

Rezumat

Proiectul instituțional ”Materiale multifuncționale oxicalcogenice și metaloorganice cu proprietăți magnetice, absorbitive și luminescente avansate: sintetizare, studiu experimental, modelare și aplicații” a fost îndeplinit cu efortul comun a patru echipe de cercetători din două laboratoare ale Institutului de Fizică Aplicată: Laboratorul Fizica Compușilor Semiconductori „Sergiu Rădăuțan” și Laboratorul Metode Fizice de Studiere a Solidului „Tadeuș Malinowski”. În cadrul Proiectului, prin cooperarea strânsă a acestor echipe, au fost îndeplinite toate etapele: de la elaborarea tehnologiilor de obținere a noilor materiale, caracterizarea lor și studiul proprietăților fizico-chimice, la interpretarea și descrierea teoretică ale rezultatelor cercetării experimentale. Unele rezultate științifice au asigurat accesarea prin concurs la finanțare prin granturi internaționale cu caracter aplicativ, cum ar fi ERA NET, Scopes, sau STCU.

Rezultatele științifice obținute în cadrul proiectului, formulate succint, sunt următoare:

Au fost elaborate tehnologii de sintetizare a compușilor de tip spinel $MnSc_2S_4$ cu starea „*spin-liquid*” și $FeSc_2S_4$ cu starea „*spin-orbital liquid*”, precum și $Cd(Zn)V_2O_4$ cu ordonare de tip „*spin-glass*” la temperaturi joase și efectuate caracterizările de bază ale acestor noi compuși. A fost optimizată tehnologia de sintetizare a compușilor AB_2Se_4 (A= Cd, Zn; B= Er, Yb) și obținute cristale perfecte monofazice ale acestor materiale. Au fost cercetate proprietățile monocristalelor $FeSc_2S_4$ cu stoichiometrie variabilă. În compusul stoichiometric s-a demonstrat prezența frustrațiilor magnetice puternice, ceea ce a permis de a identifica starea magnetică de bază unică de tip „*spin-orbital liquid*”. Rezultatele obținute au o importanță fundamentală deosebită pentru dezvoltarea fizicii fenomenelor de frustrație magnetică în materiale cu corelații electronice puternice.

Au fost crescute monocristale lamelare de dicalcogenizi ai metalelor de tranziție (DMT) – WS_2 , MoS_2 și WSe_2 intercalate cu molecule de halogeni, studiate proprietățile lor luminescente și stabilite mecanismele de recombinare radiativă a excitonilor neutri, celor cu sarcină precum și ale excitonilor legați. Au fost elaborate metode de identificare a politipilor 2H (hexagonal) și 3R (romboedral) ai compusului semiconductor MoS_2 bazate pe spectroscopia luminescentă și cartografierea optic neliniară a eșantioanelor. În lamelele ultrasubțiri de MoS_2 exfoliate pe substraturi de siliciu (SiO_2/Si) a fost depistată prezența concomitentă a ambilor politipi. În rezultatul cercetării prin metode optic-neliniare a unui șir de compuși de DMT a fost stabilit, că mostrele de $Mo_{0.5}W_{0.5}S_2$, și WSe_2 se caracterizează prin valori înalte ale coeficientului de absorbție bi-fotonică, iar cele de WS_2 și MoS_2 – prin absorbție neliniară saturabilă. A fost demonstrat, că structura bidimensională heterogenă $3R-W_xMo_{(1-x)}S_{2(1-y)}Se_{2y}/Si$ cu spectru larg de tranziții optice intrinsece este promițătoare pentru aplicații în dispozitive fotovoltaice, bazate pe monostraturi de DMT.

A fost stabilită structura cristalină a unui șir de noi compuși coordinativi ai metalelor de tranziție (Fe(III), Cu(II), V(V)) cu liganzi pofuncționali, inclusiv cu funcție punte. Au fost cercetate proprietățile mecanice, luminescente și biologice ale acestor compuși. A fost realizată ajustarea gradului de porozitate a polimerilor coordinativi prin variația lungimii și a flexibilității ligandului punte, precum și prin mărirea platformei de coordinare a metalelor. Au fost obținuți și caracterizați cu ajutorul difracției razelor X clusterul heteronuclear $\{Co^{II}_2Co^{III}_2Dy^{III}_2\}$, nano-clusterul dotriacontanuclear heterometalic cu valență mixtă $\{Mn_{26}Dy_6\}$ și clusterul hexanuclear a Ni(II) și au fost studiate propretățile lor magnetice. A fost demonstrat, că compușii coordinativi din sistemele

Zn(II)/Cd(II) cu mono- și dioxime testați din punct de vedere al activității biologice manifestă un efect mai înalt în cazul biosintezei amidazelor ordinare. Rezultatele testelor biologice dovedesc, că, în concentrații optimale, complexii **1**, **4-6** pot fi utilizați drept stimulatori ai proceselor enzimogenetice la micromicetele *Aspergillus niger* CNMN FD 06. Studiul liganzilor noi din clasa tiosemicarbazonelor cu diferiți substituenți și compușii lor cu metalele de tranziție a stabilit, că în procesul de complexare liganzii sunt supuși unor transformări conformaționale, ceea ce a asigurat modul de coordonare stabilă. În rezultatul determinării structurii cristaline a unor noi complecși de Cu(II), Co(III), Fe(III) și Cr(III) cu 2-hidroxibenzaldehida-4-alil-S-metilisotiosemicarbazona, a fost stabilită configurația ligandului organic în compusul ce nu conține metal și în compușii coordinativi ai acestor metale de tranziție cu el. Studiul cristalelor compușilor obținuți la combinarea a patru acizi dicarboxilici diferiți a stabilit crearea polimerilor coordinativi ai Cd(II) și Zn(II), în care rolul de ligand-punte îl joacă atât primii liganzi, cât și cei suplimentari. Transformările monocristal-în-monocristal au fost dovedite prin stabilirea structurii cristaline a ambelor cristale și a evidențiat schimbări în modul de împachetare a acestora. Monitorizarea influenței metalului, a ligandului și a solventului asupra reglării structurilor și a proprietăților de emisie a permis ca cele mai impresionante efecte să fie interpretate cu ajutorul calculelor TD-DFT.

A fost elaborat un model teoretic pentru descrierea proprietăților magnetice statice ale magnetului monomolecular $(PPh_4)_2IrF_6 \cdot 2H_2O$ bazat pe ionul 5d cu anizotropia de plan ușor. În baza modelului a fost explicată dependența susceptibilității magnetice de temperatură și a magnetizării de câmp magnetic exterior. Au fost analizate caracteristicile magnetice ale complecșilor mononucleari ai FeII cu *crossover* de spin, care manifestă proprietăți de magnet monomolecular, după iradiere cu lumină. În cazul pompajului optic a fost derivată ecuația auto-consistentă pentru descrierea populării stării cu spin mare în funcție de temperatură și de intensitate a pompajului și elucidate mecanismele principale ce guvernează acest fenomen. Au fost cercetate efectele de spin în celula plan-patrată bielectronică cu valență mixtă și în celule moleculare cuplate pentru automate celulare cuantice. A fost propus conceptul de comutare a spinului în automatele moleculare și elucidate condițiile, când acest efect este realizabil. Rezultatele obținute sunt expuse în termenii curbelor potențialelor adiabatică, care ilustrează efectele de spin în ciclul de comutare în automatele celulare cuantice.

Cea mai mare parte a rezultatelor științifice sunt noi, originale, adică obținute în premieră, ceea ce a asigurat publicarea lor în reviste științifice prestigioase de circulație internațională, cu factor de impact (IF) înalt: **74** articole în reviste cu IF mai mare ca **3**,

39 – cu IF între **1,0** și **2,99** și

27 – cu IF între **0,1** și **0,99**.