



ЛІГАНДОСТАБІЛІЗОВАНІ Au-КЛАСТЕРИ

Віктор КИСЛЮК, viktor.kislyuk@gmail.com, Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
Володимир ТРАЧЕВСЬКИЙ, trachev@imp.kiev.ua, Технічний центр НАН України; Київ, Україна

ПАРАМАГНЕТИЗМ Au-КЛАСТЕРІВ?

Au-вмісні наноконкомпозитні системи цікаві не лише завдяки широкого спектру їх застосування у різних галузях (передусім біології та медицині), але й через наявність в них парамагнітних властивостей. Не зважаючи на те, що електронна конфігурація атома золота $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ має неспарений електрон, об'ємні зразки золота є діаманітними завдяки своїй зонній електронній структурі. Однак, зі зменшенням розмірів Au-кластерів за певних умов можна спостерігати парамагнітний відгук. Його природа до кінця не з'ясована, хоча існують свідчення того, що вона пов'язана з наявністю ліганда, який утворюється навколо кластера і виконує стабілізуючу функцію (запобігає коалесценції), беручи участь у перерозподілі заряду.

СИНТЕЗ Au-КЛАСТЕРІВ

Металічний розчин: Cl-вмісна сіль Al та Au у воді 50° C	Відновлювальний розчин: танін, цитрат натрію в буфері Na_2CO_3 50° C
--	---

Через присутність ліганда відновлення золота може бути неповним, і можливе існування проміжних зарядових станів, утворених на якомусь із етапів багатостадійного процесу відновлення:



«Сухі» зразки для вимірювання спектрів ЕПР одержували зі стехіометричного розчину:

1. центрифугуванням;
2. висолюванням в діоксані;

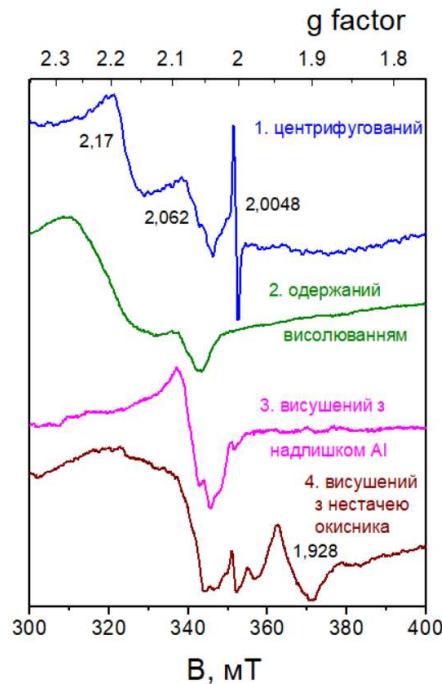
та висушуванням нестехіометричного розчину:

3. з надлишком Al;
4. з нестачею відновника.

ЕПР Au-КЛАСТЕРІВ

X-спектрометр Bruker Elexsys E580

295 K
9.87 ГГц
4 та 16 мВт
100 кГц



Ідентифікація смуг з g-факторами:

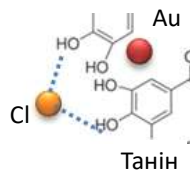
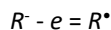
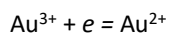
$g=2.17$ – Au^{2+} , $[\text{Xe}]4f^{14}5d^9$

$g=2.0048$ – $R^{\bullet}$ (радикал в матриці таніну)

Механізм утворення

смуг 2.17 та 2.0048

(на основі даних ЯМР)



$g=2.062$ – Au^0 -кластер з непарною кількістю атомів відновленого золота.

$g=1.928$ – може бути пов'язаний як з Au^{2+} так і Au^+ .

//V.V. Kislyuk et al. J. El. Eng. 2019, 70(7), 95-100.

Open Access. <https://doi.org/10.2478/jee-2019-0048>

//V.V. Kislyuk et al. J. El. Eng. 2019, 70 (7), 83-88.

Open Access. <https://doi.org/10.2478/jee-2019-0046>

ЯМР-НАПРАВЛЕНИЙ СИНТЕЗ

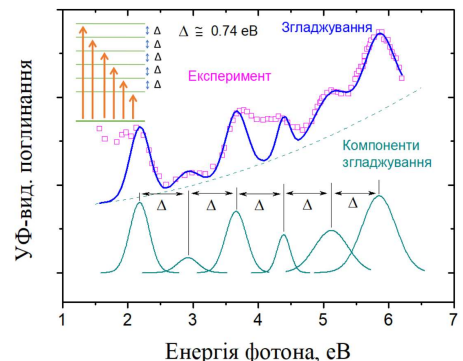
ЯМР- спектрометр Bruker Avance 400

$B=9.4$ Тл,
 $39,204$ МГц (^{35}Cl)
 $104,261$ МГц (^{27}Al)
 $\tau=6-10$ мкс, $T=0.5-4$ с



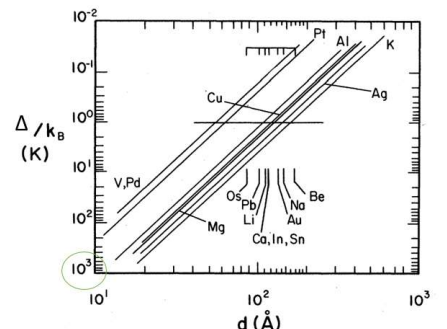
За спектрами ЯМР розчинів за різних температур (285 – 360 K) встановлена роль Cl- та Al-вмісних комплексів. Виявлено Al-гідратований стан з вузькою смугою, наявність якої супроводжує синтез парамагнітних кластерів, що спонукає припустити роль Al-вмісних комплексів як молекулярних насосів, спроможних подрібнювати великі кластери на менші утворення. Розмір останніх оцінено за спектрами поглинання, які складаються з еквідистантних смуг, що є ознакою квантування.

КВАНТОВО-РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ



//V.V. Kislyuk et al. J. Nano- and Electronic Physics, 2019, 11(4), 04036. Open Access.

[https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04036](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04036)



//W.P. Halperin, Rev. Mod. Phys. V. 58 (3) 1986, 533



29 ЖОВТНЯ, 2024 РІК, КИЇВ, УКРАЇНА
Інститут Металофізики імені Г.В. Курдюмова,
Національної академії наук України

