والات فلئور به سمت آنیون پی والات ید مقادیر گاف انرژی و انرژی فرمی افزایش اما تنها در کمپلکس‌های حاوی آنیون پی والات برم این مقادیر کاهش می‌یابند. و در کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های X-iPrCO₂، جایگزینی آنیون پی والات فلئور با آنیون‌های پی والات کلر و ید منجر به افزایش گاف انرژی و افزایش انرژی فرمی می‌شود اما حضور آنیون پی والات برم در ساختار کمپلکس هر دوی این کمیت‌ها را کاهش می‌دهد. برای آرایش FM در هر دو حالت اسپینی این کمپلکس‌ها کاهش مقادیر گاف انرژی و افزایش انرژی فرمی مشاهده شد با این تفاوت که در حالت α مربوط به ساختار حاوی آنیون Cl-iPrCO₂ کمیت گاف انرژی افزایش یافته است.

بررسی ترکیب ساختاری اوربیتال‌های مولکولی HOMO و LUMO که با استفاده از روش تحلیل ساختاری WFN انجام شد، نشان داد که تغییر آنیون پی والات و رفتن از آنیون پی والات حاوی فلئور به سمت ید در کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های X-tBuCO₂ منجر به افزایش سهم اوربیتال‌های np آنیون پی والات در ترکیب این اوربیتال‌های مولکولی می‌شود. این در حالی بود که در کمپلکس‌های حاوی آنیون‌های X-iPrCO₂ چنین روند مشخصی برای تمامی حالت‌ها مشاهده نشد. در اوربیتال‌های مولکولی HOMO مربوط به آرایش AFM در هر دو حالت اسپینی فقط دو آنیون پی والات حاوی برم و ید در ترکیب اوربیتال مولکولی سهم داشتند. اما هیچ یک از آنیون‌های پی والات سهمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی LUMO این آرایش نداشتند. در اوربیتال‌های مولکولی LUMO مربوط به آرایش FM در هر دو حالت اسپینی، بیشترین سهم آنیون پی والات در ترکیب اوربیتال مولکولی متعلق به اوربیتال‌های np آنیون پی والات حاوی ید و کمترین آن آنیون پی والات حاوی فلئور بود.

اوربیتال‌های اتمی np آنیون پی والات حاوی ید بیشترین سهم آنیون پل ساز در ترکیب ساختاری اوربیتال مولکولی HOMO را داشتند. اما در اوربیتال‌های مولکولی HOMO مربوط به آرایش FM در هر دو حالت اسپینی باز هم به غیر از دو آنیون پی والات حاوی برم و ید هیچ یک از آنیون‌های پی والات سهمی در تشکیل اوربیتال‌های مولکولی LUMO هر دو آرایش نداشتند.

۵. مراجع

- [1] Ślusarski, T., Brzostowski, B., Tomecka, D.M. and Kamieniarz, G., 2010. Application of the package SIESTA to linear models of a molecular chromium-based ring. *Acta Physica Polonica A*, 118(5), pp.967-968.
- [2] Boys, S.F., 1950. Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200(1063), pp.542-554.
- [3] Wernsdorfer, W., 2010. Molecular nanomagnets: towards molecular spintronics. *International journal of nanotechnology*, 7(4-8), pp.497-522.
- [4] Overgaard, J., Iversen, B.B., Palić, S.P., Timco, G.A., Gerbelev, N.V., Larsen, F.K. Host-Guest Chemistry of the Chromium-Wheel Complex [Cr8F8 (tBuCO₂)₁₆]: Prediction of Inclusion Capabilities by Using an Electrostatic Potential Distribution Determined by Modeling Synchrotron X-ray Structure Factors at 16 K. *Chemistry—A European Journal*. 2002, 8, 2775-86.
- [5] Park, J., Yang, H., Park, K.S. and Lee, E.K., 2007. Spin-Polarized Current of a Transistor in Single Mn₁₂ Molecular Magnets. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 7(11), pp.4111-4115.
- [6] Kobayashi, A., Okano, Y. and Kobayashi, H., 2006. Molecular design and physical properties of single-component molecular metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(5), pp.051002-051002.
- [7] Hanf, S., Matthews, P.D., Li, N., Luo, H.K. and Wright, D.S., 2017. The influence of halides in polyoxotitanate cages; dipole moment, splitting and expansion of d-orbitals and electron-electron repulsion. *Dalton Transactions*, 46(2), pp.578-585.
- [8] Holland, J.P., Barnard, P.J., Bayly, S.R., Dilworth, J.R., Green, J.C. Electronic absorption spectroscopy and time-dependent density functional theory calculations on the nickel (II) complex of 1, 4-bis (pyrrol-2-ylmethyleneamino) butane. *Inorganica Chimica Acta*. 2009, 362, 402-6
- [9] Park, J., Yang, H., Park, K.S. and Lee, E.K., 2007. Spin-Polarized Current of a Transistor in Single Mn₁₂ Molecular Magnets. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 7(11), pp.4111-4115.
- [10] Bellini, V. and Affronte, M., 2010. A density-functional study of heterometallic Cr-based molecular rings. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(46), pp.14797-14806.

- [11] Christian, P., Rajaraman, G., Harrison, A., McDouall, J.J., Raftery, J.T. and Winpenny, R.E., 2004. Structural, magnetic and DFT studies of a hydroxide-bridged {Cr 8} wheel. *Dalton Transactions*, (10), pp.1511-1512.
- [12] Googheri, M.S., Abolhassani, M.R. and Mirzaei, M., 2019. A molecular modelling study of the effects of pivalate ligand substitutions on the magnetic properties of chromium-wheels host complexes. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 87, pp.41-47.
- [13] Becke, A.D., 1993. Becke's three parameter hybrid method using the LYP correlation functional. *J. Chem. Phys*, 98(492), pp.5648-5652.
- [14] Schäfer, A., Horn, H. and Ahlrichs, R., 1992. Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4), pp.2571-2577.
- [15] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H. and Li, X., 2009. Wallingford. *CT: Gaussian Inc.*
- [16] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A. and Nakatsuji, H., 2009. GaussianVersion 3.09; revision A. 1; *Gaussian. Inc.: Wallingford, CT.*
- [17] Szczepanik, D.W. and Mrozek, J., 2013. Nucleophilicity index based on atomic natural orbitals. *Journal of Chemistry*, 2013.
- [18] Lu, T. and Chen, F., 2012. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of computational chemistry*, 33(5), pp.580-592.

Effects of pivalate ligand substitutions on the electronic properties of chromium-wheels host complexes; A molecular modelling study

Motahareh sadeghi googheri^{1*}

Physics Department, Sirjan Branch, Islamic Azad University, Sirjan, Iran¹

Submitted: 09 April 2020, Revised: 13 July 2020, Accepted: 18 July 2020

Abstract

In this study, the effect of substitution of pivalate ligands with halogenated X-tBuCO₂ and X-iPrCO₂ ligands, (where X represents F, Cl, Br and I halogens) on the electronic properties of binuclear chromium (III) model ([Cr₂F(tBuCO₂)₂(H₂O)₂(OH)₄]-1) were evaluated by density functional theory (DFT) methods. For this purpose, two complexes of [Cr₂F(X-tBuCO₂)₂(H₂O)₂(OH)₄]-1 and [Cr₂F(X-iPrCO₂)₂(H₂O)₂(OH)₄]-1 complexes were designed that in the first type, one of methyl groups were halogenated, namely one of its hydrogens were replaced with halogen atom (3-Halogeno-2,2-dimethylpropanoate) while in the second type, one of the methyl groups was entirely substituted with the halogen atom (2-Halogeno-2-methylpropanoate). Results showed that in X-tBuCO₂ and X-iPrCO₂ anionic ligands, for AFM complexes increased energy band gap of the complex by going from F- to I- ions but substitution by Br-iPrCO₂-containing decreased it and for FM complexes the replacement of fluorine pivalate ligand by with halogen anions (Br- and I-) decreased energy band gap of the complexes but only in the case of α - spin Cl-iPrCO₂-containing increased it. Also Total density of state (TDOS) and Partial density of state (PDOS) for complexes were calculated.

Keywords: DFT, Halogenation effect, Border orbitals, DOS, Molecular nanomagnets.

*Corresponding author : Motahareh sadeghi googheri

Address: Department of Physics, Sirjan Branch, Islamic Azad University, Sirjan, Iran

Tel: 0344230634

E-mail: sadeghim1927@gmail.com