

# Dezvoltari metodologice si experimente teoretice asupra regimului de legatura si proiectarea proprietatilor. De la atomi, la supra-molecule.

Raport 2013-2016

Dr. Fănică Cimpoescu

## Regim de legatura si proprietatile sistemelor cu ioni d si f continuti in fulerene, complexi si sisteme solide.

Proiectul descinde din preocupari precedente, aplicind metodologii originale dezvoltate anterior la noi sisteme si concepind tratamente inovatoare adoptate studiilor de caz. O directie importanta este tratarea ionilor lantanidici encapsulati in sisteme fulerenice, extinzind astfel area sistemelor f, de la complexi coordinativi, la specii relativ inedite si exotice, rolul teoriei fiind acela de a exploata la maximum putina informatie accesibila (cauzata de dificultatea obtinerii probelor in cantitati manevrabile experimental) si de a efectua predictii ce suplinesc parti din experiment.

Intrucit regimul de legatura in atare sisteme este comparabil cu cel din mai cunoscutele sisteme coordinative si retele solide bazate pe ioni lantanidici, deoarece stratul f este ecranat si slab interactiv cu exteriorul, particularitate manifesta si in alte specii, precum cele organometalice si aductii fulerenici, aplicam metodologiile asa numitei teorii a cimpului liganzilor (Ligand Field-LF), atat la nivelul sau fenomenologic cit si in extensia computationala ab initio. Pentru testarea metodelor computationale in reproducerea regimului de legatura tipic LF (scindari mici in ordinul  $10^2$ - $10^3$   $\text{cm}^{-1}$  a stratului f), am abordat ca sub-teme verificari si calibrari metodologice, pe sisteme coordinative continind ioni lantanidici si pe clusteri extrasi din retele solide. Intrucit aceste dezvoltari metodologice s-au dovedid interesante si laborioase, am pregatit doua lucrari in aceste directii distincte, una dedicata verificarii metodei prin reproducerea datelor unei serii complexi din literatura si una dedicata ionilor f incapsulati in retele solide, reconsidering o metoda de cimp al liganzilor numita modelul acoperirii angulare (Angular Overlap Model-AOM).<sup>1</sup> La acestea s-a adaugat o lucrare dedicata unui sistem fulerenic cu proprietati de magnet mono-ionic,<sup>2</sup> dezvoltata in cheia modelarii de cimp al liganzilor si predictiei proprietatilor cu ajutorul metodelor de calcul si interpretare concepute si testate in lucrarile relationate.

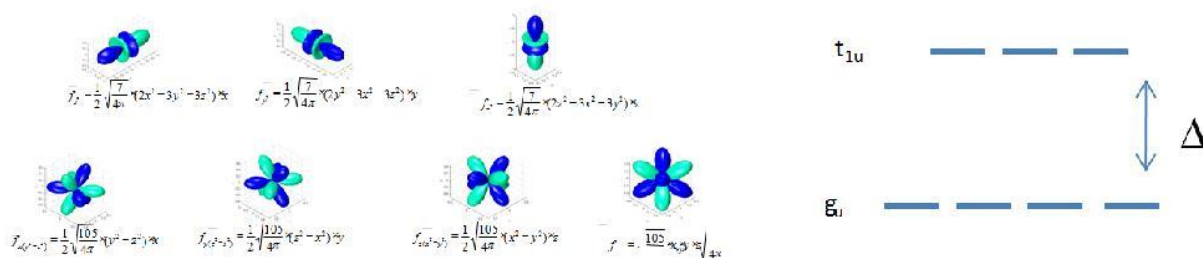
### Regim de legatura si stabilitate in sisteme LnC<sub>60</sub>.

Sistemele Ln@C<sub>60</sub> (Ln=Eu, Gd, Dy)<sup>3</sup> sint cunoscute si studiate in masura mult mai mica decit alte molecule endoedrice ale lantanidelor in fullerene, dar sint un punct convenabil de pornire in analiza unor proprietati de baza. Utilizind geometria optimizata a sistemului cu lutetiu, observam intii parametrii geometrici ai encapsularii, raza custii fulerenice, R, si un indice τ ce ar fi zero in situatia ipotetica a egalitatii celor doua tipuri de legaturi, C=C si C-C, din scheletul C<sub>60</sub> in simetrie icosaedrica. Relatia acestora cu lungimile de legatura este:

$$l_{C=C} = 2R(1 - 2\tau) / \sqrt{9\gamma^2 + (1 - 2\tau)^2} \quad (1.a)$$

$$l_{C-C} = 2R(1 + \tau) / \sqrt{9\gamma^2 + (1 - 2\tau)^2}, \quad (1.b)$$

unde  $\gamma = (1 + \sqrt{5})/2$  este numarul de aur. Astfel, pentru sistemul LuC<sub>60</sub> constituit din componente ionice, Lu(III) si C<sub>60</sub><sup>3-</sup>, avem R=3.536 Å si τ=0.011, adica o raza mai mica decit fullerita, C<sub>60</sub><sup>3-</sup>, libera (R=3.566 Å si τ=0.008) si chiar decit fullerena neutra (R=3.553 Å si τ=0.013), ceea ce atesta o interactie stabilizatoare. Energia totala de legatura, relativa la fragmentele ionice este destul de mare, -38.982 eV, partea majoritara provenind din interactia ionica (-23.304 eV) dar o cantitate semnificativa este datorata si interactiilor orbitale (-16.256 eV), in conditiile unei repulsii Pauli mult reduse (+0.578 eV).



**Sinopsis 1.** Schema scindarii in cimp icosaedric exercitat de C<sub>60</sub><sup>3-</sup> a stratului f din sisteme Ln@C<sub>60</sub>.

Desi energia globala de coeziune este destul de mare, magnitudinea scindarii de cimp al liganzilor, notata Δ in Sinopsis 1, este foarte redusa. Metode multi-configurale self-consistente (CASSCF-Complete Active Space Self Consistent Field), estimeaza, din scindarea termenului <sup>7</sup>F al sistemului TbC<sub>60</sub>, un parametru Δ=2.8 cm<sup>-1</sup>, pentru spatierea nivelelor t<sub>2u</sub> si g<sub>u</sub> ce formeaza reprezentarile stratului f in simetria icosaedrica, I<sub>h</sub>. In aceste conditii, modelarea computationala este relativ riscanta, aflata la limita preciziei numerice, selectind alte sisteme pentru studiul ulterior, care deasemeni au si proprietati speciale ce le fac foarte interesante, ca principiu si potentiala aplicabilitate.

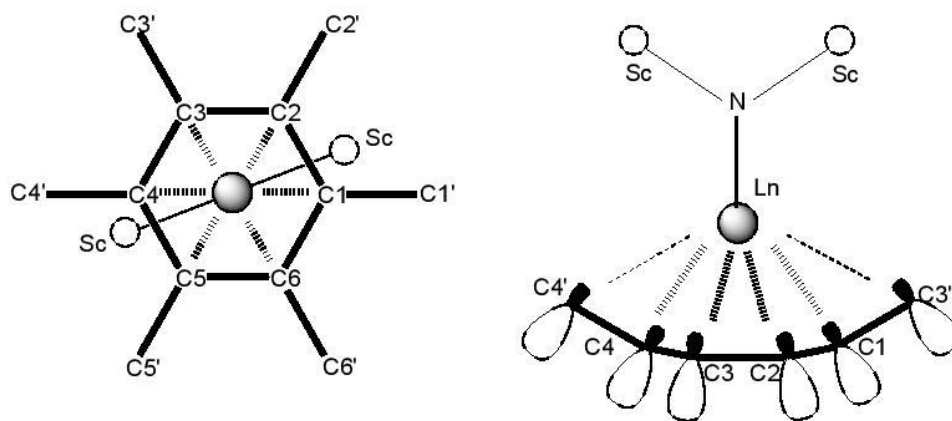
*Abordarea teoretică, de cimp al liganzilor, a regimului de legatura și anizotropia magnetica în fulerena endoedrica DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>, cu proprietati de magnet mono-ionic.*

O clasa remarcabila de sisteme lantanido-fulerenice endoedrice este reprezentata de cusca icosaedrica C<sub>80</sub> incorporind un triunghi de ioni metalici, triplu legati de un atom central de azot, diferite sisteme Ln<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>, cu ioni lantanidici trivalenti (Ln=Gd, Tb, Dy, Ho) fiind investigate in cheia proprietatilor magnetice speciale.<sup>4</sup> Sistemele homometalice cu aceasta topologie si compozitie mixta Ln<sub>x</sub>M<sub>3-x</sub>N@C<sub>80</sub>, sint de asemenea cunoscute,<sup>5</sup> un caz provocator fiind sistemul DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub><sup>6</sup> care prezinta comportare speciala de Single-Ion-Magnet (SIM), similara cu cea evidentiata anterior in mononucleari de tipul bis (ftalo-cianinato) lantanid: [Pc<sub>2</sub>Tb]<sup>-</sup>, [Pc<sub>2</sub>Dy]<sup>-</sup> ori [Pc<sub>2</sub>Ho]<sup>-</sup>.<sup>7</sup> Proprietatea SIM este o fateta uimitoare a paradigmei Single Molecule Magnet (SMM),<sup>8</sup> care initial a fost presupusa in compuși de coordinare cu nuclearitate mare<sup>9</sup> și treptat identificata in sisteme mai mici<sup>10</sup>, până la binucleari.<sup>11</sup> Chimia fizica a ionilor de lantanide în interiorul fullerenei reprezinta o lume nouă, aflata inca in etapele inițiale de explorare, ce prezintă perspective promițătoare pentru un nou tip de magnetism molecular, șarjind catre subiectul în vogă al spintronicii, ca tehnologie a viitorului.<sup>12</sup>

Considerind sistemul de DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub> ca prototip pentru sisteme Magnet Mono Ionic (Single Ion Magnets -SIM), bazate pe fulerene endoedrice, prezentam metodologii avansate și calcule state-of-the-art pentru analiza structurii electronice și a relației sale cu proprietățile magnetice datorate ionului de Dy(III). Rezultatul calculelor cuanto- chimice este decriptat în sensul conceptelor de cimp al liganzilor (LF) în aspecte cantitative și calitative, extragind seturile parametrice complete și interpretind tabloul într-o cheie euristica. Un rezultat important este caracterizarea anizotropiei magnetice în stările fundamentala și excitate, prin determinarea diagramelor polare ale funcțiilor de magnetizare specifice fiecărei stari, oferind o imagine vizuală clară pentru orientarea axei de usoara magnetizare și răspunsul la perturbatii magnetice aplicate din diferite direcții spațiale. Funcțiile de magnetizare specifice fiecărei stari sint derivate in raport cu câmpul magnetic, luate pentru o anumită valoare proprie a spectrului calculat, harta lor precizind informațiile legate de axa corespunzatoare de magnetizare. Metodologia este proiectata exploitind date din cutia neagră a calculelor ab initio Spin-Orbita (SO) și implementand dependenta de cimpul magnetic, ceea ce permite simularea din principii prime a proprietăților magnetice. Curbele de magnetizare calculate corespund masuratorilor experimentale. Abordarea prin calcul a proprietăților fulerenelor endoedrice este un obiectiv important, ajutind pentru completarea deficitului de date experimentale cu privire la un astfel de sistem, determinate de lipsa unor cantitati masurabile din astfel de probe.

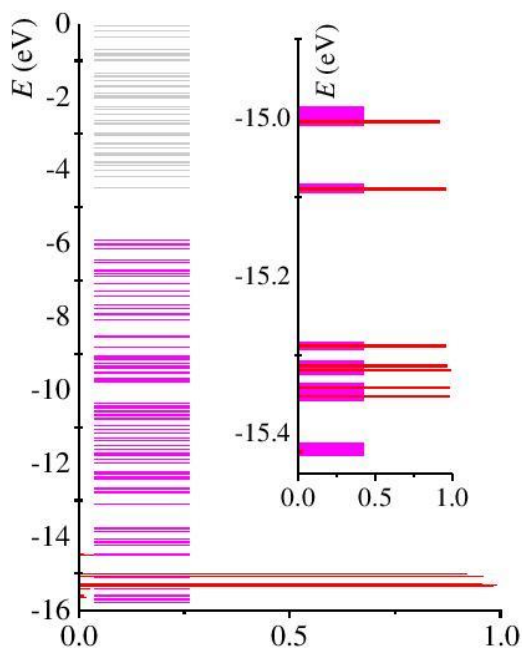
### *Geometria moleculara si caracteristici generale ale legaturii.*

Înainte de a intra în problema principală a calculului ab initio dedicat specificității stratului f în structura electronică și proprietățile magnetice ale sistemului DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>, vom considera în preambul o descriere generală structurală. Deoarece geometria globală a moleculei poate fi percepută corespunzător de la imaginea următoare dedicate orbitalilor moleculari sau desenelor cu hărțile polare ale anizotropiei, sau din imaginile unor lucrări,<sup>4, 5, 6</sup> vom începe cu imaginea idealizată din Schema 1. Aceasta este bazată pe geometria noastră optimizată. Folosim congenerul LuSc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>, pentru a evita complicațiile și nesigurările conceptuale legate de stratul f deschis în abordarea clasică de tip Density Functional Theory (DFT), pe care se bazează optimizarea, procedurile CASSCF fiind altminteri mult prea costisitoare pentru acest scop. Considerând scopul nostru ca aspect semicantitativ al mecanismelor de interes (schema de Cimp al Liganzilor și anizotropie magnetică), concluziile nu pot fi modificate prin mici incremente în lungimi de legatură și parametri angulari. De fapt, este posibil ca mai multe minime locale să fie identificate având în vedere versatilitatea raportată pentru orientarea entității încapsulate,<sup>13</sup> dar ne limităm la idealizarea actuală, ca reprezentativă pentru obiectivul stabilit. Fiind conștienți de impactul posibil al așa-numitei contracții lantanidice, și anume scăderea lentă și constantă a razei ionice de-a lungul seriei f în tabelul periodic,<sup>14</sup> se poate accepta că sistemul Lu poate furniza legături chimice subestimate în raport de cel cu Dy. Cu toate acestea, efectul nu este dramatic, lungimile de legatură pot varia cu doar 3% în izomorfi moleculari ai lantanidelor plasate la diferite extreme în seria f. În același timp, fulerena este un edificiu rigid și nu ne putem aștepta ca legatură destul de slabă (practic ionică) cu lantanidul să poată modula în mod decisiv parametrii geometrici. Cu alte cuvinte, fulerena însăși constrânge legăturile în unitatea DySc<sub>2</sub>N. Astfel legatură optimizată N-Lu este de 2.133 Å, sensibil mai scurtă decât legăturile coordinative obișnuite în complexii lantanidici. De exemplu, în analogul diamagnetic [Pc<sub>2</sub>Lu]<sup>(-)</sup> al complexilor cunoscuți ca sisteme de tip Ishikawa<sup>7</sup> distanțele medii Lu-N sunt în jur de 2.37-2.39 Å.<sup>15</sup> Se pare că fragmentul DySc<sub>2</sub>N este constrâns către lungimi de legatură comprimate în interiorul cuspului de fulerena. Într-o descriere aproximativă, sugerată în Schema 1, legatură N-Ln este orientată către centrul unei fețe hexagonale a C<sub>80</sub>, atomii corespunzători C1-C6 formând prima înconjurare, cea de a doua, schitată de C1'-C6', fiind atribuită celui de al doilea cerc de atomi capabili să exercite o perturbare LF ionului lantanidic. Întregul sistem are o simetrie C<sub>2</sub>, de exemplu legăturile Ln-C1 și Ln-C4 fiind echivalente. Astfel, menționând simetria razelor de coordonare independente, următoarele lungimi de legatură au fost obținute prin optimizare DFT: R(Ln-C1)=2.482 Å, R(Ln-C2)=2.485 Å, R(Ln-C3)=2.482 Å, pentru cele mai apropiate contacte și R(Ln-C1')=2.892 Å, R(Ln-C2')=2.94 Å, R(Ln-C3')=2.895 Å pentru următorii vecini.



Schema 1.

Calitativ, sistemul poate fi caracterizat printr-un caracter axial puternic efectiv datorat legăturii scurte cu atomul de azot și distanței mai mari față de cușca de carbon. Deoarece densitatea de electroni este situată pe suprafața exterioară a fullerenei, așa cum se sugerează în partea dreaptă a Schemei 1, prin orientarea lobilor mici ai orbitalilor hibridi spre lantanid, perturbațiile interioare datorate atomilor de carbon pot fi considerate relativ mici. Regimul de legatură, în general, poate fi caracterizat ca fiind similar compuşilor organometalici ai lantanidelor.



**Sinopsis 2.** Diagrama energiilor MO din calculul DFT (BP86/TZP) pentru complexul  $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$  incluzând, pe abscisa, histograma conținutului de tip  $f$  pentru fiecare AO. Inset: Secvența marită conținând orbitale cu caracter preponderent  $f$ .

Pentru a ilustra complicitățile de principiu ale tratamentului de structură electronică în sistemele f prezentăm în Sinopsis 2 diagrama de orbitali moleculari a complexului  $\text{LuSc}_2\text{N}@C_{80}$ , reprezentând pe abscisa fracția de orbital atomic f în fiecare orbital molecular. Se poate observa că o serie de orbitali plasati între -15.5 și -15.0 eV, mult sub nivelul HOMO, localizat la aproximativ -6 eV, sunt aproape complet de tip f (prezentând fracțiuni apropiate de unitate). Astfel, putem identifica șapte orbitali atomici de tip f- (unele în relație reciprocă de cvasi-degenerare, liniile lor suprapunându-se în Sinopsis 2). Remarcăm posibilitatea degenerării accidentale cu orbitali moleculari aparținând restului moleculei, așa cum este cuplul de nivele apropiate de energia -15.0 eV, unul aparținând lantanidului, altul cuștii fulerenice. Există aproximativ 100 de orbitali moleculari dublu ocupați, plasati deasupra secvenței de tip f, situația ilustrând natura non-aufbau a compușilor cu ioni de lantanide. În actualul calcul, bazat pe un sistem de Lu(III) cu strat închis, configurația completă  $f^{14}$ , situația nu este nominal non-aufbau, dar este ilustrativă pentru congenerei cu strat parțial ocupat, deoarece este rezonabil să presupunem că fizica legăturii rămâne comparabilă, rezultând în situația stratului f parțial completat plasat sub multe orbitale moleculare complet ocupate ale scheletului molecular. O asemenea structură electronică este practic imposibilă să fie tratată în metode obișnuite self-consistente mono-determinant. Cadrul unrestricted DFT poate fi relativ ușor de folosit, fără probleme de convergență.<sup>16</sup> O analiză atentă poate arăta că, având stive diferite de orbitali moleculari pentru subsistemele  $\alpha$  și  $\beta$ , convergența este atinsă prin costul unei separări (ca energie și formă) nerezonabile fizic. Mecanismele ascunse din spatele calculelor de tip unrestricted nu sunt adecvate pentru exploatarea în continuare în interesul analizei de tip LF, chiar dacă pot oferi o descriere bună a distribuției de spin a stării fundamentale.

La scara moleculară mare și simetrie scăzută, abordarea non-rutină LF-DFT devine foarte laborioasă și ca urmare a efectelor degenerării accidentale și dificultății de atribuire ale orbitalilor moleculari de tip f în întreaga schemă. Din aceste motive tehnice, vom folosi în cele ce urmează calea calculelor de tip CASSCF. Ne vom limita, de asemenea, la nivelul CASSCF fără a încerca procedurile perturbative de ordin doi (PT2), în diversele lor implementări.<sup>17</sup> Am arătat anterior că, în complexii de lantanide, calculele CASSCF par să dea practic aceleași rezultate și după corecțiile PT2. Acest lucru se datorează faptului că această corecție este concepută pentru a contracara alegerea limitată a spațiului activ, lăsând în afara orbitali moleculari care pot fi relevanți pentru efectele investigate. Aceasta nu este valabilă în complexii lantanidici, deoarece -cu siguranță- pentru complecși mono-nucleari, fizica legată de natura LF și de magnetism este bine definită printr-o abordare CASSCF(7,n) (n electroni în 7 orbitale), care corespunde fenomenologiei configurației  $f^n$  a unui ion lantanidic dat.

Alaturi de sistemul de interes,  $\text{DySc}_2\text{N}@C_{80,6}$  consideram in actualul experiment computational congenerul  $\text{TbSc}_2\text{N}@C_{80}$ , care este deosebit de convenabil în interpretarea schemei LF. Dată fiind similitudinea generală a caracteristicilor de legatura ale lantanidelor din compuși izostructurali, concluzia din sistemul terbiu poate fi transferata, aproximativ, la cel de disprosiu. Calculul pe sistemul de Tb a fost realizat cu o metoda CASSCF(7,8), i.e. 8 electroni in 7 orbitali, corespunzind configuratiei  $f^8$ , facind medierea peste cele sapte stari ale termenului fundamental  $^7F$ . Similar, cazul Dy presupune calcule CASSCF(7,9), mediind cele 11 stari corespunzatoare scindarii LF ale termenului  $^6H$ . Datele sint prezentate in Tabelul 1, comparind rezultatele obtinute la utilizarea bazelor 6-31G vs. 6-31G\* care sint similare pentru fiecare compus lantanidic. Aceasta dovedeste ca demersul computational in sistemele lantanidice nu cere setari inalte, cu seturi de baza bogate pe intreaga molecula, deoarece fizica stratului f necesita doar o parte radiala rezonabila pentru orbitalele atomice f. In cazuri anterioare in care s-a tratat magneto-chimia complexilor f si d-f, utilizarea setului de baza SBKJC pentru lantanide conduce la o buna reproducere a datelor experimentale,<sup>18</sup> ceea ce ne determina sa credem in performantele sale rezonabile si in acest caz. Din fericire, mecanismele legate de magnetismul molecular determinat de stratul f în sine nu sunt atât de puternic dependente de setul de baza ca alte proprietăți, precum termochimia moleculară, ar putea fi.

**Tabel 1.** Rezultatul calculelor CASSCF pentru nivelele cele mai joase ale complexilor  $\text{LnDy}_2@C_{80}$ , cu doua seturi de baza (6-31G si 6-31G\*) pe fragmentul fullerenic. Cele sapte nivele ale cazului  $\text{Ln}=\text{Tb}$  corespund scindarii LF ale multipletului  $^7F$  si cele unusprezece stari pentru cazul  $\text{Ln}=\text{Dy}$  sunt relationate cu termenul  $^6H$ .

Ln	Tb	Tb	Dy	Dy
Set de baza C	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
1	0.0	0.0	0.0	0.0
2	91.5	85.7	2.0	1.8
3	454.5	467.4	787.4	797.6
4	508.1	520.0	792.2	801.8
5	1219.1	1260.1	919.3	952.7
6	1239.4	1263.7	978.1	1007.6
7	1285.9	1306.1	1113.3	1147.2
8			1138.5	1172.2
9			1242.1	1269.5
10			1350.9	1378.0
11			1363.9	1388.4

Modelarea completa de cimp al liganzilor se face prin analiza analiza matricii Hamiltoniene ab initio CASSCF, prin fitarea la Hamiltonianul fenomenologic LF, în forma sa clasică:

$$\hat{H}_{LF} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q>0}^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \left[ B_q^k (Y_{k,q} + (-1)^q Y_{k,-q}) + i B_{-q}^k (Y_{k,-q} - (-1)^q Y_{k,q}) \right] + \sum_{k=2,4,6} \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} B_0^k Y_{k,0} \quad (2)$$

Deoarece definitia parametrilor  $B_q^k$  poate varia dupa conventii particularee (e.g. parametrizarea Wybourne)<sup>19</sup> ii convertim in asa numitii parametri Stevens normalizati,  $A_{k,q} \langle r^k \rangle$ <sup>[20]</sup> :

$$B_q^k = \lambda_{k,q} A_{k,q} \langle r^k \rangle, \quad (3)$$

prin rescalarea cu factorii  $\lambda_{kq}$  (gasiti in Tabelul 2.2. in monografia lui Newman).<sup>21</sup>

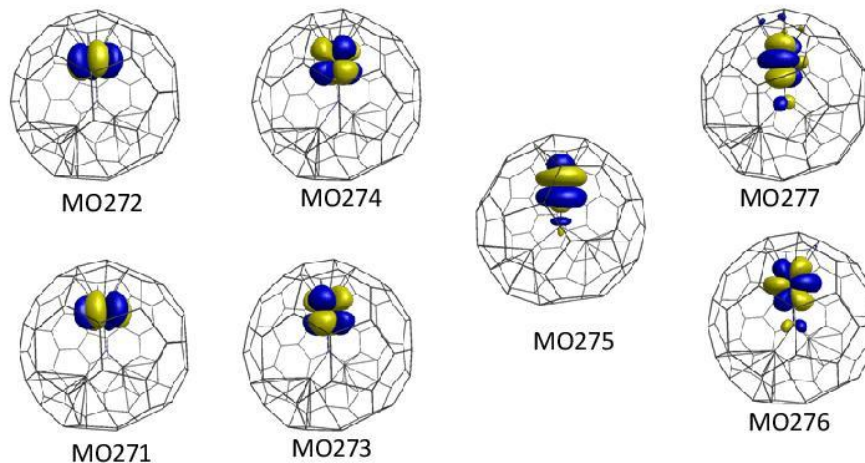
Date prelucrate din blocurile hamiltoniene ab initio (cu dimensiune  $7 \times 7$  în cazul terbiului, corespunzătoare termenului  ${}^7F$ , și  $21 \times 21$  pentru disprosiu, conținind termenii  ${}^6H$  și  ${}^6F$ ) fitate la expresiile analitice ale matricilor LF sint prezentate in Tabelul 2.

**Tabel 2.** Parametrii  $A_{k,q} \langle r^k \rangle$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) rezultati din analiza LF a datelor a ab initio computed pentru  $\text{LnSc}_2\text{NC}_{80}$  (Ln=Tb, Dy) .

Ln Basis set on C	Tb 631-G	Tb 631-G*	Dy 631-G	Dy 631-G*
$A_{2,-2} \langle r^2 \rangle$	-40.5	-45.2	0.0	0.0
$A_{2,0} \langle r^2 \rangle$	1065.0	1095.1	1321.0	1346.0
$A_{2,2} \langle r^2 \rangle$	-164.4	-126.1	-148.1	-149.9
$A_{4,-4} \langle r^4 \rangle$	-38.5	-45.0	0.0	0.0
$A_{4,-2} \langle r^4 \rangle$	7.5	11.1	-0.9	-1.3
$A_{4,0} \langle r^4 \rangle$	86.3	90.1	88.8	91.8
$A_{4,2} \langle r^4 \rangle$	-18.9	11.7	12.0	14.0
$A_{4,4} \langle r^4 \rangle$	25.0	22.9	19.8	17.9
$A_{6,-6} \langle r^6 \rangle$	123.3	114.4	112.3	103.2
$A_{6,-4} \langle r^6 \rangle$	78.9	87.8	83.1	81.0
$A_{6,-2} \langle r^6 \rangle$	-31.4	-29.1	-38.9	-37.8
$A_{6,0} \langle r^6 \rangle$	-46.2	-44.1	-46.1	-43.7
$A_{6,2} \langle r^6 \rangle$	96.6	106.5	109.4	108.4
$A_{6,4} \langle r^6 \rangle$	-48.4	-44.0	-41.4	-40.5
$A_{6,6} \langle r^6 \rangle$	19.4	17.9	16.4	14.9



Este interesant de inspectat orbitalele canonice ale moleculei DySc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. Forma și ordinea este similară pentru congenerul de terbiu, aspectul calitativ fiind, de asemenea, independent de setul de bază. Se observă că formele MO sint similare orbitalelor f pure, în definiția simetrie axială ordonarea aproximativa fiind {xyz, z(x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)}, {x(x<sup>2</sup>-3y<sup>2</sup>), y(3x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>)}, z<sup>3</sup>, {xz<sup>2</sup>, yz<sup>2</sup>}.

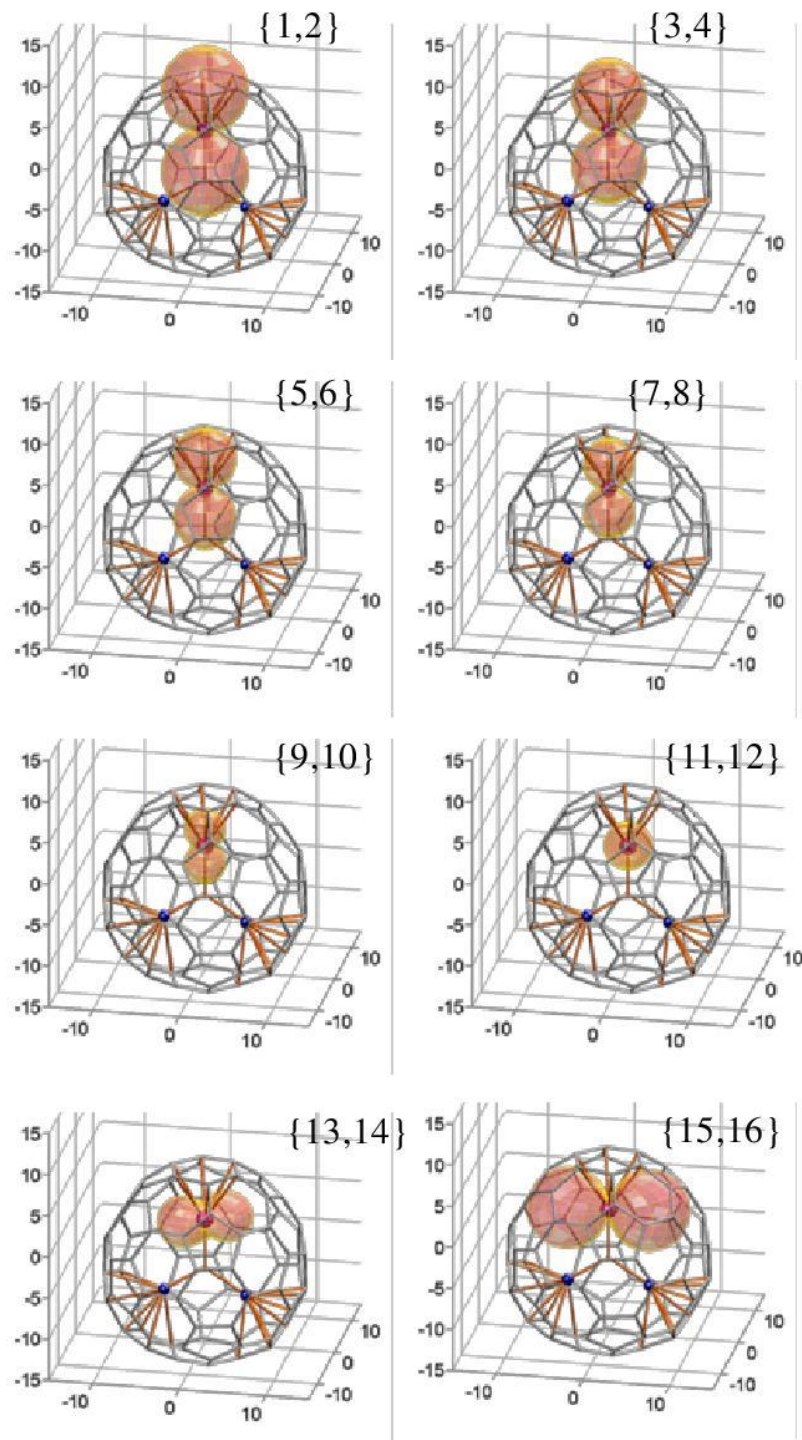


**Sinopsis 3.** Orbitalii moleculari canonici proveniti dintr-un calcul CASSCF(7,9) pentru sistemul DySc<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. Etichetele corespund numarului de ordine din lista de orbital moleculari.

Ne vom concentra din nou atenția asupra sistemului DySc<sub>2</sub>NC<sub>80</sub>. Un mod foarte sugestiv de a discuta problema anizotropiei, constă în generarea hărților polare ale derivatelor valorilor proprii ale Hamiltonianului ab initio CASSCF-SO in raport de cimpul magnetic:

$$M_i(\theta, \varphi) = -(dE_i / dB)_{\theta, \varphi} \quad (4)$$

numite magnetizare specifica de stare. Magnetizarea macroscopica este o statistică pe astfel de componente. Hărțile polare pentru stările ale sistemului discutat sint reprezentate în Sinopsis 4. Extensiile maxime ale lobilor magnetizare pentru cupluri de stari de la {1, 2} la {9, 10}, corespund respectiv valorilor {9.95, 8.52, 7.20, 5.88, 4.36} μ<sub>B</sub>. Aceste mărimi sint aproape de seria {10.00, 8.67, 7.33, 6.00, 4.67} μ<sub>B</sub> obținută cu estimarea ideală g<sub>J</sub> = 4/3 și proiecțiile J<sub>z</sub> = {±15/2, ±13/2, ±11/2, ±9/2, ±7/2}. Un rezultat nebanal este că anizotropia nivelelor mai înalte se abate de la modelul axial și arată lobi aproximativ plasati în planul Sc<sub>2</sub>N. În cazul starilor superioare, J<sub>z</sub> nu mai este un bun număr cuantic, hartile polare de magnetizare fiind orientate catre alte axe (x, in planul xz).



**Sinopsis 4.** Hărți polare ale funcțiilor de magnetizare specifice de stare pentru componentele scindate LF ale multipletului  $J = 15/2$ , rezultate din calcule ab initio. Cadrul 3D în fiecare panou corespunde componentelor  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  ale magnetizării (de la  $-15\mu_B$  la  $+15\mu_B$  pe fiecare axă).

## Interactiile non-covalente de spin in sisteme cu ioni encapsulati endoedric.

*Structura electronica, magnetism si cuplaj de spin in Ln<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> si sisteme relationate Ln<sub>2</sub>@C<sub>79</sub>N. Calcule si interpretari. Predictia proprietatilor optice si magnetice.*

Un preambul metodologic pregatitor abordarii sistemelor endoedrice metalo-fullerenice a constat in elaborarea unui model de cimp al liganzilor extins la mai multe straturi electronice. Aceasta metoda, publicata recent,<sup>1</sup> este schitata in Sinopsis 5. Dezvoltarea este necesara, conceptual si tehnic, pentru a descrie inconjurarea cu deformatie polara ridicata resimtite de ionii metalici incapsulati asimetric.

Metodele traditionale de cimp al liganzilor sint consacrate pentru un singur strat, fie de tip d pentru complexi ai ionilor metalici de tranzitie,<sup>22</sup> ori de tip f, pentru sisteme lantanidice.<sup>23</sup> In fiecare situatie descrierea este tacit afectata de asa-numitul efect de holohedrizare.<sup>24</sup>

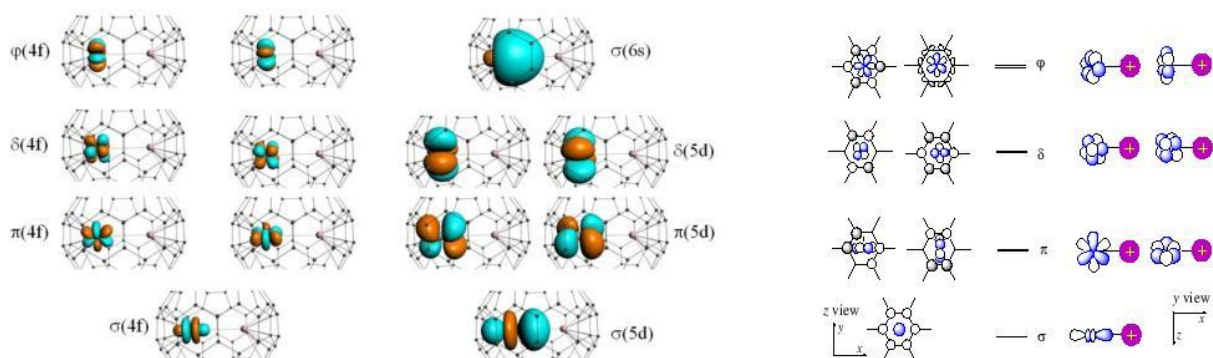
$$\begin{aligned}
 V_{2f}(4f) &= \sum_{k=0,2,4}^k \sum_{\sigma=\pi} B_q^k(4f) C_q^{(k)} & \langle 3, \mu | V_{2f} | 3, \nu \rangle &= \sum_{k=1}^{ligandf} \sum_{\lambda=\sigma, \pi} D_{\mu\lambda}^{4f}(k) D_{\nu\lambda}^{4f}(k) e_{\lambda,k}(f) \\
 V_{2f}(4f, 5d) &= \sum_{k=1,3,5}^k \sum_{q=k} B_q^k(4f, 5d) C_q^{(k)} & \langle 3, \mu | V_{2f} | 2, \nu \rangle &= \sum_{k=1}^{ligandf} \sum_{\lambda=\sigma, \pi} D_{\mu\lambda}^{4f}(k) D_{\nu\lambda}^{5d}(k) e_{\lambda,k}(fd) \\
 V_{2f}^d(4f, 5d) & & \langle 2, \mu | V_{2f} | 2, \nu \rangle &= \sum_{k=1}^{ligandd} \sum_{\lambda=\sigma, \pi} D_{\mu\lambda}^{5d}(k) D_{\nu\lambda}^{5d}(k) e_{\lambda,k}(d) \\
 V_{2f}(5d) &= \sum_{k=0,2,4}^k \sum_{q=k} B_q^k(5d) C_q^{(k)} & &
 \end{aligned}$$

**Sinopsis 5.** Reprezentarea schematica a matricii de cimp al liganzilor corespunzatoare modelului extins dublu-strat cu baza orbitala 4f si 5d .

Anume, oricare ar fi simetria de inversie a unui set orbital dat, para sau impara, (de exemplu, cu eticheta g pentru strat d, ori de simetrie u pentru f, respectiv), blocurile dd sau ff de Hamiltonian vor reprezenta doar simetrii de perturbare de tip g, din cauza evidenta a normelor de multiplicare:  $g \times g = g$ ,  $u \times u = g$ . In lucrarea publicata in tematica etapei anterioare,<sup>25</sup> dedicata sistemului DySc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>, ca prototip de Magnet Mono Ionic (Single Ion Magnets -SIM) fullerenic, am evidenciat limitarile impuse de efectul de holohedrizare atunci cind se ia in considerare doar cimpul liganzilor in stratul f. Ca atare, modelul expus in Sinopsis 5 -si dezvoltat in mod coroborat obiectivelor etapei- este necesar pentru depasirea acestor limitari.

Calcule aplicate pe sisteme<sup>26</sup> Gd<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> și Gd<sub>2</sub>@C<sub>79</sub> au folosit metoda densitatii proximale inghetate (Frozen Density Embedding) ce construiesc o perturbare consistenta cu sensul teoriilor

de cimp al liganzilor. Rezultatele sint ilustrate in Sinopsis 6, prin orbitalii Kohn-Sham corespunzatori si cu reprezentarea calitativa schemei de interactie pentru un centru metalic, in vecinatatea companionului sau din dimer, in fullereana.



**Sinopsis 6.** Orbitali de tip Frozen Density Embedding (FDE) pentru un centru Gd(III), in Gd<sub>2</sub>C<sub>80</sub> si Gd<sub>2</sub>C<sub>79</sub>N (panel stinga) si schema calitativa a interactiei (panel dreapta).

Considerind fitarea la modelul extins de cimp al liganzilor, vom lua energiile orbitale relative (exprimate in numere de unda):  $\epsilon(4f) = \{0, 137.1, 161.3, 467.8, 484.0, 903.4, 927.6\} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon(5d) = \{82870.1, 90153.7, 90387.6, 93565.6, 93654.3\} \text{ cm}^{-1}$  si  $\epsilon(6s) = 103519.0 \text{ cm}^{-1}$ . Pentru suita f se observa clar seria cu orbital non-degenerat drept cel mai scazut nivel, urmata de cupluri cvasi-degenerate, approximate de secventa  $\sigma < \pi < \delta < \phi$ . O regularitate similara,  $\sigma < \pi < \delta$ , se observa si pentru seria d : 0, 7283.6 , 7517.5 , 10695.5 , 10784.2  $\text{ cm}^{-1}$ . Se observa spatierea, in ordinul a sute de  $\text{ cm}^{-1}$ , pentru setul f, in timp ce stratul d arata o apertura totala de aproximativ de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , in concordanta cu asteptarile generale in privinta magnitudinii interactiei. Cu matricea corespunzatoare vectorilor proprii, energiile sint transformate intr-o matrice luata in baza orbitalelor atomice efective f, d si s. Parametrii de cimp al liganzilor fitati pentru Gd<sub>2</sub>@C<sub>79</sub>N sistem sint prezentati in Tabelul 3

Izomerul icosaedric al C<sub>80</sub> are un set orbital cvadruplu degenerat, ocupat doar cu o pereche de electroni:  $(g_g)^2$ . Aceasta situatie nu este convenabila pentru speciile neutre, degenerarea orbitala implicand instabilitate si distorsiuni. Structura strat inchis  $(g_g)^8$  este realizata pentru ionul hexa-negativ C<sub>80</sub><sup>6-</sup>, care devine astfel favorabil pentru gazduirea ionilor pozitivi, intregul asamblu fiind dovedit ca stabil. C<sub>79</sub>N are aceiasi schelet ca si C<sub>80</sub>, dar simetria moleculara este coborita la C<sub>s</sub>, neavind orbitali degenerati. Cu toate acestea, in situatie de cvasi-degenerare, tendinta pentru achizitionarea sarcinii negative se pastreaza, configuratia strat inchis fiind realizata de penta-anionul,  $(C_{79}N)^{5-}$ . In compusi Ln<sub>2</sub>@C<sub>79</sub>N, cusca formal incarcata cu sase electroni,  $(C_{79}N)^{6-}$ , poarta un electron neimperechat.

**Tabelul 3.** Parametrii de cimp al liganzilor fitati la calculele FDE pentru un centru Gd (III) in  $Gd_2@C_{79}N$ . Toate valorile sint in  $cm^{-1}$ .

$(ab)$	$(ff)$	$(dd)$	$(ss)$	$(fd)$	$(fs)$	$(ds)$
$B_0^0(ab)$	454.8	91008.6	99006.0	0.0	0.0	0.0
$B_0^1(ab)$	0.0	0.0	0.0	2937.1	0.0	0.0
$B_0^2(ab)$	-1420.9	-4578.2	0.0	0.0	0	-19096.9
$B_0^3(ab)$	0.0	0.0	0.0	853.7	1401.0	0
$B_0^4(ab)$	-156.6	-8240.9	0.0	0.0	0.0	0.0
$B_0^5(ab)$	0.0	0.0	0.0	-82.2	0.0	0.0
$B_0^6(ab)$	-46.2	0.0	0.0	-82.2	0.0	0.0

Sistemul  $Ln_2@C_{79}N$  poate fi considerat formal ca un trinuclear MXM simetric, cu M corespunzind ionilor Gd(III) ( $S_M = 7/2$ ) si cusca icosaedrica drept centrul X, cu  $S_X=1/2$ . Sistemul  $Ln_2@C_{80}$  este, din punct de vedere magnetic, un dimer genuin, cu fulerena influentind orbitalele magnetice, dar fara a intra in balanta de spin nominala. Pentru  $Ln_2@C_{79}N$ , formulat ca trimer, Hamiltonianul este:

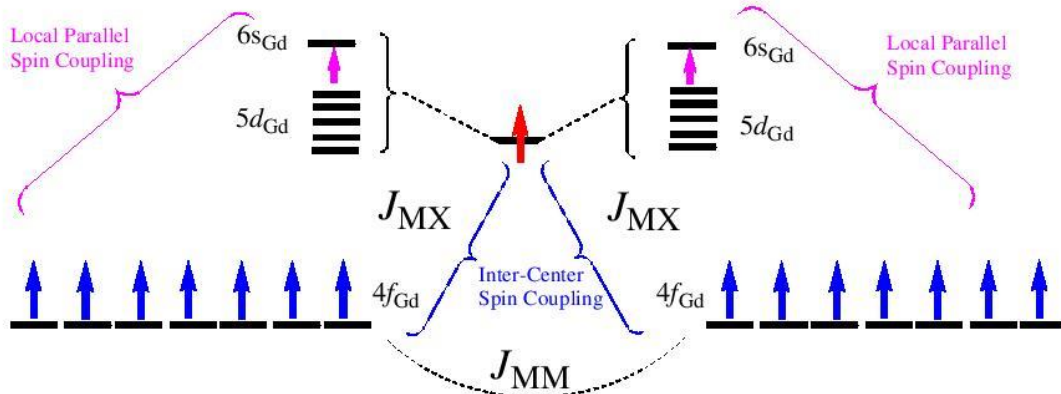
$$\hat{H}_{MXM} = -2J_{MM}\hat{S}_{M(1)} \cdot \hat{S}_{M(2)} - 2J_{MX}\hat{S}_X \cdot \hat{S}_{M(1)} - 2J_{MX}\hat{S}_X \cdot \hat{S}_{M(2)} \quad (5)$$

cu energiile:

$$E_{MXM}(S_{MXM}, S_{MM}) = -J_{MX}S_{MXM}(S_{MXM} + 1) + (J_{MX} - J_{MM})S_{MM}(S_{MM} + 1) . \quad (6)$$

Expuse pe scurt, calculele CASSCF pe  $Gd_2@C_{79}N$  au revelat o stare fundamentala feromagnetica, avind spinul maxim  $S = 15/2$ , spatierile succesive fata de starile  $S = 13/2, 11/2, 9/2$  fiind, respectiv, 407.3, 814.5, 1220.2  $cm^{-1}$ . Se observa regularitatea spatierii egale a nivelelor de energie, sau, cu alte cuvinte, un raport aproximativ 1: 2: 3 al valorilor prezentate. Acest lucru este in conformitate cu predominanta unui parametru  $J_{MX}$  cu valoare mare, fata de un cuplaj  $J_{MM}$  mic. Mai exact, starile prezentate sint concordante cu urmatoarele expresii analitice:  $E_{MXM}(15/2,7)=0$ ,  $E_{MXM}(13/2,6)=J_{MX}+14J_{MM}$ ,  $E_{MXM}(11/2,6)=2J_{MX}+26J_{MM}$ ,  $E_{MXM}(9/2,6)=3J_{MX}+36J_{MM}$ .

Secventa prezentata ilustreaza, in mod clar, modelul de schimb bazat pe o valoare  $J_{MX}$  mare a cuplajului feromagnetic, valorile fitate fiind :  $J_{MX} = 407.11 \text{ cm}^{-1}$  si  $J_{MM} = 0.011 \text{ cm}^{-1}$ . Calculul pe sistemul  $\text{Gd}_2@C_{80}$ , avind regim de dimer, a condus la valoarea  $J_{MM} = 0.027 \text{ cm}^{-1}$ , anume o cuplare feromagnetic slabă, comparabila cu cea gasita in cazul  $\text{Gd}_2@C_{79}\text{N}$ . Mecanismul de interactie in  $\text{Gd}_2@C_{79}\text{N}$  este reprezentat, in mod simplificat, in Schema 2. Fractiunea de o jumătate de electron de tip 5d atribuita fiecarui miez Gd (III) isi aliniaza spinul paralel cu cei sapte electroni neimperecheati din stratul f. Acest efect face ca electronul plasat in orbitala superioara de tip 5d sa se cupleze efectiv feromagnetic cu ambele centre de lantanide.



Schema 2.

In cele ce urmeaza, vom trece la analiza in termenii asa-numitei metode Broken Symmetry Density Functional Theory (BS-DFT).<sup>27</sup> Dupa cum este bine cunoscut, DFT este o metoda mono-determinant, in timp ce stările magnetice sînt, in general, obiecte multiconfigurationale. Cu toate acestea, DFT poate aborda magnetismul molecular prin experimente numerice corespunzatoare, stările Broken Symmetry (BS) neavînd o realitate fizica, dar fiind adaptate corespunzator spre a dezvalui informatii cu privire la parametrii cuplajului de spin. In mod simplist, stările BS sînt interpretabile cu Hamiltonianul de tip Ising. Pentru a depasi acest nivel, am conceput schema fenomenologica descrisa in continuare. Astfel, se poate concepe valoarea asteptare (expectation value) a produsului scalar ca parametru ce intra cu semn plus sau minus,  $\pm |\langle \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \rangle|$ , in formularea valorii medii de stare a Hamiltonianul de spin, in functie de polaritatile de spin, identice respectiv inverse, de pe centrele A si B. Pentru formularea ca trimer MXM a di-lantanido-heterofulerenei exista trei configuratii BS distincte:  $\Omega(\text{HS})=M(1)^+X^+M(2)^+$ ,  $\Omega(\text{BS1})=M(1)^+X^-M(2)^+$ , si  $\Omega(\text{BS2})=M(1)^+X^+M(2)^-$ . Valoarea de asteptare pentru o configuratie  $\Omega$  de tip BS este :

$$\langle \Omega | \hat{H}_{\text{MXM}} | \Omega \rangle = E_0 - 2\sigma_{\text{M}(1)}^{\Omega} \sigma_{\text{M}(2)}^{\Omega} J_{\text{MM}} \left| \langle \hat{S}_{\text{M}(1)} \cdot \hat{S}_{\text{M}(2)} \rangle \right| - 2\sigma_{\text{X}}^{\Omega} \sigma_{\text{M}(1)}^{\Omega} J_{\text{MX}} \left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right| - 2\sigma_{\text{X}}^{\Omega} \sigma_{\text{M}(2)}^{\Omega} J_{\text{MX}} \left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right|, (7)$$

unde  $\sigma$  sint coeficienti  $\pm 1$  marcind situatia de spin sus sau jos pe centrul respectiv, in configuratia data. In configuratia HS, avem toti coeficientii egali cu unitatea:  $\sigma_{\text{M}(1)}^{\text{HS}} = 1, \sigma_{\text{X}}^{\text{HS}} = 1, \sigma_{\text{M}(2)}^{\text{HS}} = 1$ . Pentru configuratia BS1, spinul pe subsistemul X este inversat, avind:  $\sigma_{\text{M}(1)}^{\text{BS1}} = 1, \sigma_{\text{X}}^{\text{BS1}} = -1, \sigma_{\text{M}(2)}^{\text{BS1}} = 1$ . Cazul BS2 inverseaza spinul pe al doilea ion metalic :  $\sigma_{\text{M}(1)}^{\text{BS2}} = 1, \sigma_{\text{X}}^{\text{BS2}} = 1, \sigma_{\text{M}(2)}^{\text{BS2}} = -1$ . Este suficient sa se ia in considerare diferentele relative, de exemplu, fata de configuratia HS. In acest caz, energiile BS relative in trimer sint:

$$\Delta E_{\text{BS1}} = E_{\text{BS1}} - E_{\text{HS}} = 8J_{\text{MX}} \left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right|, (8a)$$

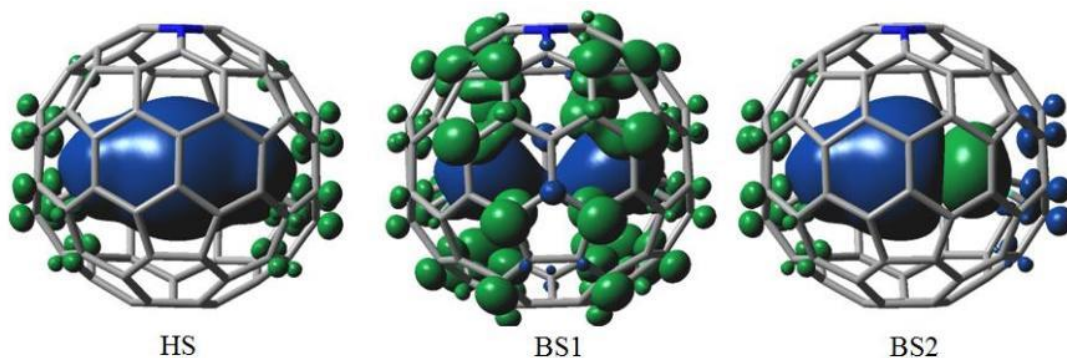
$$\Delta E_{\text{BS2}} = E_{\text{BS2}} - E_{\text{HS}} = 4J_{\text{MM}} \left| \langle \hat{S}_{\text{M}(1)} \cdot \hat{S}_{\text{M}(2)} \rangle \right| + 4J_{\text{MX}} \left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right|. (8b)$$

In similitudine cu tratamentul energiei, diferentele relative ale valorilor medii ale operatorului de spin la patrat sint:

$$\Delta \langle S^2 \rangle_{\text{BS1}} = -8 \left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right|, (9a)$$

$$\Delta \langle S^2 \rangle_{\text{BS2}} = -4 \left| \langle \hat{S}_{\text{M}(1)} \cdot \hat{S}_{\text{M}(2)} \rangle \right| - 4 \left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right|. (9b)$$

Tratamentul BS-DFT cu functionala BP86 produce urmatoarele energii relative:  $\Delta E_{\text{BS1}} = 6113.24 \text{ cm}^{-1}$  and  $\Delta E_{\text{BS2}} = 1927.64 \text{ cm}^{-1}$ . Calculul DFT nerestrictiv produce valorile asteptare pentru  $\langle S^2 \rangle$ , care, pentru HS, BS1 si BS2 sint 63.82, 49.79, 7.8  $\text{cm}^{-1}$ , respectiv. Diferentele -14.93 si -56.33 corespund ecuatiilor (5a) si (5b), determinind parametrii  $\left| \langle \hat{S}_{\text{X}} \cdot \hat{S}_{\text{M}} \rangle \right| = 1.87$  si  $\left| \langle \hat{S}_{\text{M}(1)} \cdot \hat{S}_{\text{M}(2)} \rangle \right| = 12.22$ . Fitarea produce urmatorii parametri de cuplaj schimb:  $J_{\text{MX}} = 409.60 \text{ cm}^{-1}$  si  $J_{\text{MM}} = -23.11 \text{ cm}^{-1}$ . Potrivirea  $J_{\text{MX}}$  din datele calculelor CASSCF cu valoarea prezentata in varianta BS-DFT este remarcabila. Estimarea  $J_{\text{MM}}$  este diferita, dar neimportanta, data fiind valoarea absoluta mica. Sinopsisul 7 prezinta hartile de densitate de spin ale calculelor discutate, confirmind natura Broken Symmetry a sistemelor BS1 si BS2.



**Sinopsis 7.** Polarizarile de spin in configuratiile Broken Symmetry generate pentru  $Gd_2@C_{79}N$

Informatiile pentru estimarea experimentală a acestor parametri sînt foarte limitate,<sup>26</sup> date fiind cantitățile infime de probă ce pot fi produse. Pentru a calibra metodologia, verificînd capacitatea sa de a prezice date realiste, alte două lucrări au fost produse ca preambul relacionat cu acest obiectiv.<sup>28,29</sup>

Investigarea metalofulerenelor a fost adîncită prin studii de dihotomizare a componentelor energiei de legătură. Dimerul  $(Gd_2)^{6+}$  este, cum e de așteptat, instabil, cu energie pozitivă de asociere, 0.4906 Hartree. Partea electrostatică, 1.2390 Hartree, este foarte aproape de estimarea cu sarcini punctuale, plasate la distanța internucleară 3.844 Å. Repulsia Pauli este foarte mică, aproximativ 0.0002 Hartree, în conformitate cu faptul că, în lantanide, densitatea electronică este rigidă, contrasă în jurul nucleelor, cu tendința mică de interacțiuni la distanță, cu excepția efectelor ionice. Cu toate acestea, în mod surprinzător, stabilizarea orbitală este relativ mare, aproximativ -0.7486 Hartree. Stabilizarea poate fi atribuită mai degrabă unor efecte de polarizare localizate pe fragmentele atomice, decît suprapunerii directe a orbitalilor de tip f. Molecula  $Gd_2@C_{80}$  formată din două fragmente  $Gd^{3+}$  și clusterul  $C_{80}^{6-}$  negativ, are o stabilizare netă de -4.7976 Hartree. Repulsia Pauli este 0.4627 Hartree, venind în întregime din interferența miezurilor ionice ale lantanidelor cu peretii interiori ai clusterului. Stabilizarea orbitală, -3.1043 Hartree, se datorează unei covalențe slabe, stabilită cu fullerena de către fiecare ion lantanidic.

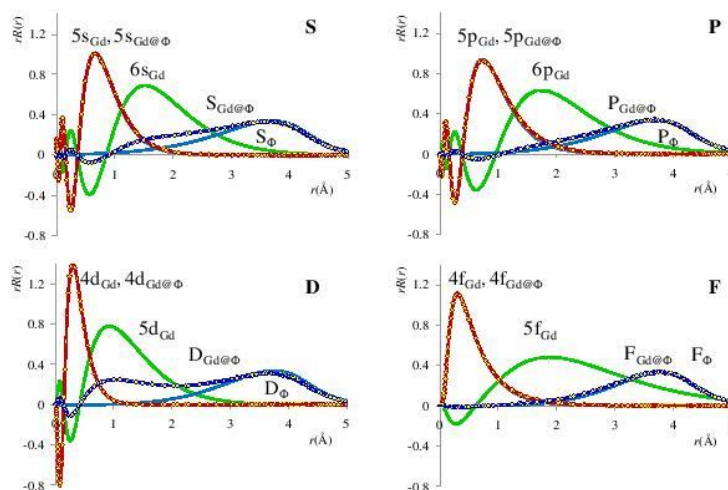
Această metodologie de analiză a fost discutată în regim de review într-un capitol în curs de publicare în seria Structure and Bonding.<sup>30</sup>



O alta cale de a pune in evidenta dinamica efectelor de legatura in formarea complexelor metalo-endoedrice a presupus un model idealizat de atom-in-sfera, cu functiile de unda rezolvate pe calea alternativa a ecuatiilor diferentiale, abordate numeric, intr-un Hamiltonian bazat pe aproximatia densitatii locale si simetria sferica a problemei. Cheia consta in inlocuirea operatorului diferential din partea cinetica printr-o diferenta finita, care conduce la un sistem cu matrici tridiagonale, avind liniile definite dupa cum urmeaza:

$$\left( \begin{array}{ccc} \frac{-1}{(r_{k+1}-r_{k-1})(r_k-r_{k-1})}, & \frac{1}{(r_{k+1}-r_k)(r_k-r_{k-1})} + V(r_k) + \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r_k^2}, & \frac{-1}{(r_{k+1}-r_{k-1})(r_{k+1}-r_k)} \end{array} \right) \cdot \begin{pmatrix} r_{k-1}R_{k-1} \\ r_kR_k \\ r_{k+1}R_{k+1} \end{pmatrix} = E_l \cdot (r_kR_k) \quad (10)$$

Aceasta poate fi formulata ca o problema de valori proprii, care duce direct la functia radiala  $R$ . In Sinopsis 8, seria de figuri arata ca ultimele orbitale ocupate ale lantanidului ( $5s_{Gd}$ ,  $5p_{Gd}$ ,  $4d_{Gd}$ ,  $4f_{Gd}$ ) reprezentate prin linie continua, sint practical superpozabile punctelor reprezentind functia de unda corespunzatoare in complexul  $Gd@Φ$  ( $5s_{Gd}$ ,  $5p_{Gd@Φ}$ ,  $4d_{Gd@Φ}$ ,  $4f_{Gd@Φ}$ ). Functiile virtuale prime ale ionului lantanidic ( $6s_{Gd}$ ,  $6p_{Gd}$ ,  $5d_{Gd}$ ,  $5f_{Gd}$ ) sint trasate cu linie verde.



**Sinopsis 8.** Comparatie a deformatiei de interactie ale partilor radiale ale componentelor lantanid si sfera de incluziune, pe diverse canale de simetrie orbitala.

Ansamblul  $Gd@Φ$  prezinta o serie de functii ocupate cu electroni proveniti formal din cusca sferica, avind aspectul de hibridi intre functia de pe sfera goala si virtualele corespunzatoare de pe lantanid. Aceasta tendinta este mai pronuntata in cazul orbitalelor d, sustinind ideea rolului esential al acestora in mecanismul de legatura al complexelor endoedrice ai lantanidelor.

## Interacții non-covalente în chimia și fizica ansamblurilor supra-moleculare de tipul encapsularii endoedrice.

*Interacții non-covalente, aromaticitate și manifestări spectrale dinamice în sisteme endoedrice gaz nobil-fulerene Ng@C60 (Ng=Ar, Kr).*

Teoria funcționalului densității (Density Functional Theory, DFT) este, indiscutabil, cea mai populară abordare a structurii electronice a materiei, de la molecule la sistemele stării solide, revoluția facilităților de calcul, hardware și software, continuu ascendentă în ultimele două decenii, deschizând calea pentru multe aplicații practice în chimie și fizică. Mai multe pleiade de aproximări pentru ingredientul cheie al teoriei, funcționalul de schimb și corelație, au identificat rețete optime pentru punerea în practică a elementelor conceptuale ale teoremei Hohenberg-Kohn<sup>31</sup> și algoritmului Kohn-Sham.<sup>32</sup>

Un dezavantaj practic al DFT-ului este comportamentul greșit la distanță al celor mai multe funcționale genuine, fapt care afectează estimarea forțelor intermoleculare.<sup>33,34</sup> Limitarea nu aparține nivelului conceptual al DFT, ci aproximărilor practice. Având în vedere interesul actual pentru chimia supramoleculare și materialele ori dispozitivele la scară nano, limitarea menționată pare o umbră serioasă pe teritoriul DFT, încercările de a rezolva această problemă crescând remarcabil în ultimii ani. Astfel, pe lângă un mare ‘zoo’ de funcționale deja existente, au apărut mai multe variante cu scopul de a atenua devierile în interacțiunea la distanță. Un traseu metodologic constă în impunerea unei amortizări în variația funcționalei la distanță mare față de nucleele atomice, astfel încât alura corectă,  $1/r$ , dorită este atinsă în domeniul responsabil de interacțiunea intermoleculară. Mai mulți autori și grupuri (Savin,<sup>35</sup> Tsuneda și Hirao<sup>36,37</sup>) au contribuit la această ramură a teoriei precum și la implementarea în coduri de calcul. Această abordare are avantajul de a avea la bază principii fundamentale. În același timp, având în vedere efectele subtile care acționează în domeniul energiilor mici de interacție, ne putem întreba dacă mecanismele necesare pentru a explica forțele de tip van der Waals sînt într-adevăr incluse în funcționalele existente, chiar și după modificarea tendințelor asimptotice greșite. O altă abordare, un stil de tăiere a nodului Gordian constă în adăugarea forțată de termeni de dispersie, a posteriori unui calcul DFT, cum este cazul seriei Grimme de parametrizări.<sup>38</sup> Aceasta ar trebui, în principiu, să înlocuiască consecințele erorilor la distanță și, în plus, să asigure că un comportament van der Waals este introdus în spațiul intermolecular. Dezavantajul acestei abordări este aspectul său empiric, în ciuda faptului că parametrii interatomici necesari sînt construiți pe datele distribuției de sarcină atomică, calculate ab-initio

Amendamentele existente ale comportamentului la distanță și incluziunea termenilor de dispersie au rezultat după lungi și consistente dezbateri și evaluările unor teste de calcul pe interacții

intermoleculare prototipice diferite. Noi propunem aici un nou test particular, considerând fullerenele endohedrale cu un gaz nobil în centrul de simetrie,  $\text{Ng}@C_{60}$ , unde Ng reprezintă atomii de Ar și Kr. Aceasta alegere supune evaluarea interacției van der Waals la un test ferm, diferit de cele curente. În primul rând, sînt multe interacțiuni vdW de contabilizat, în speță 60 de contacte între atomi de gaz și atomi de carbon, numărul relativ mare mare de interacțiuni asigurînd o rezoluție bună a efectului, în aspecte numerice. Pe cealaltă parte, încercarea de a evalua potențialul interacției într-o manieră standard, scanînd distanța între moleculele care interacționează se lovește de o severă problemă tehnică. Astfel, pentru a se analiza dependența distanței celor 60 de contacte Ng-C, se fortează și modificarea a 30 de legături duble C=C și 60 de legături simple C-C, ale caror energii covalente depășesc aproximativ cu șase ordine de mărime contribuția non-covalentă. În situațiile normale ale calculelor energetice van der Waals, componentele în mișcare sînt moleculele ale caror structură internă nu se schimbă în procesul de ajustare a distanțelor intermoleculare, cum ar fi asocierile de legături slabe diatomice Ar-Ar sau complecși prototipici precum Ar- $C_6H_6$  și  $C_6H_6$ . Energiile moleculare ale moleculelor de mărime medie sînt plasate în ordinul  $10^2$ - $10^3$  Hartree, în timp ce interacțiunile van der Waals sînt la o scară de  $10^{-3}$  Hartree. Cînd partea energetică moleculară în sine este puternic afectată de scanarea destinată verificării efectelor van der Waals, ca în cazul variației razei  $C_{60}$  în  $\text{Ar}@C_{60}$ , apare un nou tip de problemă numerică în evaluarea curbării potențialului van der Waals: obținerea unei variații mici ca diferență de cantități mari de, supuse însele unor variații puternice. Situația este oarecum în contrast, e.g. față de exemplul simplu al Ar- $C_6H_6$  (luat în geometria piramidală, avînd grupul  $C_{6v}$  ca referință) unde separarea dintre entități nu afectează drastic structura lor electronică, iar variația mică este evaluată ca o diferență de cantități mari dar relativ constante. Potențialul Ng-C nu poate fi explorat la pe o plajă amplă a curbei van der Waals, atît timp cît implică disocierea cuscii  $C_{60}$ , intrînd în serioase probleme de convergență și în chestionarea naturii funcției de undă, în sine. Atomii de carbon au stare fundamentală orbital degenerată, de triplet,  $^3P$ , și -pe deasupra -o colecție de atomi care interacționează slab, cum se întâmplă la disocierea cuscii fullerene este, în fapt, un sistem cvasidegenerat, întîlnind situații care depășesc limitele validității DFT, determinate pentru stări fundamentale nedegenerate.

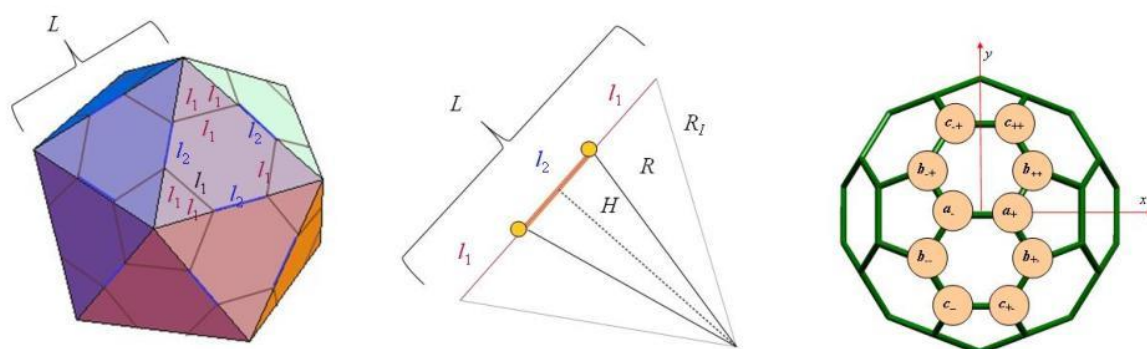
Apare atunci, ca pentru a investiga curba van der Waals, sînt posibile doar variații infime de distanțe Ng-C, sau în raza fullerenei endohedrale, lîngă geometria echilibrului. În acest fel, se poate găsi informații despre curbura locală a van der Waals potențialului. Acest fapt aduce ideea de a ne concentra studiul asupra proprietăților vibraționale ale fullerenei endohedrale, deoarece curbura funcției de potențial energetic este relaționată cu constanta forță și cu frecvența pe corespunzătoare a coordonatei de vibrație.

Un preambul util pentru modelarea următoare este definiția geometriei moleculare a  $C_{60}$ . În acest sens, filiația de la icosaedru este luată în considerare, fulerena rezultind după tăierea virfurilor, producind fețe pentagonale în locul lor. După cum este bine cunoscut, fulerena  $C_{60}$  poate fi prezentată ca o colecție de douăsprezece pentagoane formal independente. În partea stângă a Sinopsisului 9 se prezintă formarea de hexagoane cu lungimi de ligature alternative  $l_1$  și  $l_2$ , unde  $l_1$  este marginea comună cu pentagonul. Dacă notăm cu  $L$  lungimea laturii icosaedruului părinte, se poate observa că avem  $L = 2l_1 + l_2$ . Înălțimea triunghiului cu  $L$  ca bază și virful în centrul fulerenei ca top se notează cu  $H$ . Coordonatele a noduri care formează o latură în icosaedru pot fi prezentate în scalarea relativă  $\gamma: 1: 0$  versus  $\gamma: -1: 0$  a componentelor carteziene (lista completă a celor douăsprezece poziții rezultând din patru posibilități de a efectua permutări de semn și cele trei moduri de a aplica permutări ciclice ale acestor seturi). De aici, rezulta:

$$\frac{R_l}{L} = \frac{1}{2} \sqrt{1 + \gamma^2} \quad (11.a)$$

$$\frac{H}{L} = \frac{1}{2} \gamma \quad (11.b)$$

Aici,  $\gamma$  este numărul de aur,  $\gamma = (1 + \sqrt{5})/2$ .



**Sinopsis 9.** Partea stângă: obținerea poliedrului  $C_{60}$  ca trunchiere a virfurilor icosaedrice. Fețele pentagonale au margini cu lungimea  $l_1$ , în timp ce la cele hexagonale alternează lungimile  $l_1$  și  $l_2$ . Partea centrală: secțiunea cuprinzând o latură a icosaedruului, cu lungimea  $L$ . Nodurile de poliedru  $C_{60}$  sînt marcate cu cercuri întunecate. Partea dreaptă: Speciile atomice independente în raport cu subgrupul  $T_h$  cubic. Tipurile atomice corespund etichetelor  $a$ ,  $b$  și  $c$  în tabelul 1. Indicii  $+$  și  $-$  reprezintă schimbarea semnului coordonatelor  $x$  și  $y$ .

Raza  $R$  pe care sînt plasati atomii de carbon este ipotenuza triunghiului cu lungimile marginilor  $H$  și  $l_2/2$  :

$$R = \sqrt{H^2 + \frac{1}{4}l_2^2} = \frac{1}{2}\sqrt{\gamma^2 L^2 + l_2^2} = \frac{1}{2}\sqrt{4\gamma^2 l_1^2 + (1 + \gamma^2)l_2^2 + 4\gamma^2 l_1 l_2} \quad (12)$$

Definim parametrul tangential  $\tau$ ,

$$\tau = \frac{l_1}{l_2} - 1, \quad (13)$$

măsurand abaterea raportului lungimilor de legatura de la situația de egalitate a lor. Relația inversă, între parametrii radial și tangențial,  $R$  și  $\tau$  cu lungimile legăturilor carbon-carbon este.

$$l_1 = 2(1 + \tau) f \cdot R, \quad (14.a)$$

$$l_2 = 2 f \cdot R, \quad (14.b)$$

implicind factorul  $f$  definit după cum urmează:

$$f = \frac{R}{\sqrt{1 + \gamma^2(3 + 2\tau)^2}}. \quad (15)$$

Expresiile analitice ale coordonatelor carteziene in fullerena sînt produse convenabil coborind de la grupul icosaedric  $I_h$  la subgrupul cubic  $T_h$ . Tabelul 4 prezintă trei tipuri atom etichetate  $a$ ,  $b$  și  $c$  și coordonatele lor carteziene ca funcție de parametrii radial si tangențial.

**Tabelul 4.** Expresia analitică a coordonatelor cartezienelor independentr cu privire la speciile de atomi luate convenabil în grupul cubic  $T_h$ . Tipurile atomice corespund etichetelor  $a$ ,  $b$  și  $c$  din Sinopsis 9. Factorul  $f$  este exprimat în ecuația (15).

Tip	$x$	$y$	$z$
$a$	$f$	0	$(3 + 2\tau) \cdot f$
$b$	$(2 + \tau) \cdot f$	$(1 + \tau) \cdot f \cdot \gamma$	$(1 + 2\gamma + \tau + \gamma\tau) \cdot f$
$c$	$(1 + \tau) \cdot f$	$(2 + \tau) \cdot f \cdot \gamma$	$(2 + \gamma + \tau + \gamma\tau) \cdot f$

Manipularea analitică de coordonate carteziene permite exprimarea celor două vibrații total simetrice coordonatele întâlnite in sistemul  $C_{60}$ . Definierea modurilor constă în derivatele coordonatelor carteziene dupa parametrii  $R$  și  $\tau$ :

$$q_R^i = \frac{d}{dR} \{x_i, y_i, z_i\}, \quad (16.a)$$

$$q_\tau^i = \frac{d}{d\tau} \{x_i, y_i, z_i\}. \quad (16.b)$$

Modurile rezultate sînt reprezentate în Sinopsis 10.

Energiile de vibrație ale modurilor  $A_g$  se obțin ca soluții ale determinantului:

$$\begin{vmatrix} V_{RR} - M_{RR} \cdot \lambda & V_{R\tau} \\ V_{R\tau} & V_{\tau\tau} - M_{\tau\tau} \cdot \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (17),$$

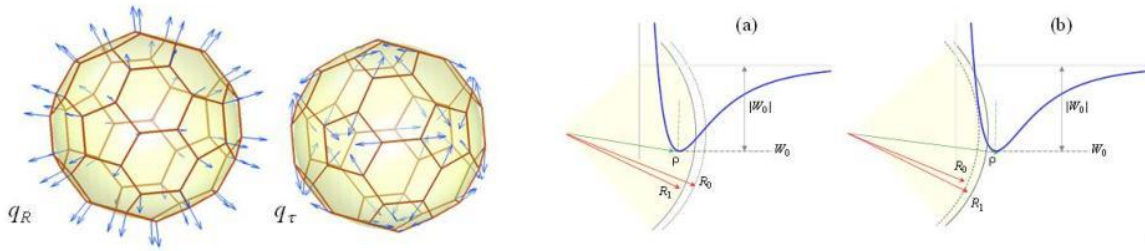
unde

$$V_{RR} = \frac{\partial^2 E}{\partial R^2}, \quad V_{R\tau} = \frac{\partial^2 E}{\partial R \partial \tau}, \quad V_{\tau\tau} = \frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2}, \quad (19)$$

sînt constantele de forță și  $M$  masele modurilor de vibrație:

$$M_{RR} = 60m_C, \quad M_{R\tau} = 0, \quad M_{\tau\tau} = \frac{1920(5 + 2\sqrt{5} + 2(7 + 3\sqrt{5})\tau + 2(7 + 3\sqrt{5})\tau^2)}{(5 + \sqrt{5} + 4(3 + \sqrt{5})\tau + 4(3 + \sqrt{5})\tau^2)^3} m_C R^2, \quad (20)$$

cu  $m_C$  masa atomului de carbon.



**Sinopsis 10.** Coordonatele vibrației simetrice totale,  $q_R$  și  $q_\tau$ . Schema de geometrie radială și schimbările vibraționale în fullerene endohedrale.

Pentru a extrage parametrii de interacțiune van der Waals între gazul nobil și pereții interior ai fullerenei, vom pune în ecuație schimbările mici în raza de echilibru și constantele de forță ale vibrației respirației radiale, atunci când compară fullerena endoedrică cu cea goală.

Exprimăm fullerena endoedrică ca suma a potențialului armonic al vibrațiilor radiale (modul de respirație) din fullerena goală, plus interacțiunea van der Waals dintre atomul central și cusca, luată într-un format Lennard-Jones:

$$E(R) = \frac{1}{2} V_{RR}^0 (R - R_o)^2 + W_0 \left( 2 \frac{\rho^6}{R^6} - \frac{\rho^{12}}{R^{12}} \right), \quad (21)$$

unde  $R_0$  este raza de echilibru a fullerenei,  $\rho$  este poziția de minimum în potențialul Lennard-Jones și  $W_0$  este energia de stabilizare a van der Waals.

Cu atom incorporat, the fullerenă atinge o nouă rază de echilibru, exprimată prin anularea primei derivate:

$$\left(\frac{d}{dR}E(R)\right)_{R=R_1} = V_{RR}^0(R_1 - R_o) - 12W_0\left(\frac{\rho^6}{R_1^7} - \frac{\rho^{12}}{R_1^{13}}\right) = 0 \quad (22.a)$$

A doua derivată descrie deplasarea constantei de forță a vibrațiilor:

$$\left(\frac{d^2}{dR^2}E(R)\right)_{R=R_1} = V_{RR}^1 = V_{RR}^0 + 12W_0\left(7\frac{\rho^6}{R_1^8} - 13\frac{\rho^{12}}{R_1^{14}}\right) \quad (22.b)$$

Ecuatiile de mai sus conțin informația necesară obținerii celor doi parametri Lennard-Jones.

Minimul curbei van der Waals (reprezentat de parametri Lennard -Jones  $\rho$  și  $W_0$ ) este plasat în jurul razei Fullerenei  $R_0$ . Curbura pozitivă a potențialului van der Waals se adaugă la constanta forței radiale a complexului Ng @ C<sub>60</sub>, determinând creșterea frecvenței de vibrație (vezi panourile (a) și (b) din Sinopsis 10 ce ilustrează situațiile în scădere sau extinderea razei fullerenei în complex, în funcție de conjuncturile  $\rho < R_0$  sau  $\rho > R_0$ ).

**Tabelul 5.** Parametrii curbei Lennard-Jones pentru interacția gaz nobile-fulerenă, deplasarea vibrației radiale totale simetrice ( $dv_R(A_g)$  în  $\text{cm}^{-1}$ ) și schimbarea razei fullerenei ( $dR$ , în Å, amplificat cu un factor de 1000), în comparație cu vibrația și raza C<sub>60</sub> goală, calculate cu funcționale necorectate cu trepte de dispersie și seturi de bază 6-311G\*.

Metoda	Sistem	$W_0$ kcal/mol	$\rho$ (Å)	$dv_R(A_g)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$dR \cdot 10^3$ (Å)
HF	Ar@C <sub>60</sub>	45.8	3.100	0.21	2.28
HF	Kr@C <sub>60</sub>	71.8	3.090	0.44	3.57
SVWN	Ar@C <sub>60</sub>	20.6	3.566	-2.48	-0.41
SVWN	Kr@C <sub>60</sub>	29.1	3.506	-2.54	0.15
BP86	Ar@C <sub>60</sub>	30.9	3.477	-1.79	0.85
BP86	Kr@C <sub>60</sub>	54.7	3.446	-2.58	1.92
BLYP	Ar@C <sub>60</sub>	16.6	3.400	-0.47	0.76
BLYP	Kr@C <sub>60</sub>	55.5	3.422	-2.01	2.36
B3LYP	Ar@C <sub>60</sub>	38.3	3.376	-1.22	1.63
B3LYP	Kr@C <sub>60</sub>	57.2	3.398	-2.12	2.25

**Tabelul 6.** Parametrii curbei Lennard-Jones pentru interacția gaz nobil-fulerena, deplasarea vibrației radiale totale simetrice ( $dv_R(A_g)$  în  $\text{cm}^{-1}$ ) și schimbarea razei fullerenei ( $dR$ , în Å, amplificat cu un factor de 1000), în comparație cu vibrația și raza  $C_{60}$  goală, calculate cu funcționale corectate în comportarea la distanță și seturi de baza 6-311G\*.

Metoda	Sistem	$W_0$ kcal/mol	$\rho$ (Å)	$dv_R(A_g)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$dR \cdot 10^3$ (Å)
LC-SVWN	Ar@C <sub>60</sub>	36.0	3.278	-0.76	1.64
LC-SVWN	Kr@C <sub>60</sub>	53.4	3.229	-0.60	2.61
LC-BP86	Ar@C <sub>60</sub>	4.9	3.446	-0.38	0.08
LC-BP86	Kr@C <sub>60</sub>	-	-	0.65	0.82
LC-BLYP	Ar@C <sub>60</sub>	18.0	3.164	-0.09	0.92
LC-BLYP	Kr@C <sub>60</sub>	36.2	3.093	0.15	1.87
LC-WPBE	Ar@C <sub>60</sub>	38.1	3.377	-1.52	1.38
LC-WPBE	Kr@C <sub>60</sub>	41.2	3.126	0.11	2.16
CAM-B3LYP	Ar@C <sub>60</sub>	32.8	3.325	-0.77	1.50
CAM-B3LYP	Kr@C <sub>60</sub>	52.9	3.324	-1.19	2.43
HSEH1PBE	Ar@C <sub>60</sub>	39.9	3.454	-2.40	0.95
HSEH1PBE	Kr@C <sub>60</sub>	45.0	3.380	-1.61	1.76
M11	Ar@C <sub>60</sub>	63.7	3.546	-6.44	-0.32
M11	Kr@C <sub>60</sub>	12.8	3.330	-0.31	0.59

Since the positive shift of the radial vibration seems a sound physical fact, according to experimental reasons and even simple qualitative reasons, the following numerical experiments are aiming to check the retrieval of this trend in different computational settings. The mapping of the functionals and basis sets cannot be exhaustive, given their extreme variety. For the sake of clarity, we confined only to the two related basis sets, 6-311G\* and 6-311+G\* checking, comparatively, the role of diffuse components, expected to be important in long range effects. The functionals were grouped in three sets: one without any attempted correction of long range account, the other operating extrapolated attenuation of the wrong long-range behaviour, intrinsic to the practical approximation of functionals, and series of functionals incorporating empirical van der Waals corrections. These respective series are illustrated in Tables 5, 6 and 7 for the 6-311G\* based calculations, the 6-311+G\* yielding similar results.



**Tabelul 7.** Parametrii curbei Lennard-Jones pentru interacția gaz nobil-fulerena, deplasarea vibrației radiale totale simetrice ( $dv_R(A_g)$  în  $\text{cm}^{-1}$ ) și schimbarea razei fulerenei ( $dR$ , în Å, amplificat cu un factor de 1000), în comparație cu vibrația și raza  $C_{60}$  goala, calculate cu funcționale incluzind componente empirice de dispersie și seturi de baza 6-311G\*.

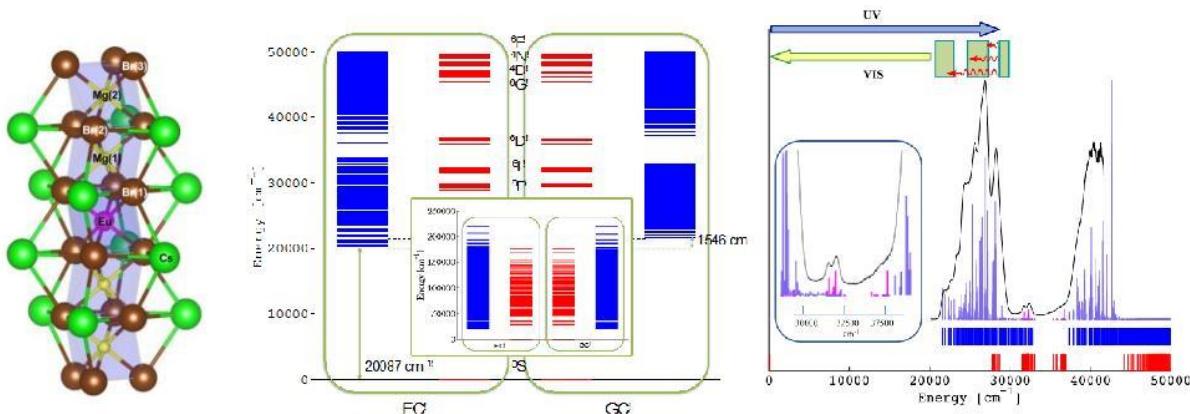
Metoda	Sistem	$W_0$ kcal/mol	$\rho$ (Å)	$dv_R(A_g)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$dR \cdot 10^3$ (Å)
B3LYP D2	Ar@C <sub>60</sub>	7.0	3.546	-0.71	-0.01
B3LYP D2	Kr@C <sub>60</sub>	19.6	3.358	-0.57	0.88
B3LYP D3	Ar@C <sub>60</sub>	-	-	0.35	0.46
B3LYP D3	Kr@C <sub>60</sub>	47.2	2.831	0.71	1.99
B3LYP	Ar@C <sub>60</sub>	-	-	0.55	0.60
B3LYP	Kr@C <sub>60</sub>	44.4	3.226	-0.14	2.27
B97D	Ar@C <sub>60</sub>	-11.9	3.470	0.71	-0.33
B97D	Kr@C <sub>60</sub>	-69.0	3.567	7.04	0.30
B97D3	Ar@C <sub>60</sub>	-14.2	3.663	2.14	0.65
B97D3	Kr@C <sub>60</sub>	-34.9	3.687	5.82	2.08
WB97XD	Ar@C <sub>60</sub>	57.4	3.454	-3.48	1.36
WB97XD	Kr@C <sub>60</sub>	-141.6	3.587	16.95	3.25
APFD	Ar@C <sub>60</sub>	5.5	3.734	-1.38	-0.68
APFD	Kr@C <sub>60</sub>	6.5	3.533	-0.64	-0.01

Concluzionind rezultatele acestui obiectiv notam din nou ca sistemele particulare propuse, fulerene incorporând gaze nobile, Ng@C<sub>60</sub> (Ng=Ar,Kr), supun la teste severe tratamentul interacțiilor van der Waals, și ridică câteva aspecte metodologice. O problemă reprezintă imposibilitatea de a trasa un profil complet al potențialului prin fitări ale parametrilor Lennard-Jones a contactelor Ng-C prin adaptarea razei fulerenei goale, din moment ce variația energiei la disocierea legăturilor C-C este mult superioară efectelor non-covalente. Propunem un model original ce eludează această problemă, prin coroborarea variației frecvențelor de vibrație al 'modului de respirație' în comparații  $C_{60}$  vs Ng@C<sub>60</sub>, cu variațiile infime ale razei fulerenei. Un model analitic transparent permite estimarea parametrilor Lennard-Jones pentru

sisteme de tipul  $\text{Ng}@C_{60}$  ca funcție de metoda computațională. Noutatea acestei metode constă în faptul că distanța energiilor de asociere van der Waals este aceeași cu parametrii de intrare ai modelului (energii de vibrație), aflându-se în scala de  $10^{-3}$  Hartree. Astfel se evită obținerea unor interacții intermoleculare mici ca și diferență de energii moleculare totale, ce sînt cu șase ordine de mărime mai mari. Un alt aspect pozitiv este eludarea nevoii de corecții de compensare a erorilor generate de superpoziția setului de bază. Calculele au comparat seturile de bază 6-311G\* și 6-311+G\*, precum și diferite funcționale grupate în trei categorii: forme originale necorectate (pure și hibride), funcționale cu corecții la distanțe mari și specii cu ingrediente empirice de dispersie. Cum era de așteptat funcționalele originale manifestă insuccese. Corecțiile la distanțe mari aplicate funcționalelor originale înregistrează cîteva succese, în particular pentru setul de bază mai bogat. Metode evaluate ca avînd corecții la distanțe mari mai avansate manifestă totuși eșecuri sistematice. Cîteva metode bazate pe termeni de dispersie de tip Grimme înregistrează cu succes tendințele. Cu toate acestea, vasta majoritate a funcționalelor testate, chiar și cele destinate pentru tratarea problemelor de interacțiune intermoleculară, nu reușesc să descrie tendințele așteptate în ceea ce privește variațiile vibraționale la encapsulare și parametrii Lenard-Jones, în urma manipulărilor datelor computaționale. Teoria funcționalei de densitate apare încă ca fiind problematică în evaluarea efectelor supra-moleculare subtile, corecțiile empirice reprezentînd un aparent compromis practic. În același timp, corecțiile la distanțe mare, în particular cele proiectate pentru funcționalele pure, urmărind un concept clar, sînt de asemenea promițătoare, cu rezultate îmbunătățite pentru seturi de bază mai bogate.

*Interacții în sisteme supra-moleculare host-guest tubulare. Elaborare de modele originale de estimare a interacțiilor non-covalente.*

Fără a detalia acest subiect, prezentăm doar vederea sinoptică a tratamentului interacțiilor non-covalente de tip Ligand Field ale ionului de  $\text{Eu(II)}$  încapsulat într-un cluster tubular de ioni bromura și magneziu. Tratamentul este similar celui detaliat în secțiunile anterioare pentru fullerene încorporînd ioni de lantanide și este relevant pentru proprietățile de luminofor (studiul considerînd și contextul anului 2015, declarat ca an internațional al luminii și tehnologiilor de iluminare).



**Sinopsis 11.** Structura și proprietățile spectrale ale ionului de Eu(II) încapsulat într-un cluster tubular de  $\{Mg_{12}Br_{18}\}$ , sistem cu proprietăți optice speciale.

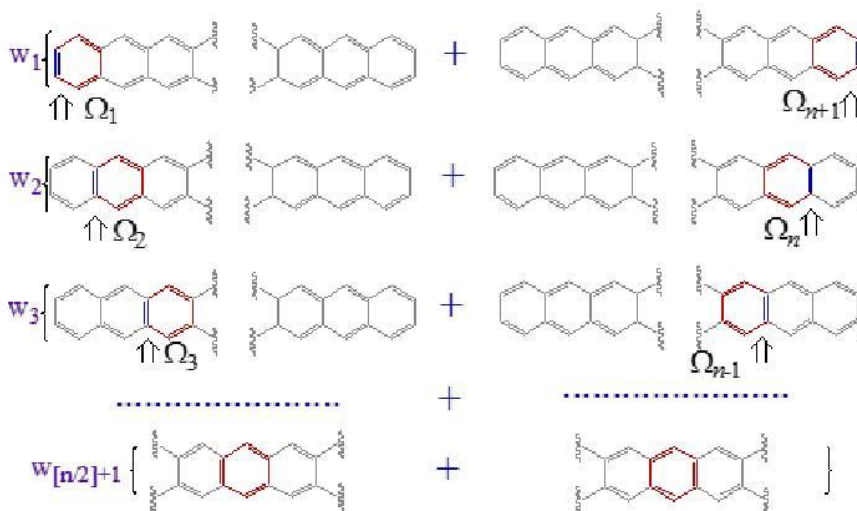
*Cuplaj de spin, proprietăți magnetice, electrice și conducție în sisteme de carbon extinse conjugate.*

Acest subiect reprezintă abordarea preliminară a obiectivelor anului următor. Hidrocarburile poli-aromatice (PAH – Poly-Aromatic Hydrocarbons)<sup>39</sup> arată, în varietatea topologiilor lor moleculare, un grup de proprietăți potențial folositoare pentru diferite dispozitive nanostructurate opto-electronice sau magnetice<sup>40</sup>. Spre exemplu, sisteme PAH polimerice semiconductoare sînt larg folosite în display-urile subțiri. De asemenea, moleculele PAH mai sînt folosite și ca reper studii teoretice sau experimentale în ceea ce privește transferul de sarcină și de spin prin entități moleculare de dimensiuni nanometrice cuprinse între electrozi metalici<sup>41</sup> sau în designul dispozitivelor pentru aplicații spintronice ori de electronică moleculară.

Pornind de la ideea că delocalizarea electronică este cauza proprietăților conductoare, vom specula o abordare moleculară a acestui efect, folosind modelul cuplajului de spin și poliacenele drept cazuri de referință. Se poate face o paralelă cu situația magnetismului molecular<sup>42</sup>, care s-a dezvoltat traducînd în limbajul chimiei structurale, conceptele cunoscute în termenii teoriilor stării solide. Modelele actuale de conducție sînt încă tributare unor concepte familiare fizicienilor, cum ar fi fenomenologia transportului balistic. Noi încercăm să dezvoltăm un model transparent intuiției chimice, propunînd structurile de rezonanță din formalismul legăturii de valență, elemente ale conducției de spin și de sarcină, poliacenele liniare fiind cazuri de studiu potrivite pentru acest punct.

Poliacenele sînt hidrocarburi policiclice conjugate, cu formula generală  $C_{4n+2}H_{2n+4}$ , cel mai simplu model fiind condensarea liniară a inelelor benzenoide. În modul idealizat, poliacenele liniare sînt plane, cu simetrie  $D_{2h}$ . Seria începe cu naftalina ( $n = 2$ ) și antracen ( $n = 3$ ), și se

incheie cu heptacen ( $n = 7$ ), cel mai inalt congener cunoscut.<sup>43</sup> Desi redusa ca extensie, clasa prezintă diferite proprietăți optice și electrice<sup>44</sup> cu un potențial interes pentru știința materialelor și nanotehnologii. Astfel, poliacenele sunt capabile de a declanșa efecte cu laser,<sup>45</sup> iar filmele lor sunt semiconductori.<sup>46</sup> Manifestările interesante sunt accentuate odata cu cresterea dimensiunii, fiind corelate cu reducerea progresivă a diferenței dintre orbitalele ocupate și virtuale, și- de asemenea- în paralel cu tendința de incrucisare a stărilor singlet și triplet.<sup>47</sup> Diferența scazuta dintre starea fundamental si triplet determina reactivitatea congenerilor superiori și, probabil, limitarea seriei, atunci când o situație de cvasi-degenerare este atinsa.



**Sinopsis 12.** Schema structurilor de rezonanță ale poliacenelor, formulate ca o legătură dublă "verticală" călătorind dintr-o parte in alta a moleculei. Structurile sunt aranjate în perechi echivalente, relateate prin oglindirea prin mijlocul moleculei.

La un nivel mai sofisticat, dar totuși încă fenomenologic, bazat pe Hamiltonianul de Spin Heisenberg, fiecare structură de rezonanță corespunde unei funcții de undă obținute prin considerarea produselor spin-împerecheate de stări cu un spin pe fiecare centru de atom C:

$$\Omega_i = \frac{1}{\sqrt{2^{n+1}}} \left\{ \prod_{k=1}^{i-1} (\alpha_{2k-1} \beta_{2k} - \beta_{2k-1} \alpha_{2k}) \prod_{k=1}^{i-1} (\alpha_{2n+2k} \beta_{2n+2k+1} - \beta_{2n+2k} \alpha_{2n+2k}) \right\} \cdot \{ (\alpha_{2i+1} \beta_{2n+2i+2} - \beta_{2i+1} \alpha_{2n+2i+2}) \} \cdot \left\{ \prod_{k=i+1}^n (\alpha_{2k} \beta_{2k+1} - \beta_{2k} \alpha_{2k+1}) \prod_{k=i+1}^n (\alpha_{2n+2k+1} \beta_{2n+2k+2} - \beta_{2n+2k+1} \alpha_{2n+2k+2}) \right\} \quad (23)$$

Aceste stări pot fi folosite drept bază pentru o interacție de configurație limitată folosind Hamiltonianul de Spin Heisenberg:

$$\hat{H} = \sum_{j < i} \left( -2 \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j - 1/2 \right) J_{ij} \quad (24)$$

Indiciul pentru a considera poliacenele ca model pentru modelele de conductie este schițat în synopsis 11. Anume, se poate observa că luand structurile de rezonanță de tip Kekule, exista

doar pereche cu o asezare "verticala". Etichetarea "verticală" se refera la molecula cu axa lungă orientate orizontal. O poliacena cu  $n$  inele benzenice, având un conținut de carbon  $C_{4n+2}$ , poate fi considerata ca fiind alcătuita din două lanțuri polienice  $C_{2n+1}$ , mergând în zig-zag de-a lungul axei orizontale, conectate prin  $n+1$  legături carbon-carbon verticale. Atunci când se traseaza structurile de rezonanta, din totalul de  $2n + 1$  duble legături,  $n$  sunt plasate într-un fragment polienic, celelalte  $n$  fiind simetric plasate în celălalt fragment, în timp ce o legătură dublă e plasata vertical. Acest cuplu distinct se poate plasa în oricare dintre cele  $n + 1$  legături carbon-carbon verticale. Astfel, o  $n$ -poliacena are  $n+1$  structuri de rezonanța Kekulé. Rularea dublei legături "verticale" dintr-o parte a moleculei in alta poate fi privită formal ca deplasarea unui cuplu de electroni de-a lungul firului molecular reprezentat de scheletul molecule liniare.

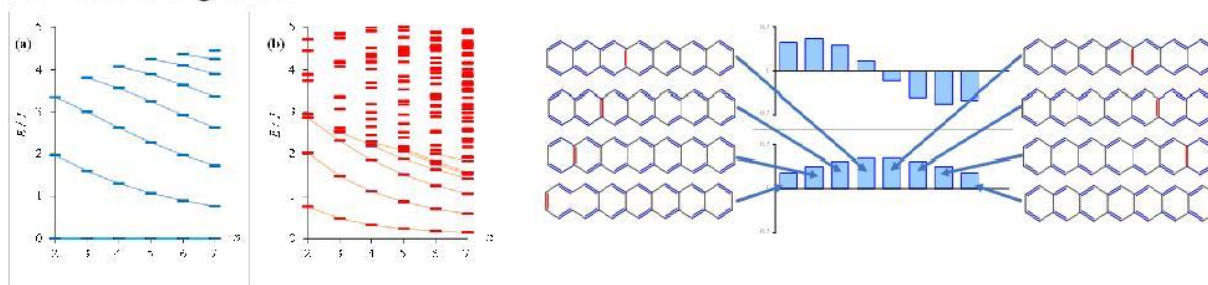
Rezonanțele, etichetate cu  $\Omega_i$ , pot fi enumerate în funcție de poziția a  $i$ -a a legăturii duble verticale. Fără a detalia derivarea, putem prezenta formule generale pentru elementele integralelor de acoperire ale matricii Hamiltonian în baza structurilor Kekulé ale poliacenelor liniare:

$$H_{i,j} = \langle \Omega_i | \hat{H} | \Omega_j \rangle = \left(\frac{1}{4}\right)^{|i-j|} \frac{1}{2} (n+2+9|i-j|) \cdot J \quad (25.a)$$

$$S_{i,j} = \langle \Omega_i | \Omega_j \rangle = \left(\frac{1}{4}\right)^{|i-j|} \quad (25.b)$$

Cu aceste ecuatii, putem investiga cu ușurință întregul spectru de stari Valence Bond (VB) în poliacenele mari, in ipoteza suficienței bazei Kekulé. În plus, vom lua în considerare, de asemenea, stările triplet. Pentru acest scop, nu putem obtine expresii analitice ale integralelor moleculare, urmând ca acestea sa fie estimate numeric. Vom introduce, de asemenea, o presupunere in privinta rezonanțelor triplet. Anume, propunem decuplarea succesivă în perechi de electroni alfa a cuplurilor unui singlet Kekulé de referință, dintr-o structură Kekulé cu  $N$  perechi de spin rezultind  $N$  tripleți. Astfel, pentru o  $n$ -poliacena, având  $2n + 1$  perechi de electroni și  $n + 1$  rezonanțe singlet, obținem o bază triplet cu dimensiuni  $(n + 1) (2n + 1)$ . Cu acest model rezulta seria de spectre din Sinopsis 13. Panoul din stânga prezintă stările singlet, observând scăderea progresivă a decalajului dintre starea fundamentala și prima stare excitată. Acest fapt este paralel cu tendința din diagramele de orbitale moleculare, desi Hamiltonianul de spin nu are o conexiune explicită cu aceste metode. Un aspect foarte interesant se observă în panoul central, arătând starile triplet în raport cu nivelul singlet fundamental. Se constată o reducere rapidă a diferenței singlet-triplet, care devine foarte mică în apropierea congenerului  $n = 7$ . Acest lucru poate fi bine corelat cu faptul mentionat mai sus, că heptacenu este ultimul membru al seriei experimentale. Nivelurile triplet foarte scăzute după acest punct critic fac molecula sa fie predispusa la degradarea reactivă. Gândindu-ne la procesele de oxidare, este bine

cunoscut faptul că acestea sînt împiedicate cinetic la compuşii organici (în timp ce sunt permise termodinamic), prin faptul că procesele singlet-triplet sînt interzise de spin. Într-adevăr, sistemele organice sînt, de obicei, singleți (strat închis sau structuri cu spin complet imperecheat), în timp ce molecula de oxigen are o stare fundamentală de tip triplet. Atunci când moleculele prezintă stări triplet scăzute, acestea pot interacționa cu oxigenul, deschizând poarta pentru etapele ulterioare de degradare.



**Sinopsis 13.** Stînga: spectrele stărilor de spin ale seriei de poliacene liniare ( $n = 2 - 7$ ), singlet (în albastru) și triplet (în roșu). Dreapta: histogramele coeficienților din vectorii proprii ale primelor două stări de spin (starea fundamentală și primul nivel excitat) pentru heptacen ( $n = 7$ ). Structurile de rezonanță care formează baza sunt reprezentate pe margine, indicînd legăturile către coeficientul corespunzător al acestora în starea fundamentală.

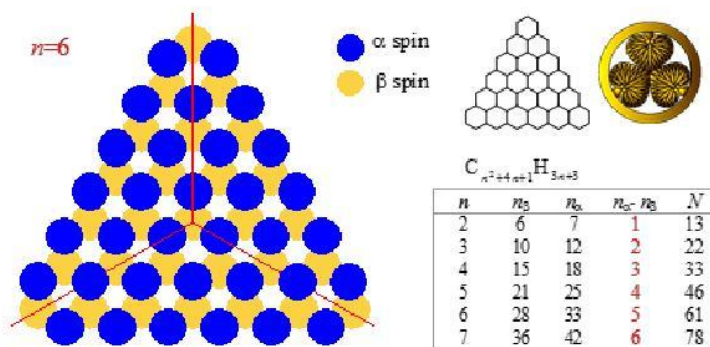
Se constată că rezonanțele care au legăturile duble în apropiere de mijlocul moleculei realizează o participare mai ridicată la starea fundamentală. Acest lucru poate fi înțeles într-o manieră euristică. Rezonanța are loc între obiecte echivalente simetric, și anume structuri legate prin elemente de reflexie sau rotație. Câștigurile de energie nu sunt egale pentru toate aceste cupluri. Se poate ghici intuitiv că structurile care au legături "verticale" îndepărtate, cum ar fi cuplul  $\Omega 1 - \Omega 8$ , sunt mai puțin eficiente pentru stabilizarea de rezonanță. În schimb, cuplul  $\Omega 4 - \Omega 5$  conferă cea mai bine definită stabilizare aromatică. Apoi, din moment ce majoritatea contribuțiilor stabilizatoare provin din structuri de rezonanță care rulează conjugări Kekulé pe inele de la mijlocul moleculei, se înțelege că acestea au ponderi principale în starea fundamentală. Cu alte cuvinte, aromaticitatea poliacenelor liniare poate fi considerată ca fiind concentrată la mijlocul moleculelor.

Prima stare excitată are aceeași simetrie ca un vector dirijat după axa moleculară lungă. Avînd în vedere paritatea opusă a stărilor fundamentale și excitate (par vs. impar), cuplarea lor poate fi realizată prin perturbatii cu caracter polar, cum ar fi un câmp electric orientat în mod corespunzător. Amestecarea lor reciprocă este mai puternică atunci când se reduce energia primei stări excitate. În acest fel se pot raționaliza proprietățile de conducție ale poliacenelor mari. Aceste corelații susțin ideea conturată, de a considera conducția de-a lungul poliacenei ca

deplasarea legăturii "verticale" reprezentative între extremele moleculei, atunci când perturbația polara este indusă de un câmp electric.

*Proprietati magnetice speciale in sisteme de carbon extins conjugate. Grafene triunghiulare cu spin.*

Am realizat aceasta investigatie în continuarea unor preocupari anterioare pentru moleculele de tip grafene cu forma triunghiulara unde spinul neimperecheat poate aparea în starea fundamental, din motive topologice.<sup>48</sup> A fost recunoscut de timpuriu că, în hidrocarburi cu topologie corespunzătoare, se pot realiza stari magnetice cu electronii neimperecheati gazduiti în seturi de orbitali cvasi-degenerati (sau chiar degenerati în limitele schemelor Hückel).<sup>49</sup> Acest lucru deschide ideea provocatoare a magnetismului molecular organic și a materialelor magnetice pe bază de carbon.<sup>50</sup> Taind portiuni de grafena în tipare corespunzătoare, se poate întâlni situația spinilor neimperecheati topologic.<sup>51</sup> Vom lua în considerare versiunea idealizată a acestei clase, luând triunghiuri echilaterale realizate din celule benzenoide. O scurtă introducere a spinului topologic în triangulene este sugerat în rezumatul din Sinopsis 14.



**Sinopsis 14.** Sinopsisul spinului determinat topologic în triangulene echilaterale cu formula generala

$$C_{n^2+4n+1}H_{3n+3}, \text{ unde } n \text{ este numărul de unități hexagonale pe o latura.}$$

Exemplul din Sinopsis 14 corespunde la cazului  $n = 6$ , scheletul molecular fiind inserat în sfertul superior din dreapta. Partea din stanga sugereaza excesul de electroni  $\alpha$  care rezultă din topologia de polarizare de spin. Astfel, cea mai simpla idee despre legarea chimică ca imperechere de spin conduce la aranjarea alternative a electronilor  $\alpha$  și  $\beta$  pe situri vecine. Astfel, socotind bilele albastre pentru spinul  $\alpha$ , iar cele galbene ca electronii  $\beta$ , se obțin respectivele rezultate 33 vs 28, având un spin net  $S = 5/2$  din excesul de cinci particule cu spin  $\alpha$ . Numărătorile pentru seria  $n = 2-7$  sunt exemplificate în tabelul din colțul din dreapta-jos al sinopsisului discutat. Din analiza combinatorica a cazurilor generale reiese urmatoarea numaratoare pentru populatia electronica totala:

$$n_{\alpha} = \frac{1}{2}n \cdot (n+5) \quad (26.a)$$

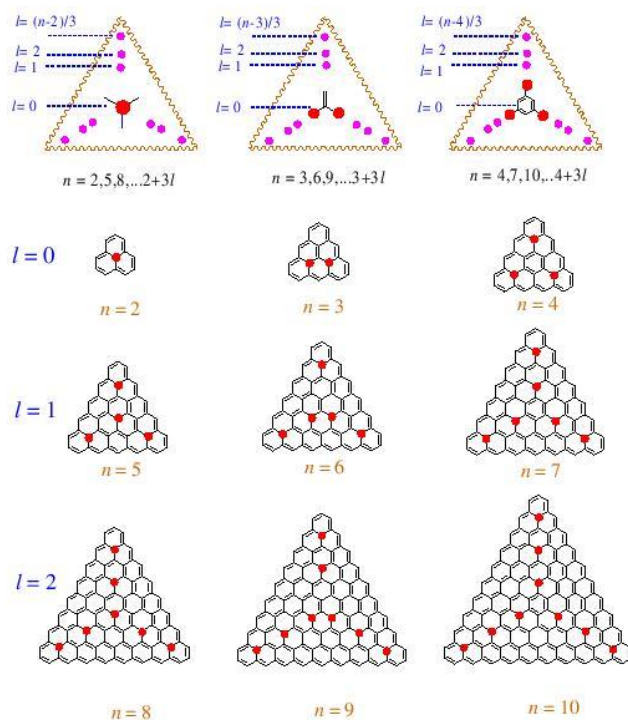
$$n_{\beta} = \frac{1}{2}(n+1) \cdot (n+2) \quad (26.b)$$

Multiplicitatea de spin corespunzatoare pentru o n-triangulena regulata fiind:

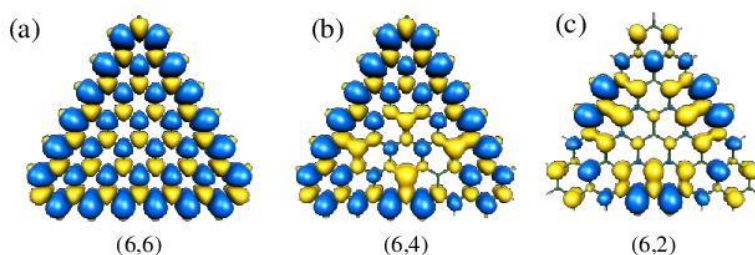
$$2S + 1 = 2(n_{\alpha} - n_{\beta}) / 2 + 1 = n \quad (27)$$

Observăm că există trei clase de poliene triunghiulare, în funcție de topologia structurii de rezonanță cu cea mai mare simetrie imaginabilă. Tabelul "periodic" corespunzător este prezentat în Sinopsis 15. Astfel, am identificat trei tipuri de structuri. Prima, începe cu cel mai simplu element, la  $n = 2$ , fiind caracterizată prin faptul că centrul de simetrie este ocupat de un atom de carbon. Următoarele congeneri, supunându-se aceastei tipologii, sunt la  $n$  egal cu 5 și 8, regularitatea generală fiind  $n = 2 + 3l$ , cu indicii întregi  $l = 0, 1, 2, \dots$  etc. În cazul în care se încearcă realizarea structurii de rezonanță cu cea mai mare simetrie formală, electronii  $\alpha$  sunt plasati după cum urmează: unul la atomul de carbon central și cei rămași pe trei linii echivalente care merg de la centru la noduri. Următoarea clasă începe cu  $n = 3$ , evoluind ca  $n = 3 + 3l$ . Aceste molecule au, de asemenea, un atom de carbon la centrul de simetrie, dar dacă se încearcă realizarea unei structuri de rezonanță simetrice, se poate observa că aceasta nu urmează simetria  $D_{3h}$ , obținând cel mult un model  $C_{2v}$ . Zona centrală a acestui tip de rezonanță poate fi descrisă ca  $C = C(C)_2$  având simetria scindată a unei legături duble și a unui fragment biradical. Ultima clasă constă în seria  $n = 4, 7, \dots 4 + 3l$ . Este caracterizată printr-un inel hexagonal în centrul molecular. O structură de rezonanță se poate supune simetriei  $D_{3h}$ . Această clasificare a triangulenelor nu a fost prezentată anterior.





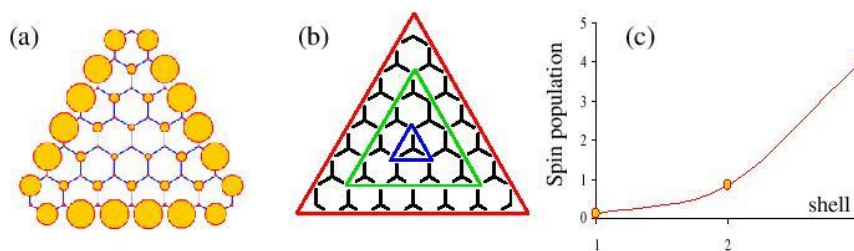
**Sinopsis 15.** Cele trei clase topologice de triangulene.



**Sinopsis 16.** Hartile de densitate de spin din calcule DFT nerestricte pe diferite multiplicati ale 6-triangulenei.

Polarizarea de spin pe grafene triunghiulare mari este ilustrată în Sinopsis 16 pentru cazul  $n = 6$ . Se poate observa că alternanța densităților de spin  $\alpha$  și  $\beta$  de la panoul (a) din Sinopsis16 se potrivește bine cu schema calitativă elaborată intuitiv în Sinopsis 14. Starea fundamentală a 6-triangulenei este un sextet de spin, panourile (b) și (c) sunt ilustrând alte posibile multiplicități de spin, cu o valoare mai mică, și anume cvartet și dublet. Starea cvartet rupe simetria trigonală a moleculei, harta de spin obținând un aspect  $C_{2v}$ , cu axa care trece prin vârful superior și atomul de carbon central. Starea de spin dublet capată din nou simetria trigonală, arătând segregarea densității de spin  $\alpha$  pe margini, în timp ce spinul  $\beta$  este polarizat în zona centrală. De fapt, de asemenea, în cazul de stare de spin maxim, acumularea efectivă de spin are loc tot pe margini.

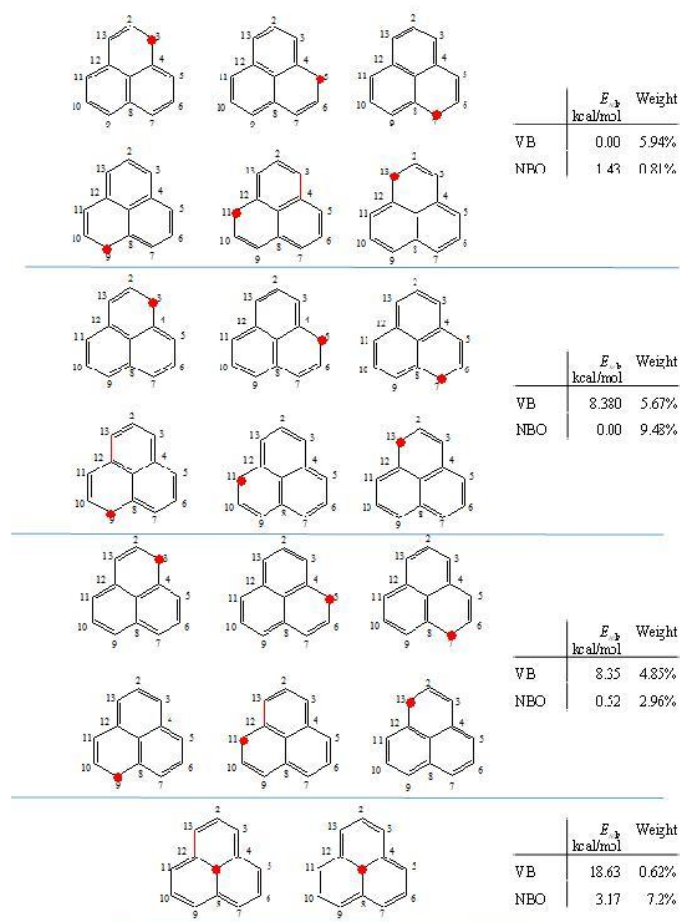
Harta densitatii de spin nu ilustreaza direct acest fapt, dar analiza trasată în Sinopsis 17 oferă detalii.



**Sinopsis 17.** Analiza populației de spin în 6-triangulena. Panoul (a) arată populațiile de spin Mulliken pe atomi, prin cercuri desenate la scala relativă. Panoul (b) definește împărțirea moleculei în trei straturi. Panoul (c) trasează populația de spin cumulată pe straturile definite, numerotate de la 1, 2 și 3, din interior spre periferie, respectiv.

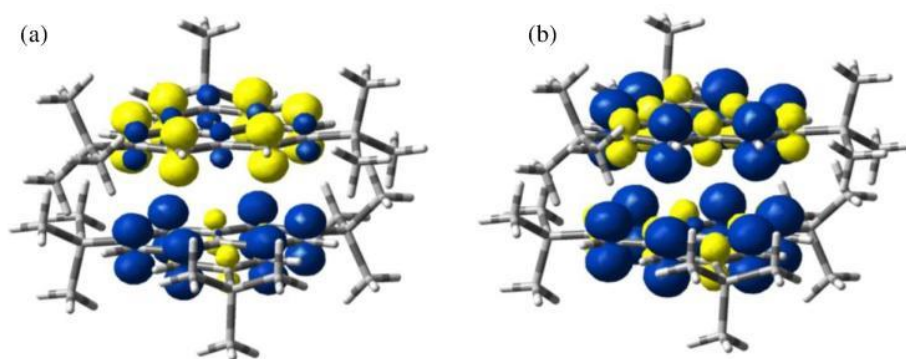
Grafenele mari sunt încă o chestiune de imaginație, aduse la o anumită concretizare cu ajutorul simulărilor. Există însă tehnici de litografie în e-fascicul, care pot decupa fragmente aromatice nanometrice 2D după modele definite, pornind de la grafit.<sup>52</sup> În același timp, pași importanți au fost deja realizați în caracterizarea experimentală și sinteza primilor membri ai seriei. Astfel, nucleul cu structura  $n = 2$ , numit fenalenil, este prezent (în formă substituïta), în mai mulți derivați bine caracterizați,<sup>53</sup> cu datele structurale de raze X disponibile, cu proprietăți magnetice și au confirmat prin rezonanță electronică de spin (RES) și măsurători de susceptibilitate magnetică.<sup>54</sup> Mai mult decât atât, derivați ai congenerului  $n = 3$ , numit triangulena (din care s-a generalizat numele întregii serii), au fost sintetizați și testați pentru prezența de spin.<sup>55,56</sup> Varietatea speciilor cu acest nucleu nu este foarte mare, dar este încă o promisiune fermă a chimiei de spin pe bază de carbon.

Pedant, moleculele aromatice cu spin topologic pot fi caracterizați ca sisteme non-Kekulé, deoarece scheletul nu poate fi complet acoperit cu legături definite. Cu toate acestea, într-o terminologie mai permisivă, vom considera ca rezonante de tip Kekulé cele care presupun cuplarea de spin doar de-a lungul siturilor conectate, adică excluzând liniile de tip Dewar între centrele îndepărtate. Definită în acest mod, baza Kekulé a fenalenilului are 20 de structuri de rezonanță, prezentate în Sinopsis 18. Numărul relativ mare de rezonanțe sugerează aromaticitatea semnificativă a acestui sistem. Există 13 electroni  $\pi$ , comparabil cu antracenu (cu 14 electroni), pentru care doar patru structuri Kekulé sînt disponibile. O realizare nebanală este calculul VB făcut în acest set de structuri de rezonanță, folosind codul VB2000.<sup>57</sup> Datorită amplasării reciproce a legăturilor cuplate cu spin (reprezentate ca legături duble), structurile de rezonanță se încadrează în patru clase diferite, grupate în mod corespunzător în Sinopsis 18.



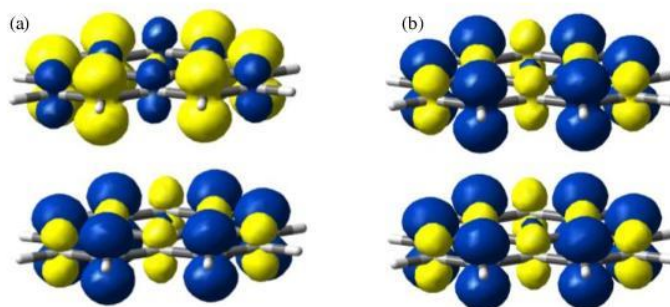
**Sinopsis 18.** Structuri de rezonanță ale radicalul fenalenil, grupate pe clase de echivalență (separate prin linii orizontale). Pentru fiecare clasă, rezultatele calculelor Valence Bond (VB) și analiza post-computatională de Orbitali de legatura naturali (NBO) a rezultatelor DFT sunt prezentate comparativ.

Analiza paralelă în cadrul teoriei NBO (Natural Bond Orbitals)<sup>58</sup> și NRT (Natural Resonance Theory)<sup>59</sup> este adnotată comparativ în secțiunile din Sinopsis 18. Notăm că rezultatele nu sunt bine corelate cu rezultatele VB. De exemplu, cele două structuri de rezonanță simetrice cu pondere redusă în VB primesc un procent destul de mare, de 7,2%, în versiunea NRT. Confuzia este, de asemenea, crescută și de faptul că, în cazul sistemelor cu spin, codul ia doar orbitalii nerestricționați. În această conjunctură, se obțin seturi disjuncte de ponderi NRT pentru subsistemele  $\alpha$  și  $\beta$ . Aceste două sisteme nu sunt bine corelate într-o imagine acceptabilă intuitiv. De exemplu, descompunerea NRT a subsistemului  $\beta$  (care are un gol în loc de electroni neimperecheați) contribuie cu aproximativ 26% pentru fiecare dintre cele două structuri cu participare scăzută în rezultatele VB. Este regretabil faptul că NRT nu poate funcționa ca înlocuitor al VB, deoarece abordarea VB devine prohibitivă pentru sisteme mari.



**Sinopsis 19.** Hărțile de densitate de spin pentru structura experimentală a dimerului 2,5,8-tri-terț-butil-fenalenil. Partea stângă: configurația Broken Symmetry (BS), având monomeri cu polarizare de spin diferită,  $\alpha$  și  $\beta$  (în albastru și galben, respectiv). Partea dreaptă, High Spin (HS), configurația cu o densitate de ansamblu  $\alpha$ . Monomerii sunt rotiti reciproc cu 180 de grade în propriile lor planuri medii.

La final, atingem problema de cuplare de spin la distanța, luând mai întâi structura experimentală a ansamblurilor supramoleculare de 2,5,8-tri-terț-butil-fenalenil.<sup>60</sup> Aplicam calcule Broken Symmetry Density Functional Theory (BS-DFT)<sup>27</sup> ilustrate în Sinopsis 19. Distanța dintre planurile moleculare medii este de aproximativ 3.2 Å, interacțiunea fiind de așteptat să apară în domeniul legăturii slabe, în care funcționează metoda. Abordarea constă într-un singur calcul nerestrictiv pentru sistemul în stare mare de spin (HS, spin paralel pe cei doi monomeri) și un calcul cu spinul  $\alpha$  concentrat pe un fragment în timp ce spinul  $\beta$  se localizează pe celălalt (Broken Symmetry configuration). BS nu este o stare de singlet reală, dar este un experiment numeric care permite aflarea de informații despre taria cuplajului de spin. Mai detaliat, așa cum am discutat în privința legăturii de valență, un dimer în forma singlet ar trebui să fie descris de o funcție de undă biconfigurațională ( $\alpha_1\beta_2-\beta_1\alpha_2$ ). BS simulează doar o singură configurație, să zicem  $\alpha_1\beta_2$ . Totuși, acest lucru este de ajuns pentru a extrage date utile.



**Sinopsis 20.** Hartile de densitate de spin pentru dimerul fenalenil ipotetic cind moleculele sînt asezate paralel (cu atomii echivalenți pe aceleași verticala). Partea stanga: configurația BS. Partea dreapta: configurația High Spin. Distanța dintre cele două plane moleculare este de 3,5 Å.

Din rezultatele diferenței de energie dintre HS și BS (împărțit de diferența corespunzătoare a valorilor medii ale operatorului patratului de spin) se poate estima parametrul de cuplare de schimb  $J$ . De data aceasta,  $J$  se referă la interacțiunile long-range ale orbitalilor de tip  $\pi$  din fiecare subsistem, care, în mod intermolecular acționează de fapt ca fiind o legatură  $\sigma$  la distanța cu acoperire slabă. Am estimat o valoare  $J = -1960 \text{ cm}^{-1}$  ce descrie interacțiunea generală de tip “stacking”. Am provocat, de asemenea, experimentul numeric considerând alinierea în paralel a doi monomeri în conformație eclipsată. Hărțile de spin ale HS și configurațiile BS sunt trasate în Sinopsis 20. În acest caz, atomii de carbon din diferite unități sunt aliniați pe aceeași axă verticală. În mod formal, se poate diviza cuplajul de schimb inter-dimer prin numărul de atomi, pentru a obține parametrul mediu pentru fiecare pereche carbon-carbon. Atunci când distanța între plane este baleiata prin 3.0 Å, 3.5 Å și 4.0 Å, cuplajul de schimb inter-dimer, luat ca valoare totală, variază după cum urmează:  $-3440 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-1262 \text{ cm}^{-1}$  și  $-367 \text{ cm}^{-1}$ , respectiv. Împărțit per atom, se estimează următoarele dependențe:  $-265 \text{ cm}^{-1}$ ,  $-97 \text{ cm}^{-1}$  și  $-28 \text{ cm}^{-1}$ . Acest experiment numeric oferă informații valoroase pentru modelarea în continuare a efectelor de stacking prin formalisme de cuplaj de spin.

### *Concluzii.*

Folosind o largă paletă de dezvoltări metodologice, testate prin dezvoltări relate obiectivelor de etapă, s-au adus contribuții inedite tematicii vizate, cu relevanță atât în comunitatea specializării teoretice cât și către un public larg, prin deschiderea către interpretarea euristica și relația cu experimentul.

\*  
\*\*  
\*\*\*  
\*\*\*\*

### Sumar rezultate.

S-au contractat 7 articole ISI si s-au realizat **14** articole ISI, **4** capitole de carte (editurile Springer si IGI Global), **1** carte (editura Springer), **24** participari in conferinte (prezentari invitate, keynotes, prezentari orale, postere, la manifestari nationale si internationale).

#### Articole:

14. Toader, A.M.; Buta, C.; Frecus, B.; Diudea, M.; Cimpoesu, F.  
*J. Chem. Theory Comput.* **2016**, submitted.
13. Cimpoesu, F.; Buta, C.; Ferbinteanu, M.; Philpott, M.R.; Stroppa, A.; Putz, M.,  
*Curr. Org. Chem.*, **2016**, in press.
12. Frecus, B.; Buta, C.M.; Oprea, C.I.; Stroppa, A.; Putz, M.V.; Cimpoesu, F.,  
*Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*(5), 133 (1-9).
11. Oprea, C.; Petcu, L.C.; Girtu, M.  
*E-Health and Bioengineering - EHB* **2015**, DOI: 10.1109/EHB.2015.7391481.
10. Ramanantoanina, H.; Urland, W.; Herden, B.; Cimpoesu, F.; Daul, C.  
*Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2015**, *17*(14), 9116-9125.
9. Ramanantoanina, H.; Sahnoun, M.; Barbiero, A.; Ferbinteanu, M.; Cimpoesu, F.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*(28), 18547-18557.
8. Garcia-Fuente, A.; Cimpoesu, F.; Ramanantoanina, H.; Herden, B.; Daul, C.; Suta, M.; Wickleder, C.; Urland, W.  
*Chem. Phys. Lett.* **2015**, *622*, 120-123.
7. Ramanantoanina, H.; Cimpoesu, F.; Gottel, C.; Sahnoun, M.; Herden, B.; Suta, M.; Wickleder, C.; Urland, W.; Daul, C.  
*Inorg. Chem.* **2015**, *54*(17), 8319-8326.
6. Cimpoesu, F.; Frecus, B.; Oprea, C.I.; Ramanantoanina, H.; Urland, W.; Daul, C.  
*Mol. Phys.* **2015**, *113*(13-14), 1712-1727.
5. Ramanantoanina, H.; Urland, W.; Garcia-Fuente, A.; Cimpoesu, F.; Daul, C.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*(28), 14625-14634.
4. Frecus, B.; Oprea, C.I.; Panait, P.; Ferbinteanu, M.; Cimpoesu, F.; Gîrțu, M. A.  
*Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133*, 1470.
3. Cimpoesu, F.; Frecus, B.; Oprea, C.I.; Panait, P.; Gîrțu, M. A.  
*Comp. Mat. Sci.* **2014**, *91*, 320-328.
2. Ramanantoanina, H.; Urland, W.; Cimpoesu, F.; Daul, C.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 12282-12290.
1. Cimpoesu, F.; Dragoe, N.; Ramanantoanina, H.; Urland, W.; Daul, C.  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11337-11348.

#### Capitole de carte:

4. Putz, M.V.; Cimpoesu, F.; Ferbinteanu, M.  
*New keys for Old Keywords. Hybridization and Aromaticity, Graphs and Topology*  
In *Structural Chemistry Principles, Methods, and Case Studies*, Springer, 2017, in press.
3. Ferbinteanu, M.; Buta, C.; Toader, A.M.; Cimpoesu, F.  
*The Spin Coupling in the Polyaromatic Hydrocarbons and Carbon-based Materials*

In *Organic synthesis and carbon related materials- Dedicated to Nobel Laureate Prof. Akira Suzuki for his 85th birthday*, Springer, 2017, in press.

2. Ferbinteanu, M.; Ramanantoanina, H.; Barbiero, A.; Cimpoesu, F.

*Bonding mechanisms and causal relationships with magnetic properties in extended coordination systems: Case studies in the challenge of property design at nanoscale*, in *Sustainable Nanosystems Development, Properties, And Applications*, Eds.: Mihai V. Putz & Marius C. Mirica, IGI publisher, 2017, in press. ISBN13: 9781522504924 DOI: 10.4018/978-1-5225-0492-4.

1. Ferbinteanu, M.; Cimpoesu, F.; Tanase, S.

*Metal-Organic Frameworks with d-f Cyanide Bridges: Structural Diversity, Bonding Regime, and Magnetism*, in *Lanthanide Metalorganic Frameworks*, Ed. Peng Cheng, *Structure and Bonding* **2015**, 163, 185-229,

ISBN: 978-3-662-45772-6 (Print) 978-3-662-45773-3 (Online)

DOI: 10.1007/430\_2014\_156M, WOS:000348907100007.

### Carte:

Putz, M.V.; Cimpoesu, F.; Ferbinteanu, M. *Structural Chemistry Principles, Methods, and Case Studies*, Springer, 2017, 800 pag., in press.

*Toate acestea mentioneaza suportul UEFISCDI.*

### Referinte

<sup>1</sup> H. Ramanantoanina, W. Urland, F. Cimpoesu and C. Daul, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 12282-12290.

<sup>2</sup> F. Cimpoesu, N. Dragoie, H. Ramanantoanina, W. Urland, and C. Daul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11337.

<sup>3</sup> (a) T. Kanbara, Y. Kubozono, Y. Takabayashi, S. Fujiki, S. Iida, Y. Haruyama, S. Kashino, S. Emura and T. Akasaka, *Phys. Rev. B* **2001**, 6411, 113403. (b) T. Inoue, Y. Kubozono, S. Kashino, Y. Takabayashi, K. Fujitaka, M. Hida, M. Inoue, T. Kanbara, S. Emura and T. Uruga, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 316, 381. (c) R. F. Sabirianov, W. N. Mei, J. Lu, Y. Gao, X. C. Zeng, R. D. Bolskar, P. Jeppson, N. Wu, A. N. Caruso and P. A. Dowben, *J. Phys.-Condes. Matter*, **2007**, 19, 6.

<sup>4</sup> (a) A. Á. Náfrádi, Á. Pásztor, L. Forró, L. F. Kiss, T. Fehér, É. Kováts, S. Pekker and A. Jánossy, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 3291. (b) M. Treier, P. Ruffieux, R. Fasel, F. Nolting, S. Yang, L. Dunsch and T. Greber, *Phys. Rev. B*, **2009**, 80, 081403. (c) J. Tang, I. J. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli and A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1729.

<sup>5</sup> (a) M. M. Olmstead, A. de Bettencourt-Dias, J. C. Duchamp, S. Stevenson, H. C. Dorn and A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12220. (b) L. Dunsch, M. Krause, J. Noack and P. Georgi, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 309. (c) S. F. Yang, M. Kalbac, A. Popov and L. Dunsch, *ChemPhysChem*, **2006**, 71990. (d) S. F. Yang, A. A. Popov, M. Kalbac and L. Dunsch, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 2084. (e) S. Yang, A. A. Popov, C. Chen and L. Dunsch, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7616. (f) S. Stevenson, C. Chancellor, H. M. Lee, M. H. Olmstead and A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1420.

<sup>6</sup> R. Westerström, J. Dreiser, C. Piamonteze, M. Muntwiler, S. Weyeneth, H. Brune, S. Rusponi, F. Nolting, A. Popov, S. Yang, L. Dunsch and T. Greber, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9840.

<sup>7</sup> (a) N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2931-2935. (b) N. Ishikawa, M. Sugita and W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3650. (c) N. Ishikawa *Struct. Bonding* **2010**, 135, 211-228.

- <sup>8</sup> a) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS Bull.* **2000**, *25*, 66-71. b) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268-297. c) M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766-4767. d) A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2169-2173. e) G. Aromi, E. K. Brechin, *Struct. Bonding* **2006**, *122*, 1-67.
- <sup>9</sup> A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873-5874.
- <sup>10</sup> K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12055-12058.
- <sup>11</sup> J.-P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5-7.
- <sup>12</sup> (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141. (b) Michael N. Leuenberger and D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789. (c) L. Bogani and W. Wernsdorfer *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179.
- <sup>13</sup> Tian Huang Jin Zhao Min Feng Alexey A. Popov Shangfeng Yang Lothar Dunsch Hrvoje Petek *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *552*, 1.
- <sup>14</sup> Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edn., John Wiley, New York, **1988**, pp. 776, 955.
- <sup>15</sup> (a) De Cian, A.; Moussavi, M.; Fischer, J.; Weiss, R. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3162. (b) Moussavi, M.; De Cian, A.; Fischer, J.; Weiss, R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1287.
- <sup>16</sup> (a) Rajaraman, G.; Totti, F.; Bencini, A.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Dalton Trans.* **2009**, 3153-3161. (b) Singh, S. K.; Tibrewal, N. K.; Rajaraman, G. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10897-10906.
- <sup>17</sup> (a) Nakano, H.; Nakayama, K.; Hirao, K.; Dupuis, M. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4912-4917. (b) Roos, B.O.; Andersson, K.; Fulscher, M.K.; Malmqvist, P.-A.; Serrano-Andres, L.; Pierloot, K.; Merchan, M. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 219-331. (c) Pierloot, K. in Cundari, T. (Ed.). *Computational Organometallic Chemistry*. Marcel Dekker Inc. New York, **2001**, p.123-158.
- <sup>18</sup> (a) M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, M. A. Girtu, C. Enachescu, S. Tanase, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 40-50. (b) F. Cimpoesu, S. Dahan, S. Ladeira, M. Ferbinteanu, J.-P. Costes, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11279-11293.
- <sup>19</sup> B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, Wiley Interscience, New York, **1965**.
- <sup>20</sup> K.W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. A* **1952**, *65*, 209-215.
- <sup>21</sup> Newman, D. J.; Ng, B. K. C. *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, **2000**.
- <sup>22</sup> (a) B.N. Figgis and M.A. Hitchman, *Ligand Field Theory and its Applications* (Wiley-VCH, New York, 2000). (b) E.I. Solomon and A.B.P. Lever, editors, *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy* (Wiley & Sons, New York, 1999).
- <sup>23</sup> (a) S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. (Academic Press, New York, 1978). (b) D. J. Newman and B. Ng, *Crystal Field Handbook*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- <sup>24</sup> (a) C. F. Schäffer, *Proc. Roy Soc. A*, **1967**, *297*, 96. (b) C. F. Schäffer, *Theoret. Chim. Acta*, **1966**, *4*, 166.
- <sup>25</sup> F. Cimpoesu, N. Dragoe, H. Ramanantoanina, W. Urland, and C. Daul, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11337.
- <sup>26</sup> W. Fu, J. Zhang, T. Fuhrer, H. Champion, K. Furukawa, T. Kato, J.E. Mahaney, B.G. Burke, K.A. Williams, K. Walker, C. Dixon, J. Ge, C. Shu, K. Harich, and H.C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9741.
- <sup>27</sup> (a) L. Noodleman and J.G. Norman, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903. (b) L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737. (c) A. Bencini and F. Totti, *Int. J. Quant. Chem.* **2005**, *101*, 819. (d) M. Mitani, V. Mori, Y. Takano, D. Yamaki, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, *Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4035.
- <sup>28</sup> B. Frecus, C.I. Oprea, P. Panait, M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, M. A. Girtu, *Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133*, 1470.
- <sup>29</sup> F. Cimpoesu, B. Frecus, C. I. Oprea, P. Panait, M. A. Girtu, *Comput. Mat. Science* **2014**, *91*, 320-328
- <sup>30</sup> M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, and S. Tanase, *Structure and Bonding* **2015**, *163*, 185-229.
- <sup>31</sup> Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev B* **1964**, *136*, 864.
- <sup>32</sup> Kohn W, Sham LJ *Phys Rev A* **1965**, *140*, 1133.
- <sup>33</sup> (a) Leininger T, Stoll H, Werner H-J, Savin A *Chem Phys Lett* **1987**, *275*, 151. (b) Kohn W, Meir Y, Makarov DE *Phys Rev Lett* **1998**, *80*, 4153. (c) Mourik TV, Gdanitz RJ *J Chem Phys* **2002**, *116*, 9620.
- <sup>34</sup> Andersson Y, Langreth DC, Lundqvist BI *Phys Rev Lett* **1996**, *76*, 102.
- <sup>35</sup> Goll E, Werner HJ, Stoll H, Leininger T, Gori-Giorgi P, Savin A *Chem Phys* **2006**, *329*, 276.
- <sup>36</sup> Iikura H, Tsuneda T, Yanai T, Hirao K *J Chem Phys* **2002**, *115*, 3540.
- <sup>37</sup> (a) Kamiya M, Tsuneda T, Hirao K *J Chem Phys* **2002**, *117*, 6010. (b) Sato T, Tsuneda T, Hirao K *Mol Phys* **2005**, *103*, 1151.
- <sup>38</sup> Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L *J Comput Chem* **2011**, *32*, 1456.
- <sup>39</sup> E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, London, **1964**.



- 
- <sup>40</sup> Y. Geerts, G. Klärner, K. Müllen, In *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, K. Müllen, G. Wagner, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1998**; p 48
- <sup>41</sup> C. Joachim and M. A. Ratner, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* **2005**, *102*, 8801-8808.
- <sup>42</sup> Kahn O., *Molecular Magnetism*, **1993**, VCH Publisher, New York.
- <sup>43</sup> Payne, M.M.; Parkin, S.R.; Anthony, J.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8028–8029.
- <sup>44</sup> Reddy, A.R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.*, **2006**, 1179–1181.
- <sup>45</sup> Schön, J.H.; Kloc, C.; Dodabalapur, A.; Batlogg, B. *Science*, **2000**, *289*, 599–601
- <sup>46</sup> Raghu, C.; Pati, Y.A.; Ramasesha, S. *Phys. Rev. B*, **2002**, *65*, 155204..
- <sup>47</sup> Kivelson S.; Chapman, O.L. *Phys. Rev. B*, **1983**, *28*, 7236-43
- <sup>48</sup> (a) Philpott, M.R.; Cimpoesu, F.; Kawazoe, Y., *Mater Trans*, **2008**, *49*(11), 2448 - 2456. (b) Philpott, M.R.; Cimpoesu, F.; Kawazoe, Y., *Chem Phys*, **2008**, *354*, 1-15. (c) Pople, J.A.; Walmsley, S.H., *Mol Phys*, **1962**, *5*, 15-20.
- <sup>49</sup> (a) Higuchi, J., *J. Chem. Phys.*, **1963**, *38*, 1237. (b) Longuet-Higgins, H.C., *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265. (c) Ovchinnikov, A. A; *Theor. Chem. Acc.*, **1978**, *47*, 297-304. (d) Lieb, E.H., *Phys Rev Lett*, **1989**, *62*, 1201-1204.
- <sup>50</sup> (a) Sanvito, S., *Nat Nanotech*, **2007**, *2*, 204-206. (b) Pramanik, S.; Stefanita, C.G.; Patibandla, S.; Bandyopadhyay, S.; Garre, K.; Harth, N.; Cahay, M., *Nat Nanotech*, **2007**, *2*, 216-219. (c) Dediu, V.A.; Hueso, L.E.; Bergenti, I.; Taliani, C., *Nature Materials*, **2009**, *8*, 707-716.
- <sup>51</sup> (a) Stein, S.E.; Brown, R.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3721–3729. (b) Fernandez-Rossier, J.; Palacios, J.J., *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 177204-4.
- <sup>52</sup> (a) Geim, A.K.; MacDonald, A.H., *Phys Today*, **2007**, *60*, 35-41. (b) Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Schedlin, F.; Khotkevich, V.V.; Morozov, S.V.; Geim, A.K., *Proc Nat Acad Sci USA*, **2005**, *102*, 10451-53.
- <sup>53</sup> Goto, K.; Kubo, T.; Yamamoto, K.; Nakasuji, K.; Sato, K.; Shiomi, D.; Takui, T.; Kubota, M.; Kobayashi, T.; Yakusi, K.; Ouyang, J., *J Am Chem Soc*, **1999**, *121*, 1619–1620.
- <sup>54</sup> (a) Hicks, R.G., *Org Biomol Chem*, **2007**, *5*, 1321–1338. (b) Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T., *Nature Chem*, **2011**, *3*, 197.
- <sup>55</sup> (a) Allinson, G.; Bushby, R. J.; Paillaud, J. L.; Oduwole, D.; Sales, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2062-2064. (b) Allinson, G.; Bushby, R.J.; Jesudason, M.V.; Paillaud, J.L.; Taylor, N., *J Chem Soc Perkin Trans*, **1997**, *2*, 147-156.
- <sup>56</sup> Inoue, J.; Fukui, K.; Kubo, T.; Nakazawa, S.; Sato, K.; Shiomi, D.; Morita, Y.; Yamamoto, K.; Takui, T.; Nakasuji, K., *J Am Chem Soc*, **2001**, *123*, 12702–12703.
- <sup>57</sup> (a) Li, J.; Duke, B.; McWeeny, R., VB2000 Version 2.0, **2007**, SciNet Technologies, San Diego, CA. (b) Li, J.; McWeeny, R., *Int J Quantum Chem*, **2002**, *89*, 208-216
- <sup>58</sup> Glendening ED, Reed AE, Carpenter JE, Weinhold F, The NBO3.0 program, University of Wisconsin, Copyright 1996-2001.
- <sup>59</sup> (a) Glendening ED, Weinhold F. *J Comput. Chem.* **1998**, *19*(6), 593-609. (b) Glendening ED, Weinhold F *J Comput. Chem.* **1998**, *19*:610-627. (c) Glendening ED, Badenhoop JK, Weinhold F *J Comput. Chem.* **1998**, *19*, 628-646.
- <sup>60</sup> Goto K, Kubo T, Yamamoto K, Nakasuji K, Sato K, Shiomi D, Takui T, Kubota M, Kobayashi T, Yakusi K, Ouyang J *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 1619–1620.