

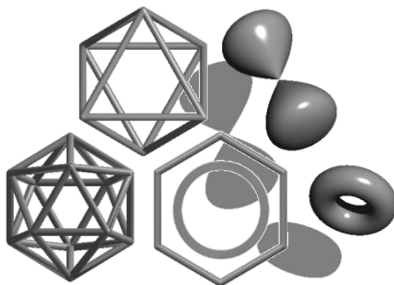


FACULTATEA DE CHIMIE

**MAGNETO-STRUCTURAL CHEMISTRY OF COORDINATION
COMPOUNDS. SYNTHESSES, ANALYSES, RATIONALES.**

Rezumatul tezei de abilitare

Dr. Marilena (FERBINTEANU) CIMPOESU



Bucuresti, 2024

Teza de abilitare descrie unitar munca mea din ultimele două decenii, înscrisă în paradigma magnetismului molecular, acordând o atenție deosebită raționalizării structurale, ca liant între obiectivele sintetice vizate și proprietățile sistemelor obținute, urmărind descifrarea mecanismelor și rădăcinilor cauzale, cu mize academice și perspective aplicative.

Am fost atrasă pe această cale, în etapele postdoctorale, în cadrul stagiilor din Japonia (bursa *Japan Society for Promotion Science*) și dezvoltând experiență în analiza structurală și sinteza fină anorganică, în timpul stagiului Alexander von Humboldt. Prin implicarea didactică, prețuiesc virtuțile raționalizării euristice și încerc să le aplic și în cercetare, șarjând o magneto-chimie structurală complexă, dezvoltată independent, pe parcursul proiectelor de cercetare (naționale de tip A, C, PCE, PCCE, internaționale, cooperări bilaterale, CREST, JSPS, COST).

Între cele două laturi ale chimiei structurale: experimentală (difracția de raze X) și teoretică (tehnicile specifice diferitelor sisteme și scopuri), există un limb de legătură format din așa-numitele modele fenomenologice, bazate pe parametri extrași din date experimentale. Ca o punte nouă între teorie și experiment, au apărut în ultimele decade coduri de calculator ușor de utilizat, folosind metode de tip DFT (Density Functional Theory), a căror manipulare este accesibilă unui chimist, necesitând un know-how chiar mai simplu decât operarea unui difractometru.

Pe lângă faptul că sunt implicată în partea experimentală a chimiei structurale (am înființat Laboratorul de Analiză Structurală în cadrul primei serii de proiecte Idei Complexe, PCCE), am deschis, în lucrările mele, punțile către modelarea aferentă magnetismului molecular. Stăpânesc partea de rutină a metodelor simple, pentru chestiunile avansate și dezvoltări metodologice colaborând foarte bine cu teoreticieni co-interesați în domeniu. Ca demers, activitatea acoperă partea experimentală, sintetică și instrumentală și pășește peste granițe interdisciplinare, abordând modelare avansată și interpretarea complexă. Cu ajutorul grupului de lucru, studenți și colaboratori, punând pe picior de egalitate experimentul și teoria, concepem studii de caz, consolidate experimental, pentru un anumit tip de efect magnetic, căutând noi chei asupra mecanismelor, prin examinarea structurilor moleculare și cristaline sintetizate, aplicând diferite niveluri de modelare și simulare, în scop explicativ și predictiv.

Conținutul tezei este organizat pentru a oglindi evoluția paradigmenlor magnetismului molecular. Capitolul I, dedicat realizărilor științifice, este structurat în trei părți. În istoria magnetismului molecular, prima interacțiune supusă atenției a fost cuplajul de schimb între spini. În paralel cu această evoluție, în Capitolului I.1 este examinat cuplajul de schimb între purtători

de spin d sau p , în sisteme moleculare și supramoleculare. Menționez, ca extrapolare interesantă, prezentarea unui polinuclear hexagonal de ioni de cupru(II), ca situație de aromaticitate coordinativă, analogă cuplajului de spin în benzen. În antiteză, un caz de patru spini $S=1/2$ (radicali nitroxid) auto-organizați în geometrie dreptunghiulară, este prezentat ca analog al ciclobutadienei și anti-aromaticității. Cu ocazia sistemelor nou sintetizate, am observat situația rară a unor cazuri exact rezolvabile ale Hamiltonianului de spin (modele de tip Kambe), adică tratabile fără a recurge la rutine informatice de tip cutie neagră.

În Secțiunea I.2 sunt prezentate aspecte legate de stările de spin și anizotropia magnetică în complexii metalelor tranziționale. Anizotropia magnetică este un ingredient cheie în atingerea caracteristicilor nominale ale comportării de magnet, care provine din efectul combinat al Câmpului Liganzilor (*Ligand Field-LF*) și cuplajul spin-orbită (SO), fenomenologia cea mai simplă a acestei îngemănări fiind cunoscută ca efect de scindare în câmp nul (*Zero-Field-Splitting, ZFS*). Abordând realist, complex și interdisciplinar, aceste efecte, am iluminat zone importante ale chestiunii anizotropiei magnetice. Printre prioritățile mondiale câștigate în domeniu, menționăm crearea unui instrumental metodologic original de reprezentare și analiză a anizotropiei, sintetizarea unuia dintre primele sisteme de magnet molecular monodimensional (*Single Chain Magnet-SCM*), primul SCM cu structură liniară și cu interacțiune feromagnetică. Comportamentul SCM se datorează ordonării feromagnetice a unităților complexe binucleare de Mn(III) cu funcție de magnet molecular (*Single Molecule Magnet-SMM*). Stereochimia de octaedru alungit face că ionii de Mn(III) să fie cele mai interesante specii în problema magnetismului complexilor d . Dorind să investigăm și tendința opusă, compresia axială, am ajuns, prin serendipitate, la cazul foarte rar al încrucișării de spin (*spin crossover*) în complecși ai manganului(III). Conversia de spin este o manifestare indusă de mecanisme interne similare anizotropiei, intervenția ordonării supramoleculare jucând un rol crucial în balanța fină a efectelor non-covalente.

Secțiunea I.3 este dedicată anizotropiei magnetice și particularităților structurale în combinațiile complexe cu lantanide. În istoria modernă, de 2-3 decade a magnetismului molecular, complecșii lantanidici au ocupat rolul lor firesc, dar, multă vreme nu au beneficiat de o raționalizare structură-proprietăți consistentă, în contrast cu amploarea sistematizării cunoscută în magneto-chimia metalelor d . Prin coroborarea intimă a teoriei și experimentului, am realizat că problema tehnică ascunsă, ce obstrucționa progresul conceptual, consta în configurația de tip non-*aufbau* a ionilor

lantanidici în moleculă. Identificând soluții corespunzătoare, am deschis, pe terenul producției sintetice proprii, studii de caz pentru mecanismele generale ale cuplajelor antiferro- și feromagnetice în complecși d-f. Am interpretat în profunzime imbricarea schimb-anizotropie, cu ocazia sintetizării celui de al doilea SMM binuclear d-f din lume (o clasă care numără acum sute de membri). Am conceput și aplicat instrumente avansate și transparente de interpretare și reprezentare a magnetizărilor specifice de stare, pentru întreg spectrul nivelelor magneto-optice.

Capitolul 2 prezintă planuri de evoluție și dezvoltare a carierei profesionale, științifice și academice, direcții de cercetare, predare și moduri de acțiune pentru punerea în practică a acestora. Direcțiile de cercetare se situează în continuarea strategiilor prezentate în Capitolul 1, deoarece acestea oferă noi ramificații de diversificare, inovare și aprofundare. Lucrarea se încheie cu bibliografia corespunzătoare primelor două capitole.