

Candidato: Francesco Benelli (francesco.benelli@unifi.it)

Relatore: Lorenzo Sorace (lorenzo.sorace@unifi.it)

Correlatore: Francesco Pineider (francesco.pineider@unifi.it)

## Magnetismo indotto da leganti su nanoparticelle di oro

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di verificare la dipendenza delle proprietà magnetiche di nanoparticelle di oro (AuNP) dalle caratteristiche elettroniche dei leganti passivanti. In precedenti lavori riportati in letteratura è stata sorprendentemente osservata una forte risposta magnetica in AuNP. Essendo l'oro un metallo diamagnetico si è supposto che tale comportamento anomalo dipenda dalla superficie delle nanoparticelle e dalla forza con cui i leganti si legano ad esse. Infatti il comportamento più marcato è stato osservato in particelle con un diametro medio più piccolo, ovvero aumentando il rapporto superficie/volume. Per avere quindi una maggiore comprensione di tale fenomeno, abbiamo sintetizzato 2 serie di nanoparticelle di oro con diversi leganti passivanti: una con diametro inferiore ai 3 nm e l'altra avente un diametro medio di 6 nm. Come leganti passivanti sono stati utilizzati, per entrambe le serie, tioli con sostituenti aromatici e alifatici e leganti amminici. L'idea alla base di questa scelta era quella di osservare un diverso comportamento magnetico per leganti più o meno elettronattrattori. Come primo passo sono state effettuate analisi di caratterizzazione strutturale e morfologica tramite TEM e XRD, che hanno permesso di confermare l'ottenimento di nanoparticelle nell'intervallo di dimensioni riportato sopra. Successivamente sono state eseguite misure di magnetometria SQUID le quali hanno evidenziato come tali particelle mostrino effettivamente una debole risposta paramagnetica sovrapposta alla componente diamagnetica attesa. Per comprendere più in dettaglio la ragione dei risultati ottenuti, abbiamo utilizzato alcune tecniche più specifiche per l'oro quali le spettroscopie XAS e XMCD. La prima tecnica ha evidenziato come non si abbiano differenze di densità elettronica fra le varie nanoparticelle funzionalizzate con leganti diversi, né fra queste e l'oro *bulk*. Questo fa sì che non ci sia segnale dicroico nella spettroscopia XMCD, indicando quindi che le proprietà magnetiche osservate non sono da attribuirsi a lacune elettroniche sugli atomi di oro. Per chiarire l'origine delle proprietà magnetiche osservate tramite magnetometria SQUID abbiamo quindi utilizzato una tecnica spettroscopica non specifica per l'oro, quale la risonanza paramagnetica elettronica (EPR). I risultati ottenuti con tale tecnica hanno in effetti escluso un comportamento magnetico da parte dell'oro, ma hanno mostrato la presenza di specie (super)paramagnetiche di altri metalli di transizione, quali Fe(III), e V(IV). Questi risultati ci hanno spinto a investigare tramite EPR anche il precursore della nostra sintesi ovvero l'acido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ ), trovando in esso impurezze di  $\text{VO}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Nonostante la presenza di impurezze nel precursore e nelle AuNP sintetizzate, le tecniche XAS ed XMCD, che sono insensibili ai contaminanti, hanno permesso di raggiungere delle interessanti conclusioni: sulla base dei risultati ottenuti possiamo infatti concludere che la natura dei leganti non gioca un ruolo rilevante nell'origine delle proprietà magnetiche delle AuNP. Questo comporta che i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi appaiano in netto contrasto con quelli ottenuti fino ad oggi nei precedenti lavori. In ottica futura sarà interessante valutare tale comportamento con Au-NP ancora più piccole per vedere se un'ulteriore diminuzione del diametro medio porti a rilevare la densità di buche elettroniche che si formano per interazione tra le Au-NP e i vari sostituenti dato l'esito negativo ottenute con Au-NP di diametro di poco inferiore ai 3 nm.