

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.)

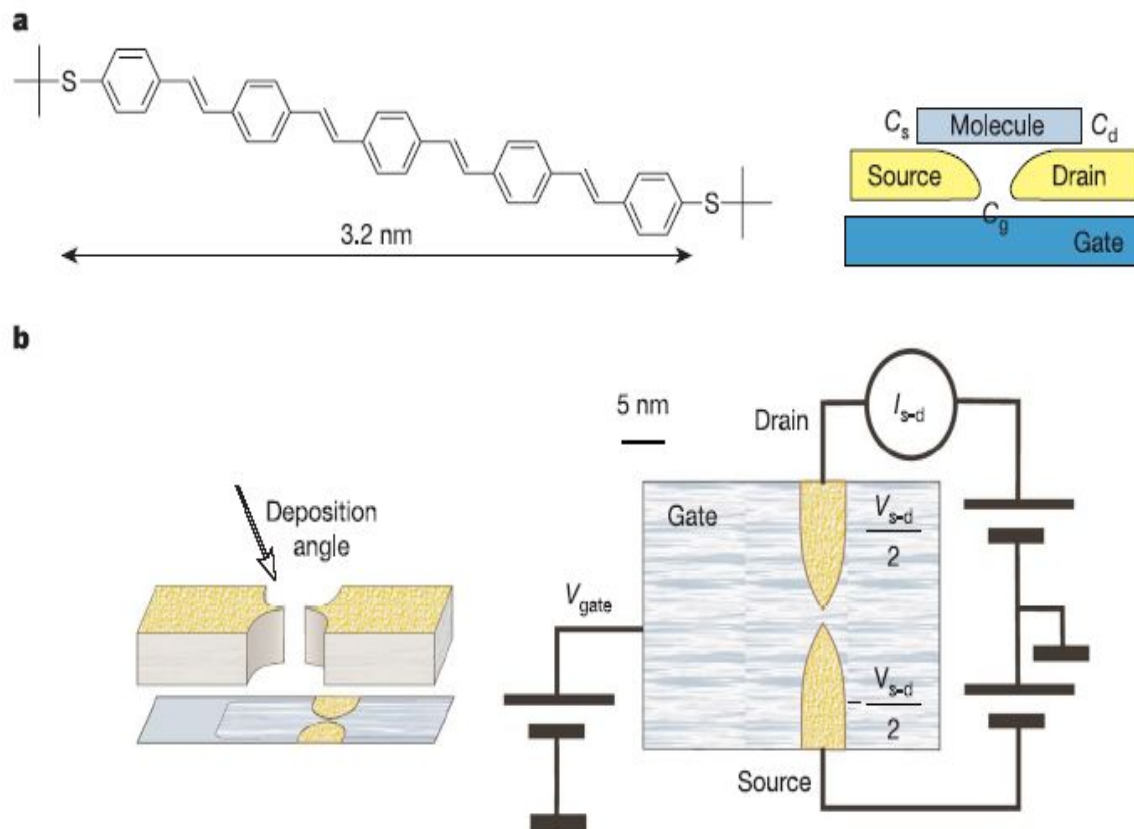
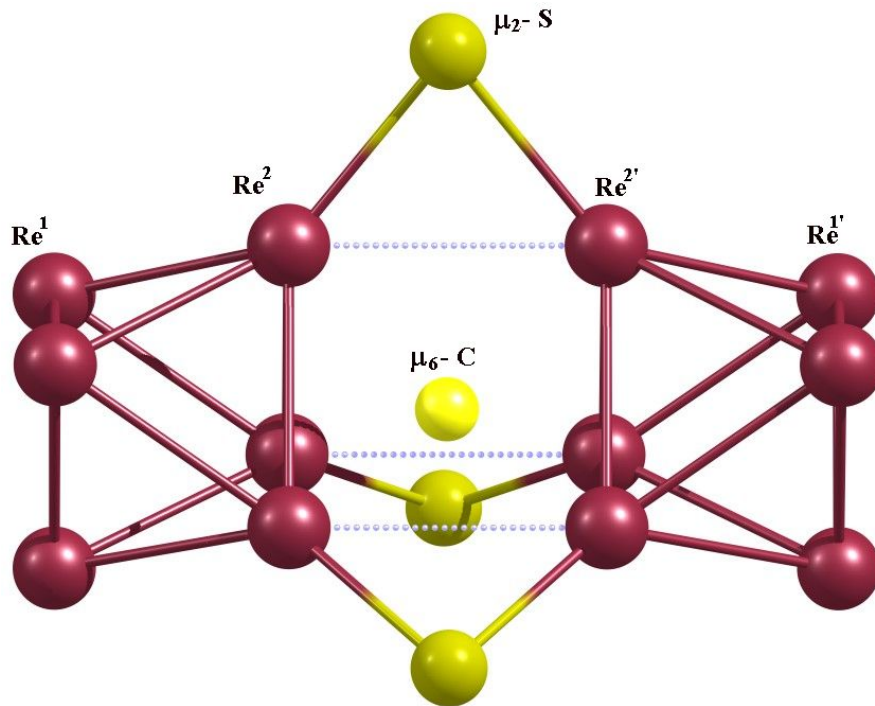


Figure 1 Device and experiment. **a**, Molecular structure of OPV5 and schematic experimental set-up. **b**, Schematic representation of the device preparation procedure.

Молекула: олигомер, состоящий из 5 бензольных колец, соединенных четырьмя двойными связями (p-фенилен-винилен)
(*NATURE* **425**, 698-701(2003))

Разработанный в ИИХ СО РАН нанотранзистор на базе углерод-центрированного

металлокластера $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$ с состоянием окисления $n = 6$ и 8

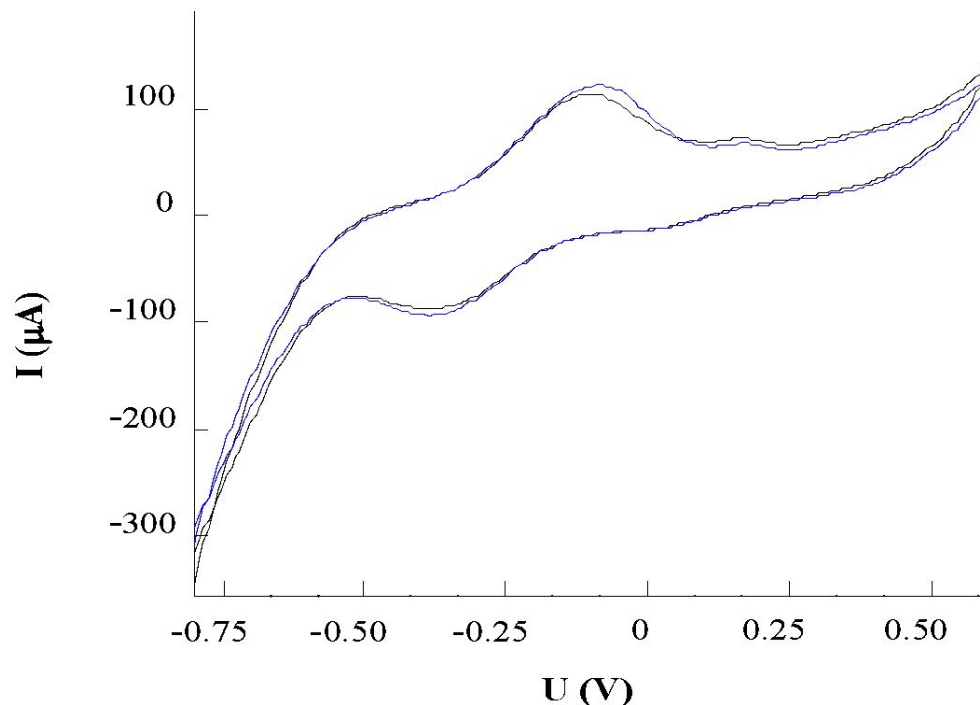


Межатомные расстояния в комплексе $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$

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)

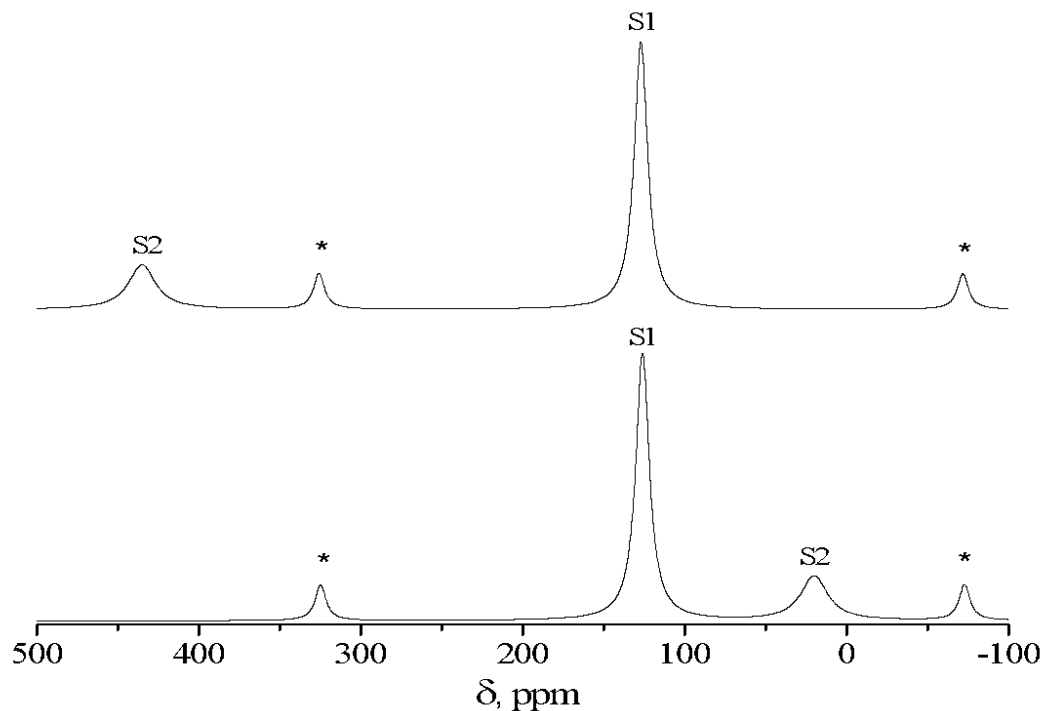
в 12-ядерном Re-кластере



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 $100\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (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 $6 \leftrightarrow 8$. Скачок характерен для переходов металл-диэлектрик



^{13}C ЯМР спектры кластерных соединений $\text{K}_8\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (внизу) и $\text{K}_6\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6$ (сверху). Сателлитные сигналы от вращения образца отмечены *

Выводы

- Разработан принципиально новый вариант одномолекулярного транзистора на базе 12-ядерного ренийевого металлокластера с варьируемым состоянием окисления
- Показано, что переходы с изменением состояния окисления ($n=6 \leftrightarrow 8$) соответствуют отрыву и присоединению пары электронов в комплексе $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{n-}$
- Показано, что в окисленном состоянии комплекса ($n=6$) межкластерные расстояния Re-Re оказываются на $\sim 0.3 \text{ \AA}$ короче, чем в комплексах $[\text{Re}_{12}\text{CS}_{17}(\text{CN})_6]^{8-}$.
- 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.