

Rezumat

al raportului științific final pe Proiectul ”Comutatori Moleculari Optici și Magnetici: Perspective Pentru Aplicații Practice”, cifrul Proiectului 17.80013. 5007.08/6222STCU, directorul proiectului dr. hab. Sofia CLOCHIȘNER

Au fost propuse abordările teoretice noi pentru explicarea proprietăților magnetice și optice reglabile ale materialelor noi promițătoare pentru aplicarea practică. Pentru complexul binuclear [(BBP)Fe(CN)₃Co(PY5Me₂)]·2.5CH₃OH în starea solidă a fost elaborat modelul în cadrul căruia a fost interpretat fenomenul crossoverului de spin demonstrat de ionul de cobalt. Au fost evidențiate condițiile fizice pentru care acest complex în starea solidă poate fi utilizat ca comutator magnetic. În cadrul metodei DFT pentru acest complex binuclear și complexii mononucleari ai fierului dizolvați în soluția DMSO care reprezintă părțile constituente ale lui au fost optimizate structurile geometrice, calculate spectrele vibraționale și de absorbție în absența sau prezența protonilor atașați care apar în acești complecși după adăugarea acidului trifluoroacetic în DMSO. Pentru complexii [(BBP)Fe^{III}(CN)₃]²⁻, [(H₂BBP)Fe^{III}(CN)₃], [(BBP)Fe^{III}(CN)₃ Co^{II}(PY5Me₂)], [(H₂BBP)Fe^{II}(CN)₃ Co^{III}(PY5Me₂)]²⁺ a fost obținută o concordanță destul de bună dintre datele experimentale asupra spectrelor de absorbție și cele calculate prin metoda DFT. A fost demonstrat că protonarea complexului binuclear [(BBP)Fe(CN)₃Co(PY5Me₂)] dizolvat în soluția DMSO duce la deplasarea benzii metal-ligand în partea albastră a spectrului optic și dă posibilitatea de a utiliza acest complex în calitate de comutator optic.

A fost elaborată abordarea nouă atotcuprinzătoare pentru descrierea tranzițiilor de spin în stare solidă în complexii care conțin un număr arbitrar de ioni de metal implicați în aceste tranziții și care pot avea o formă geometrică arbitrară. Trăsătura cea mai atractivă a acestei abordări este considerarea faptului că în aceste sisteme liganzii ionilor de metal participă în două tipuri de vibrații, și anume, în vibrațiile moleculare și cele cristaline. Primele vibrații determină spectrul energetic al unui singur ion de metal, iar vibrațiile cristaline realizează cuplajul dintre ioni și sunt responsabile pentru efectul cooperativ. În cadrul acestei abordări au fost descrise cu succes caracteristicile magnetice observabile ale compuşilor tetranucleari [Fe(tpa){N(CN)₂}]₄·(BF₄)₄·(H₂O)₂ și binucleari [{(Tp)Fe(CN)₃}{Co-(PY5Me₂)}]⁺.

Pentru prima dată în cadrul metodei DFT a fost explicat fenomenul crossoverului de spin în complexii Fe^{II} cu coordonarea N₄S₂. Calculele DFT au arătat că în polimorful α al compusului [Fe(bpte)(NCSe)₂] două tipuri de ioni de Fe^{II} demonstrează un comportament diferit: ionii de un tip rămân în starea *hs* în întregul interval de temperaturi, în timp ce ionii de alt tip manifestă crossoverul de spin. Tranzițiile de spin demonstrate de două tipuri de ioni în polimorful γ al compusului [Fe(bpte)(NCSe)₂] au loc la temperaturi diferite.

A fost elaborată o abordare teoretică nouă pentru examinarea efectelor câmpului electric *dc* în proprietățile magnetice și de polarizabilitate ale cristalelor care conțin clusterii moleculari binucleari d^n-d^{n+2} ca element structural. Interacțiunea de schimb Heisenberg, diferența în interacțiunea Coulomb pentru configurațiile posibile ale clusterului și cuplajul cu câmpul electric extern sunt considerate în modelul care prezice tranzițiile de spin induse de acest câmp și acompaniate de schimbările apreciabile în proprietățile magnetice și de polarizabilitate.

A fost examinat complexul valent-tautomerice plasat în câmpul electric *dc*. La rând cu interacțiunea cu acest câmp, modelul implicat ține cont de transferul intramolecular al electronului suplimentar precum și de interacțiunile vibronică și de schimb. Funcțiile vibronice și nivelele energetice obținute în rezultatul soluționării problemei vibronice dinamice pseudo-Jahn-Teller au fost utilizate pentru calculul dependenței de temperatură și de câmp a momentului magnetic molecular precum și a polarizării și formei benzii de absorbție în regiunea infraroșie care se referă la transferul electronului de pe ligandul catecholate pe ionul de metal. A fost prezis că aplicarea câmpului electric *dc* duce la polarizarea electrică și schimbarea semnificativă a proprietăților magnetice și spectroscopice. Este elucidată posibilitatea unică de a controla caracteristicile optice și de polarizabilitate ale moleculei valent-tautomerice cu ajutorul câmpului electric *dc*.

A fost efectuat studiul efectelor câmpului electric asupra stărilor de spin, proprietăților magnetice și distribuției sarcinii în clusterii trigonali care conțin o pereche de electroni sau goluri mobile. Aceste sisteme pot fi exemplificate cu molecule fizice compuse din punctele cuantice care pot primi electroni împerecheați precum și cu sistemele chimice care reprezintă clusterii trimerici trigonali cu valență mixtă în care doi electroni mobili sunt delocalizați asupra trei nuclee fără spin. Este demonstrat că schimbând magnitudinea câmpului electric și/sau orientarea lui se poate ajunge la un control eficient al proprietăților magnetice și electrice ale sistemelor examinate. În particular, la anumite condiții câmpul electric cu o intensitate accesibilă poate induce comutarea spinului în starea fundamentală.

Cu ajutorul metodei DFT au fost descrise tranzițiile de spin în complexii tetranucleari protonați $[\text{Fe}_4(\text{H}_n\text{L})_4]^{(n+)}$ ($n=8,6$) ai fierului (II). A fost demonstrat că în complexul $[\text{Fe}_4(\text{H}_8\text{L}_4)]^{8+}$ 2 ioni de fier(II) participă în transformarea spin crossover. Numai un ion de fier demonstrează tranziția de spin în complexul $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{L})_2(\text{HL})_2]^{6+}$. Astfel deprotonarea complexului duce la diminuarea numărului ionilor de fier(II) care participă în tranziția de spin ceea ce este în concordanță cu datele experimentale.

A fost analizată influența diferitor parametri intrinseci asupra transformării valent tautomerice în cristalul ce conține ca element structural clusterii binucleari în care ionii de Co și Cr sunt legați prin ligandul dhsq^{3-} care transferă electronul neimperechiat al acestuia la ionul de Co. Modelul elaborat ține cont de schimbul magnetic intramolecular, interacțiunile cooperative dipol-dipol și electron-deformațională și oferă o explicație rezonabilă a proprietăților magnetice observabile ale complexului $[(\text{Cr}(\text{SS-cth}))(\text{Co}(\text{RR-cth})-\text{dhsq})](\text{PF}_6)_3$.

Rezultatele obținute demonstrează că la anumite condiții sistemele examinate mai sus pot fi utilizate ca comutatori optici sau magnetici în electronica cuantică.