Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 27
«ОСНОВЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ»

Проект: *Разработка электронных нанотранзисторов и переключателей на базе многоядерных металлокластеров с варьируемым состоянием окисления*

Научный руководитель проекта: Габуда Святослав Петрович
(Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН)

Первая модель одноэлектронного транзистора на базе одиночной молекулы с переменным состоянием окисления (2003 г.)

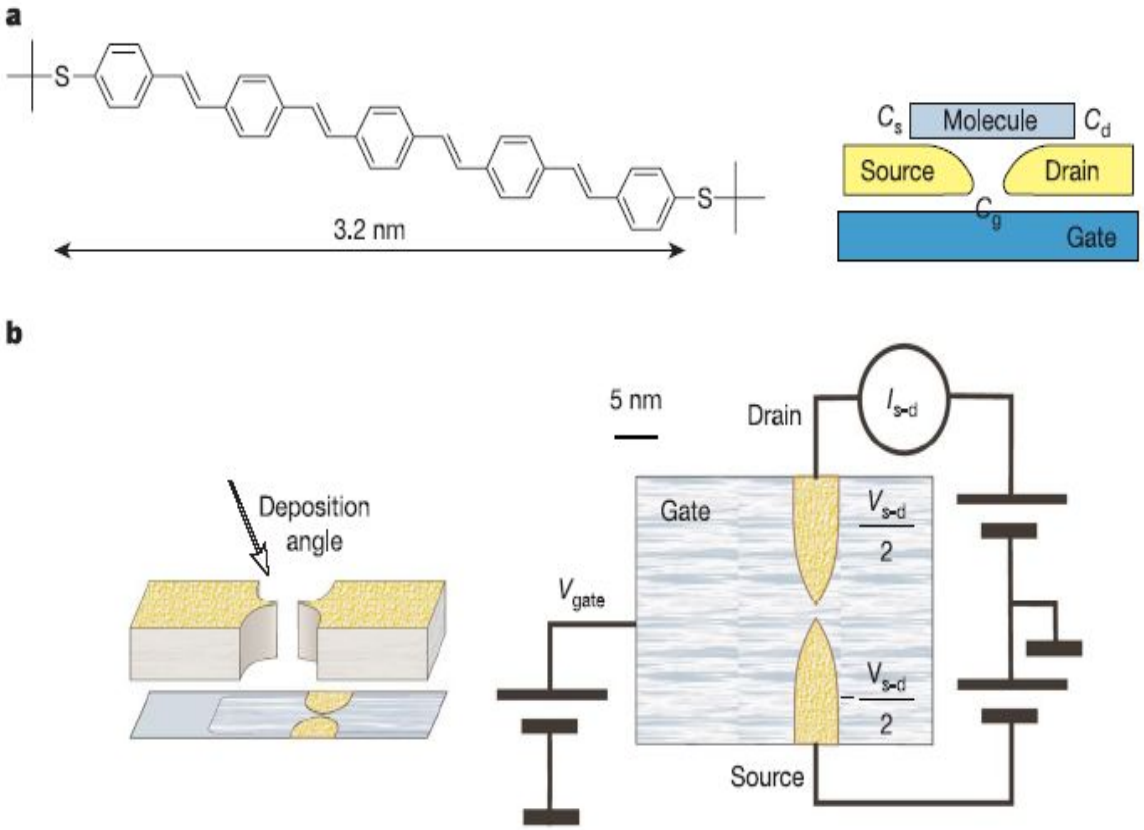
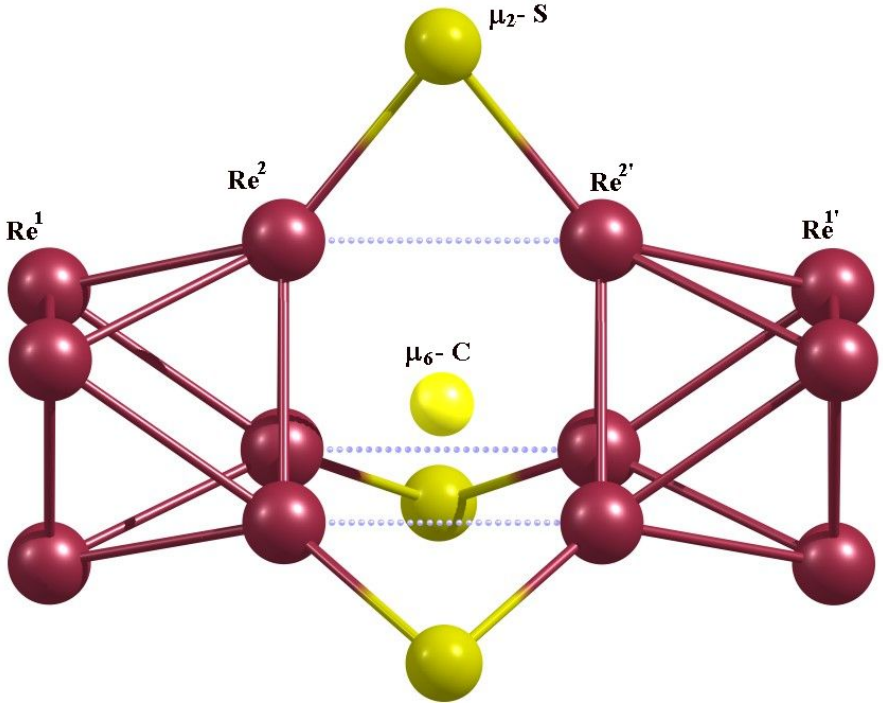


Figure 1 Device and experiment. **a**, Molecular structure of OPV5 and schematic experimental set-up. **b**, Schematic representation of the device preparation procedure.

Молекула: олигомер, состоящий из 5 бензольных колец, соединенных четырьмя двойными связями (р-фенилен-винилен)

(*NATURE* **425,** 698-701**(**2003)

Разработанный в ИНХ СО РАН нанотранзистор на базе углерод-центрированного металлокластера $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{n-}$ с состоянием окисления n = 6 и 8

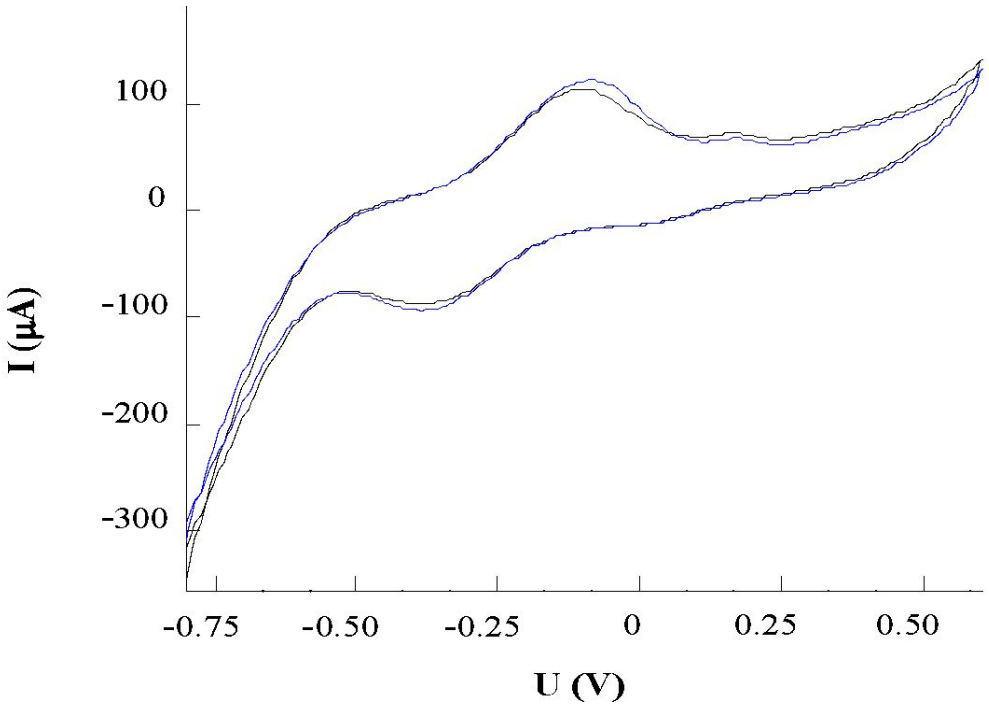


Межатомные расстояния в комплексе $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{n-}$

n	Re^1-Re^1	Re^1-Re^2	Re^2-Re^2	**Re^2-$Re^{2'}$**	Re^2-C	Re^2-S
8	2.595	2.591	2.622	**3.168**	2.179	2.425
6	2.600	2.692	2.630	**2.901**	2.126	2.378
ΔR	+0.005	+0.101	+0.008	**-0.267**	-0.053	-0.047

Обратимые редокс-превращения (Cyclic voltammogram)

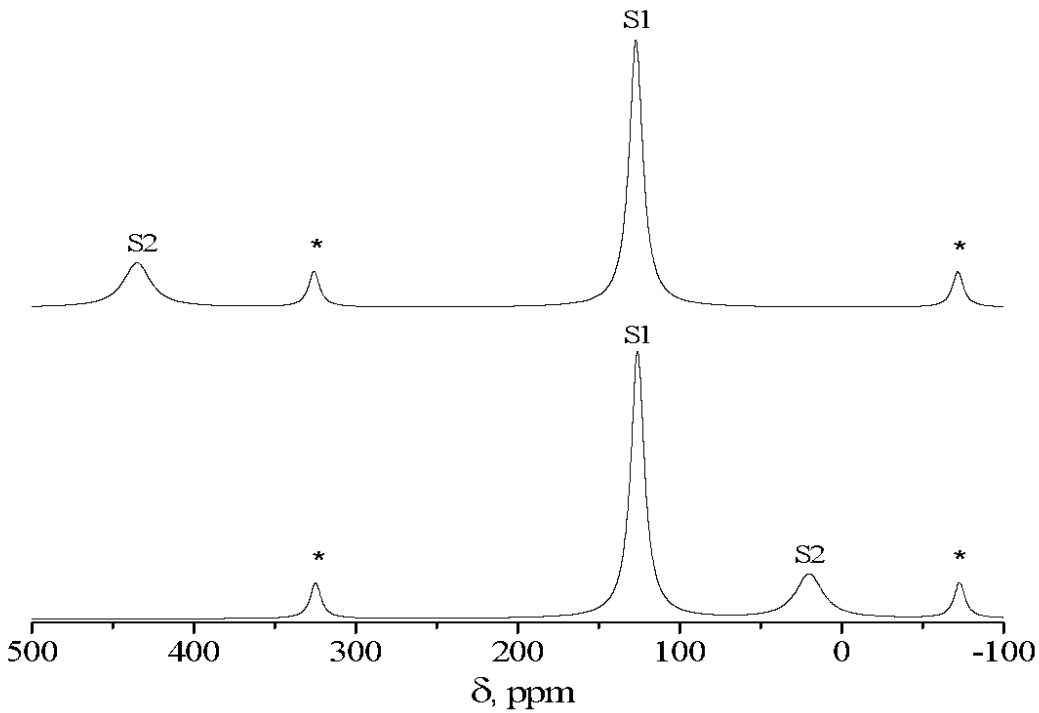
в 12-ядерном Re-кластере



Редокс-превращения комплекса $K_6[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]$ в 0.1M Na_2HPO_4, зарегистрированные в интервале от 0.6 до -0.8 В со скоростью сканирования 100 $mV \cdot s^{-1}$ (2-й и 4-й циклы).

Электрод сравнения – Ag/AgCl, измерительный электрод – аморфный углерод

Аномальный (в ~20 раз) скачок магнитного поля, наблюдаемый для центрального атома углерода при изменении степени окисления 6↔8. Скачок характерен для переходов металл-диэлектрик



^{13}C ЯМР спектры кластерных соединений $K_8Re_{12}CS_{17}(CN)_6 \cdot 20H_2O$ (внизу) и $K_6Re_{12}CS_{17}(CN)_6$ (сверху). Сателлитные сигналы от вращения образца отмечены *

Выводы

- Разработан принципиально новый вариант одномолекулярного транзистора на базе 12-ядерного рениевого металлокластера с варьируемым состоянием окисления
- Показано, что переходы с изменением состояния окисления (n=6↔8) соответствуют отрыву и присоединению пары электронов в комплексе $[Re_{12}CS_{17}(CN)6]^{n-}$
- Показано, что в окисленном состоянии комплекса (n=6) межкластерные расстояния Re-Re оказываются на ~0.3Å короче, чем в комплексах $[Re_{12}CS_{17}(CN)_6]^{8-}$.
- Показано, что в окисленном состоянии сигнал S2 сдвинут в сторону слабого магнитного поля за пределы стандартной шкалы химических сдвигов ^{13}C ЯМР типичных соединений углерода, составляющей около 200 м.д., а его значение (~420 м.д., или 0,04% от напряженности внешнего магнитного поля) характерно для соединений с металлическим характером химической связи.