



Тема 2. Методы синтеза и свойства индивидуальных наночастиц

Содержание темы: **Кластеры и наночастицы; Методы получения наночастиц:** Лазерная абляция, Импульсные лазерные методы, Высокочастотный индукционный нагрев, Термолиз, Электровзрыв проводника, Газовая атомизация, Химические методы; **Изоляция наночастиц, ПАВ; Свойства наночастиц:** Химическая реакционная способность, Магнитные свойства, Температурные свойства, Оптические свойства, Бактерицидные свойства.

Кластеры и наночастицы

Слова наночастица и нанотехнология являются относительно новыми, однако сами наночастицы появились вокруг нас и изучались намного раньше, чем сформировались эти слова. Например, многие прекрасные цвета витражного стекла являются результатом присутствия в нём мелких частиц оксидов металлов с размерами, сопоставимыми с длиной волны видимого света. Частицы разных размеров рассеивают свет различных длин волн, придавая разные цвета стеклу. Маленькие коллоидные частицы серебра появляются в процессе обработки фотоснимка. Вода при комнатной температуре состоит из нанокластеров молекул воды, связанных водородными связями. Микроскопические кристаллики льда, парящие в атмосфере на пути солнечных лучей, приводят к ряду оптических явлений, видимых невооружённым глазом: гало, паргелий, солнечный столб, зенитная дуга и т.д.

Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами < 100 нанометров (нм).

Нанометр равен 10^{-9} метра или 10 А, так что частицы с радиусом < 1000 А могут считаться наночастицами.

Кластер - компактная обособленная группа связанных друг с другом атомов, молекул или ионов, которая обладает свойствами, отличными от свойств составляющих её элементов.

Количество атомов в кластере
(логарифмическая шкала):



Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра.

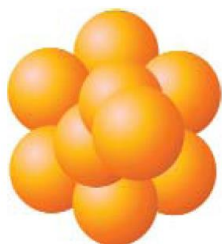


Рис 62. Наночастица из 16 атомов аргона



Рис 64. Возможные формы металлических наночастиц

Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла.



Рис 68. Кластер NaCl

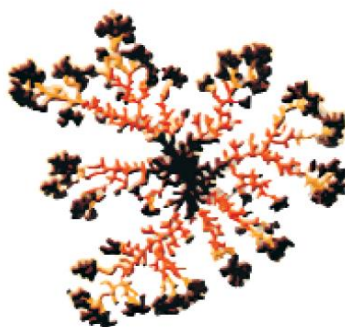


Рис 69. Фрактальный кластер

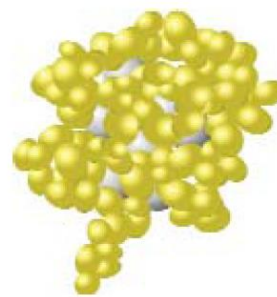


Рис 70. Молекулярный кластер

Фрактальным кластером называется нанообъект с разветвленной структурой. Фрактал – это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе. Таковы сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели.

Большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромны. В частности, к молекулярным кластерам относятся многие биологические макромолекулы. На рисунке 70 изображена молекула белка ферредоксина.

Кластер радиусом один нанометр содержит примерно 25 атомов, однако множество молекул состоит из более, чем 25 атомов (особенно биологические молекулы). Так что между наночастицами и молекулами невозможно провести четкой грани. Можно принять за рабочее следующее определение: **наночастица** - это агрегат атомов с размерами от 1 до 100 нм, рассматриваемый как часть объёмного материала, но с размерами меньше характерных длин некоторых явлений.

Квантовый размерный эффект — изменение свойств кристалла, когда хотя бы один из его геометрических размеров становится соизмеримым с длиной волны электронов.

Методы получения наночастиц

Методы получения наночастиц бывают:

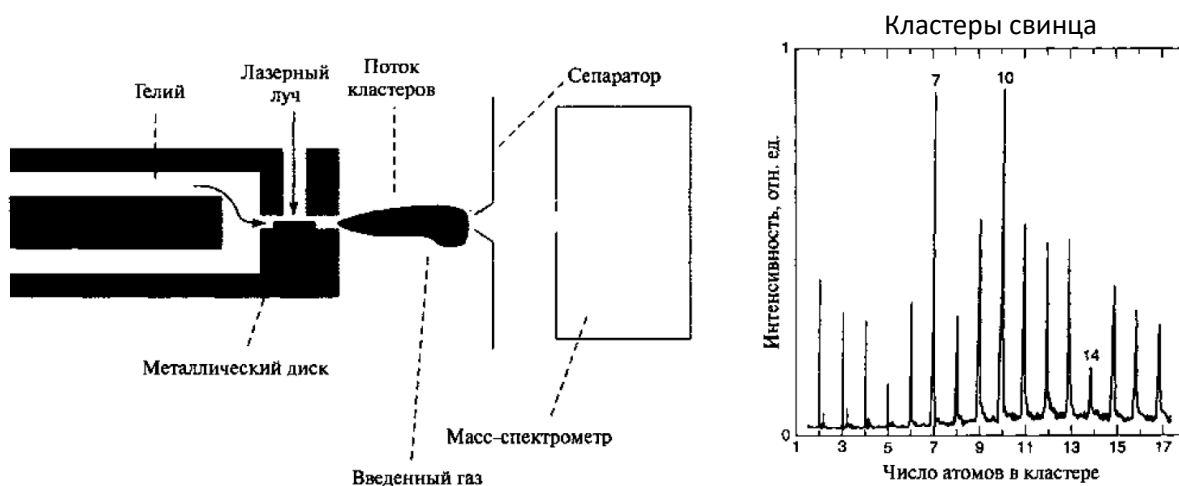
диспергационные методы это методы получения наночастиц путем измельчения обычного макрообразца; Классический для коллоидной химии метод механического диспергирования твердых тел в различных мельницах практически не применяется в современной нанохимии из-за высокой энергоемкости, а главное, из-за сильной загрязненности продукта.

конденсационные методы это методы “выращивания” наночастиц из отдельных атомов. Современные испарительно-конденсационные реакторы различаются как по способу получения насыщенных паров: реактор с горячей стенкой (трубчатая печь), электродуговой (искровой) реактор, реактор с радиочастотным нагревом, пламенный реактор... так и по способу конденсации пара: разбавительное охлаждение, конденсация в инертном газе, охлаждение расширением через сопло. Рассмотрим некоторые наиболее известные методы.

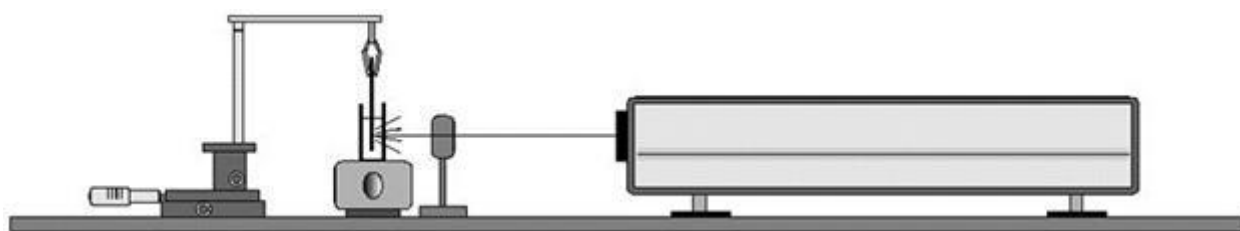


1. Лазерная абляция или лазерное испарение

Установка для получения кластеров металлических атомов. Лазерный луч падает на металл, вызывая испарение атомов с поверхности металла, которые затем уносятся потоком гелия через сопло. Расширение этого потока в вакуум приводит к его охлаждению и образованию кластеров атомов металла. Например, наночастица Si_n может образовываться при лазерном испарении кремниевой подложки в потоке гелия.



Для определения размеров полученных кластеров, их ионизируют ультрафиолетовым излучением и направляют в масс-спектрометр, который показывает массы ионизированных частиц (см. рисунок справа).

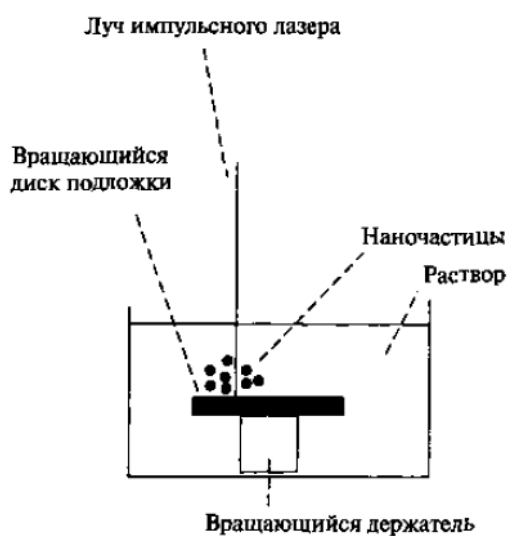


Установка для лазерной абляции проволоочной мишени с перемешиванием дисперсии на магнитной мешалке.

По методу лазерной абляции были получены наночастицы серебра, меди, золота, платины, свинца, кадмия, висмута, титана, кремния и ряда сплавов. Неоспоримым преимуществом данного метода является то, что он обеспечивает отсутствие реагентов и ионов в готовом продукте - нанопорошке или дисперсии, а недостаток метода – это его малая производительность.

2. Импульсные лазерные методы

Для получения наночастиц серебра используется импульсный лазер.



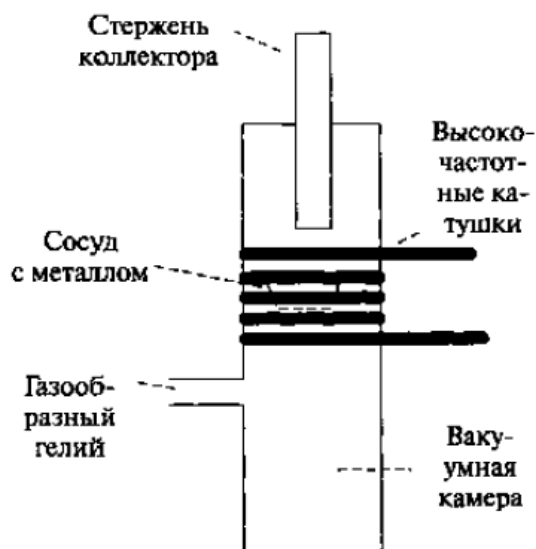
Раствор нитрата серебра AgNO_3 и восстановителя протекает через смеситель, представляющий собой диск, вращающийся в растворе.

Нитрат серебра реагирует с восстановителем в горячих областях с образованием наночастиц серебра, которые впоследствии выделяются из раствора в центрифуге.

На размер частиц можно влиять энергией лазерного луча и скоростью вращения диска.

Этот метод обладает **высокой производительностью**, составляющей 2-3 г/мин.

3. Высокочастотный индукционный нагрев



Изначально металл находится в виде прутка в откачанной камере.

В процессе этот металл разогревается выше точки испарения высоковольтными радиочастотными катушками, обмотки которых находятся снаружи вакуумированной камеры вблизи пестика.

Затем в систему впускается гелий, который в области катушек превращается в высокотемпературную плазму.

Атомы гелия выступают в качестве зародышей конденсации для атомов металла.

Образовавшиеся комплексы затем диффундируют к холодному коллектору, где и образуются наночастицы.

Этот способ позволяет получать **частицы размером от 2 до 1000 нм**.

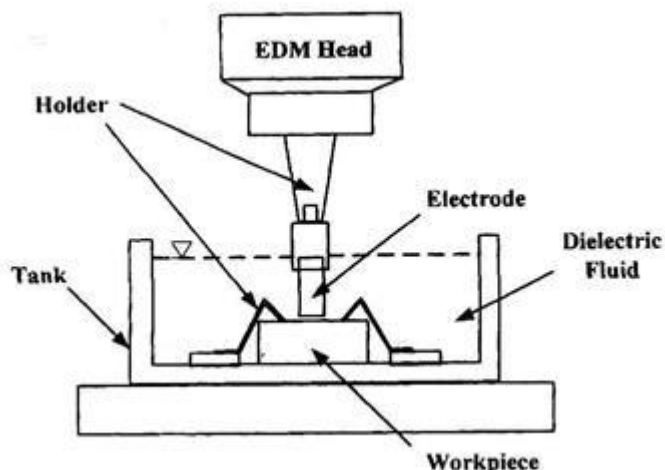
Наночастицы с размером менее 20 нм обычно имеют сферическую форму, а у более крупных может появляться соответствующая кристаллическая огранка.

Частицы обычно **пассивируют** введением какого-либо газа, например кислорода, чтобы они не могли реагировать с воздухом при изъятии из установки.

Так как в пламенном реакторе происходит активное окисление продукта, он применяется преимущественно для получения наночастиц оксидов металлов и металлических наночастиц благородных металлов.

4. Электровзрыв проводника

Явление электровзрыва проводников широко используется для генерации плазмы. Для получения металлических наночастиц процесс осуществляется в двух вариантах: однократного взрыва тонкой проволоки при пропускании через нее короткого сильноточного импульса. многократных импульсных электроискровых разрядов между двумя металлическими электродами, вызывающих их испарительную эрозию.

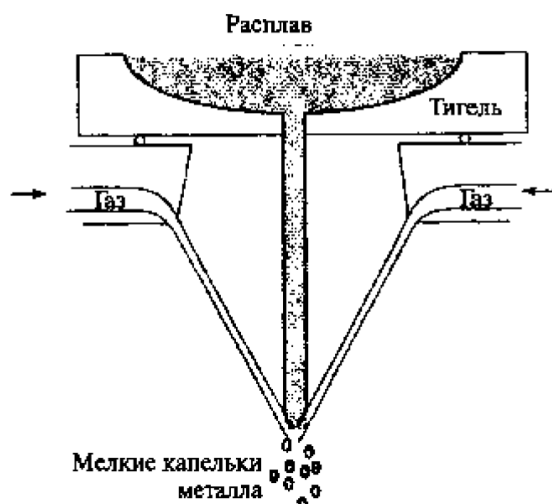


Метод может осуществляться как в газофазном, так и в жидкофазном вариантах. В первом случае чаще всего используется атмосфера инертного газа, а в наиболее совершенных установках нанопорошок образуется в условиях струйного охлаждения в форсунках при сверхзвуковой скорости. Во втором случае рабочая ячейка электроразрядного генератора наночастиц заполняется жидкостью, как показано на рис.

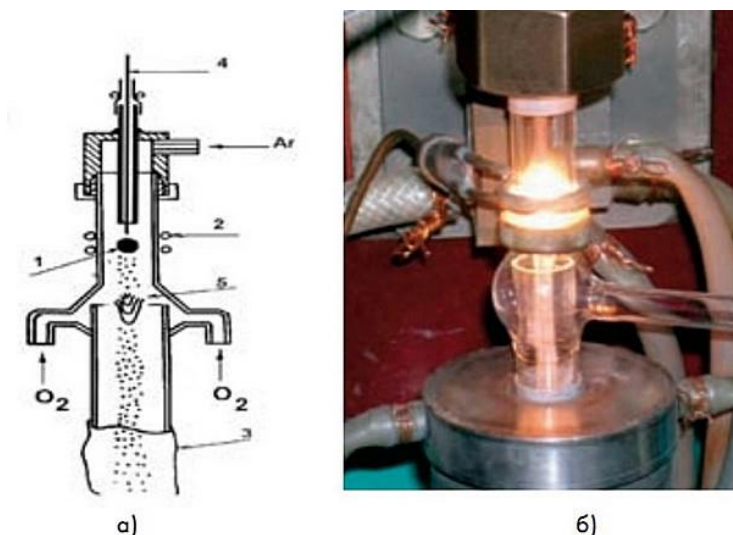
Среди преимуществ электровзрывной технологии можно назвать широкий диапазон получаемых нанометаллов и наноксидов, высокую производительность при низкой себестоимости производства наночастиц.

5. Газовая атомизация

Этот способ получения наноструктурированных материалов состоит в **охлаждении расплава металла высокоскоростным потоком инертного газа**. Скорость нужна для получения ультрамалых наночастиц и предотвращения образования агломератов. При взаимодействии струи газа с металлом кинетическая энергия газа передается расплаву, и образуются тонкодисперсные капли.



Одна из разновидностей - **Конденсационный метод Гена–Миллера**



На рисунке: а – схема получения оксидов металлов левитационно-струйным методом (1 – левитирующая расплавленная капля металла; 2 – индуктор; 3 – сборник окисленных частиц; 4 – подпитывающая проволока; 5 – зона окисления аэрозольных частиц); б – получение оксида металла в кварцевом реакторе путем окисления струи аэрозольных частиц (установка МИГЕН-2005).

Распределение получаемых методом Гена–Миллера частиц по размерам определяется, как и в любом конденсационном методе, давлением и составом газовой среды, в которой происходит испарение, а также скоростью обдувающего левитирующую расплавленную каплю газового потока. Увеличение скорости потока уменьшает размеры частиц.

Ещё одной разновидностью газофазного реактора является **аэрозольный реактор**, в котором металлические наночастицы получают из органометаллических «предшественников».

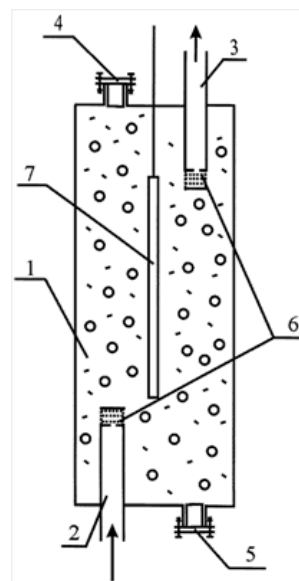
На начальной стадии происходят:

- испарение растворителя из капелек аэрозоля, имеющих микронный размер,
- разложение органометаллического «предшественника» с выделением нанокластерных зародышей,

Далее процесс протекает так же, как и в испарительном газофазном реакторе.

Техническая сущность и принцип работы реактора поясняются чертежом, на котором показаны: 1 - реактор; 2 - патрубок ввода; 3 - патрубок вывода; 4, 5 - люки для ввода и вывода каталитической системы; 6 - фильтрующий элемент; 7 - виброустройство.

Пример: природный газ подают в нижнюю зону реактора. Проточным компонентом является катализатор глубокого окисления, в качестве которого используются металлы переходной группы, их оксиды и соединения. Катализатор подают в нижнюю часть реактора, а выводят с верхней и возвращают на начало процесса, окисление проводят при температуре 600°C.



К аэрозольному варианту метода напрямую примыкает **распылительный пиролиз**. В этом процессе раствор «предшественника» (нитратной соли металла или металлоорганического соединения) распыляется в газе-носителе, полученный аэрозоль поступает в трубчатую печь, где происходит реакция разложения или восстановления «предшественника» с образованием наночастиц металла.

Если на выходе газового потока из печи установить биполярное заряжающее устройство и **проточный дифференциальный классификатор по подвижности**, то удастся получать в качестве продукта монодисперсные наночастицы с очень узким распределением по размерам.

Теоретический анализ и моделирование процессов в газофазных и аэрозольных реакторах чрезвычайно сложны, - поэтому оптимальные характеристики производства подбираются экспериментально.

Характеристики наночастиц определяются динамикой образования и роста зародышей твердой фазы на начальных стадиях процесса синтеза в интервале времени нескольких миллисекунд. За это время происходят процессы нуклеации, поверхностного роста частиц, столкновения, коалесценции, спекания и др. Получаемые наночастицы имеют, как правило, логарифмически-нормальное распределение по размеру.

Практически все газофазные методы легко модифицируются для получения оксидов металлов и кремния: для этого достаточно проводить процесс в кислородной среде.

Испарительные газофазные реакторы можно использовать для крупномасштабного производства наноструктурированных порошков, из которых впоследствии методом горячего компактирования можно получить объёмные образцы.

6. Химические методы

Вероятно, самыми полезными методами синтеза, в смысле потенциала крупномасштабного применения, являются химические методы. Существует очень много разных химических методов, которые можно использовать для получения металлических наночастиц.

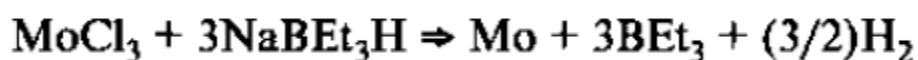


Меняя в аппарате давление газа и состав газовой среды, можно получать наночастицы различного размера. Высокая температура ускоряет диффузионные процессы, что способствует росту частиц и образованию твердотельных мостиков между частицами.

Примеры:

Наночастицы молибдена (Mo) можно приготовить восстановлением (с помощью вещества NaVEt_3H) соли молибдена, растворенной в толуоле. Эта реакция даёт хороший выход наночастиц молибдена с размерами 1-5 нм.

Уравнение реакции:



Наночастицы алюминия можно получать разложением $(\text{CH}_3)_2\text{EtAlH}_3$ в толуоле с последующим нагревом до 105 С в течение двух часов.

В качестве катализатора этой реакции используется изопропоксид титана.

Вообще, **выбор катализатора** определяет размер образующихся наночастиц. Например, 80-нанометровые частицы можно получить при использовании титана.

Для предотвращения слипания наночастиц в раствор также могут быть добавлены поверхностно активные вещества (ПАВ), например олеиновая кислота.

Другим "химическим" методом является **пиролиз**.

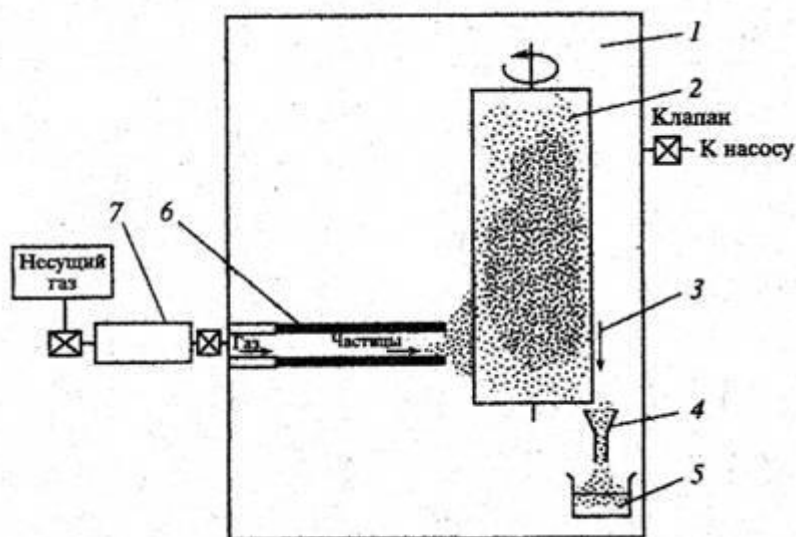
7. Газофазное получение наночастиц

Газофазные химические реакции проводят в **трубчатых проточных реакторах**, как правило, с внешним нагреванием реакционной зоны. В качестве материалов для реакционной зоны используют соединения кварца, керамические материалы или глинозем.

Установки различаются способами подвода и нагрева испаряемого материала, составом газовой среды, методами осуществления процесса конденсации и отбора получаемого порошка.

Главная проблема заключается в **отделении наночастиц от газовой фазы** в условиях, когда концентрация частиц в газе мала, а температура газа высокая. Для улавливания наночастиц применяют специальные фильтрующие устройства (металлокерамические фильтры, электрофильтры), центробежное осаждение твердых частиц в циклонных аппаратах и гидроциклонах, специальные газовые центрифуги.

Иногда порошок осаждают на охлаждаемый вращающийся цилиндр или барабан и счищают с него скребком в приемную емкость. Схема такой конструкции для газофазного синтеза металлических нанопорошков включает: рабочую камеру 1, охлаждаемый барабан 2, скребок 3, воронку 4, приемную емкость для порошка 5, нагреваемый трубчатый реактор 6, устройство 7 для регулируемой подачи испаряемого материала и несущего газа. В трубчатом реакторе 6 испаряемый материал смешивают с несущим инертным газом и переводят в газофазное состояние.



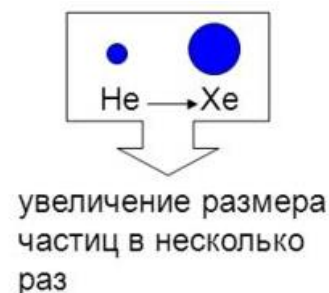
Полученный непрерывный поток кластеров или наночастиц поступает из реактора в рабочую камеру 1 аппарата, в которой создается давление порядка 1 – 50 Па. Конденсация наночастиц и осаждение их в виде порошка происходит на поверхности охлаждаемого

вращающегося барабана 2. с помощью скребка 3 порошок удаляют с поверхности барабана; затем он через воронку 4 поступает в приемную емкость 5 и направляется на дальнейшую переработку.

При проведении газофазных химических реакций исходные реагенты должны быть **легколетучими**.

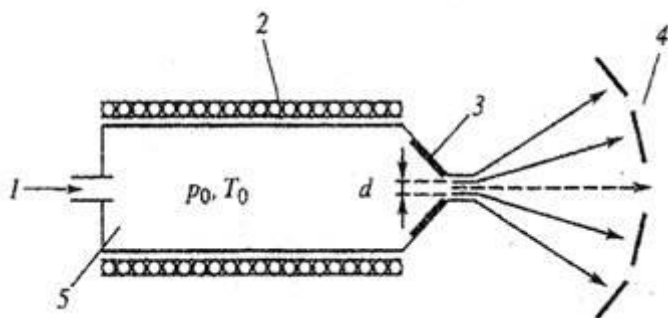
В качестве исходных реагентов широко используются галогениды (особенно хлориды металлов), оксихлориды металлов $MeOnClm$, алкооксиды $Me(OR)_n$, алкильные соединения $Me(R)_n$, пары металлов и так далее. Этим методом можно получать наноматериалы бора, газовой сажи, металлов, сплавов, нитридов, карбидов, силицидов, сульфидов и других соединений.

Состав инертного газа влияет на скорость роста частиц. Более тяжелые атомы окружающей среды интенсивнее отбирают энергию от конденсируемых атомов и этим способствуют росту частиц, так же как понижение температуры охлаждения тоже способствуют росту частиц (например, замена гелия на аргон или ксенон в несколько раз увеличивает размер получаемых наночастиц).



В процессе конденсации паров алюминия в среде водорода, гелия и аргона при различных давлениях газов получают **частицы размером 100 - 20 нм**.

Другой вариант газофазной реакции - **сверхзвуковое истечение частиц из сопла**.

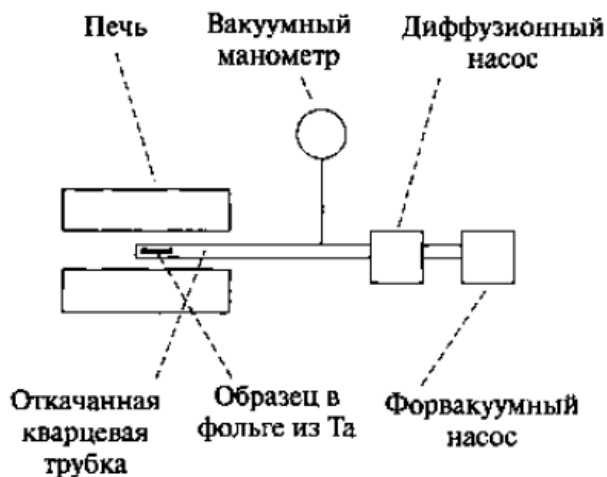


Образующийся в источнике относительно плотный горячий пар вещества 1 термостатируется в камере торможения 5, где с помощью нагревателя 2 поддерживаются давление P_0 и температура T_0 , и выпускается через сопло 3 с диаметром $d \sim 1$ мм в вакуум или буферный газ. В результате образуется расширяющийся пучок частиц с малым углом расхождения. Тепловая энергия потока горячего газа или пара в камере торможения трансформируется в кинетическую энергию сверхзвукового потока. Сформировавшийся

поток движется в направлении от плоскости среза сопла к подложке 4 и расширяется, что приводит к его охлаждению. В результате охлаждения газ превращается в пересыщенный пар, внутри которого могут зарождаться кластеры, содержащие от 2 до 10^6 атомов.

8. Термолиз

Наночастицы могут образовываться в результате разложения при высокой температуре неметаллических твёрдых веществ, содержащих атомы металлов. Такой процесс называется **термолизом**.



Например, малые частицы лития можно получить разложением азид лития LiN_3 . Вещество помещается в откачанную кварцевую трубку и нагревается до 40 С.

При температуре около 370 С азид разлагается с выделением газообразного N_2 , что можно определить по увеличению давления в вакуумированном пространстве.

Через несколько минут давление падает до первоначального уровня, показывая, что весь N_2 удален. Оставшиеся атомы лития объединяются в маленькие коллоидные металлические частицы.

Частицы можно пассивировать, вводя в камеру соответствующий газ.

Таким методом можно получить частицы с размерами **менее 5 нм**.

Изоляция наночастиц

Структура изолированной наночастицы может отличаться от лиганд-стабилизированной структуры.

Лиганд-стабилизацией называется присоединение неметаллических ионных групп (типа органики) к металлическим атомам с целью предотвращения их разрушения или слипания друг с другом.

Если бы можно было поместить в воздухе изолированную наночастицу алюминия, она немедленно окислилась бы кислородом воздуха и покрылась слоем оксида Al_2O_3 . Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 80-нанометровых частиц алюминия, пассивированных кислородом, показывает, что слой Al_2O_3 на их поверхности составляет 3-5 нм. Наночастицы алюминия можно получить разложением гидрида алюминия в некоторых нагретых растворах. В таком случае с поверхностью наночастицы могут связываться молекулы растворителя, или может быть добавлено **поверхностно активное вещество** (ПАВ), такое как олеиновая кислота.

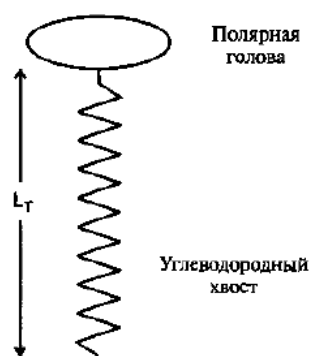
ПАВ покрывает наночастицы и препятствует их агрегированию. Такие металлические частицы называют пассивированными, поскольку они покрыты слоем некоторого другого вещества. Химическая природа этого слоя оказывает существенное влияние на свойства наночастицы.

Самособирающиеся монослои тоже могут быть использованы для покрытия наночастиц. Наночастицы золота можно пассивировать самособранным слоем, используя октадецилтиол ($C_{18}H_{37}S - Au$). Здесь длинная углеводородная цепочка привязывается за один конец тиоловой группой SH к наночастице золота с образованием сильной связи S - Au. Притяжение между молекулами приводит к их симметрично упорядоченному расположению вокруг частицы.

ПАВ

Поверхностно-активное вещество (ПАВ) - амфифильное химическое соединение, называемое так потому, что на одном конце оно содержит **гидрофильную** головную группу, притягивающуюся к воде, а на другом - **гидрофобную** хвостовую группу, избегающую воду (т.е. липофильную или притягивающуюся к жирам).

Гидрофильная часть - полярная, с зарядом, делающим её анионом (-), катионом (+), амфотерным ионом (\pm) или группой неионной природы, активно взаимодействующей с водой, а липофильная часть состоит из одной или иногда двух неполярных углеводородных цепей.

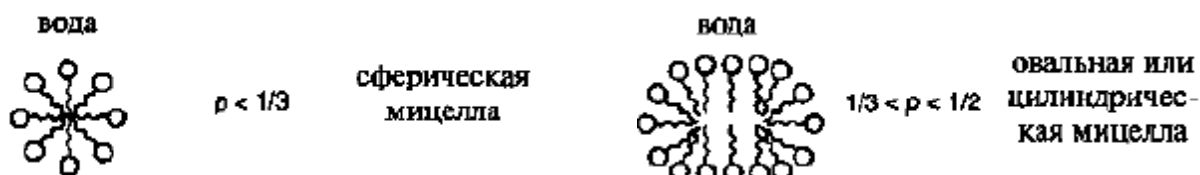


ПАВ легко адсорбируются на границе раздела масло-вода или воздух-вода и уменьшают на ней поверхностное натяжение. Углеводородная цепь липофильной части может состоять из мономера, который способен принимать участие в реакции полимеризации.

Молекула ПАВ характеризуется безразмерным параметром упаковки: где A_H - площадь полярной головы, а V_T и L_T - объем и длина углеводородного хвоста соответственно.

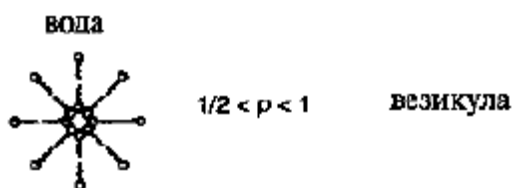
$$p = \frac{V_T}{A_H L_T}$$

Если средняя площадь сечения хвоста заметно меньше, чем головы (скажем, $p < 1/3$), то хвосты свободно упаковываются внутри сферы радиусом $r > L_T$, окружающей *капельку жира*, взвешенную в водной среде. Такая структура называется **мицеллой**.



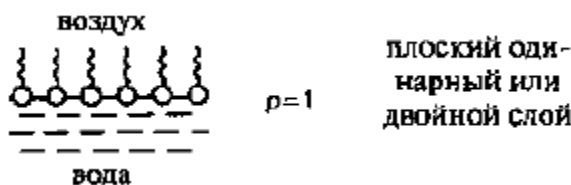
Продолговатая или **цилиндрическая мицелла** возникает в диапазоне $1/3 < p < 1/2$.

Большие дробные значения параметра упаковки, $1/2 < p < 1$, приводят к образованию **везикул**, в структуре которых присутствует двухслойная поверхность.

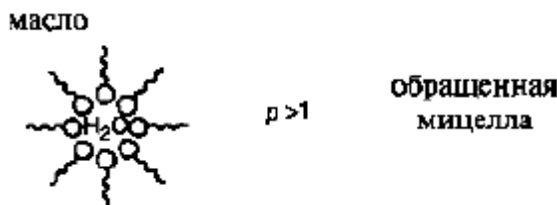


Например, натрий ди-2-этилгексилфосфат может образовывать наноразмерные везикулы с $V_T - 0,5 \text{ нм}^3$, $L_T - 0,9 \text{ нм}$ и $A_H - 0,7 \text{ нм}^2$, что соответствует $p - 0,8$, лежащем в диапазоне образования везикул.

Если параметр упаковки равен единице, $p = 1$, то средняя поперечная площадь сечения хвоста будет такой же, как площадь A_H головы, так что хвосты легко упаковываются на плоской границе раздела или формируют **двойной слой**.



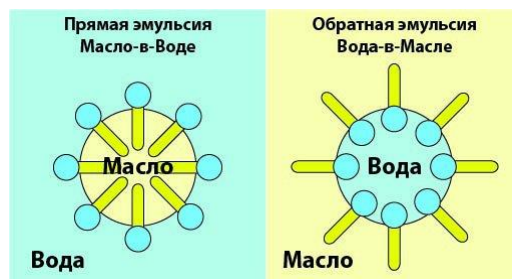
Противоположность обычной мицеллы, названная **обращенной мицеллой**, встречается при $p > 1$ для ПАВ на поверхности шарообразной капли воды в масле.



В присутствии ПАВ частицы с размерами до 100 нм могут самопроизвольно образовывать термодинамически равновесную прозрачную микроэмульсию, которая способна существовать длительное время.

Эмульсия - мутная коллоидная система капель микронных размеров одной несмешивающейся жидкости, диспергированной в другой (как, например, масло в воде). Ее можно создать энергичным взбалтыванием или перемешиванием.

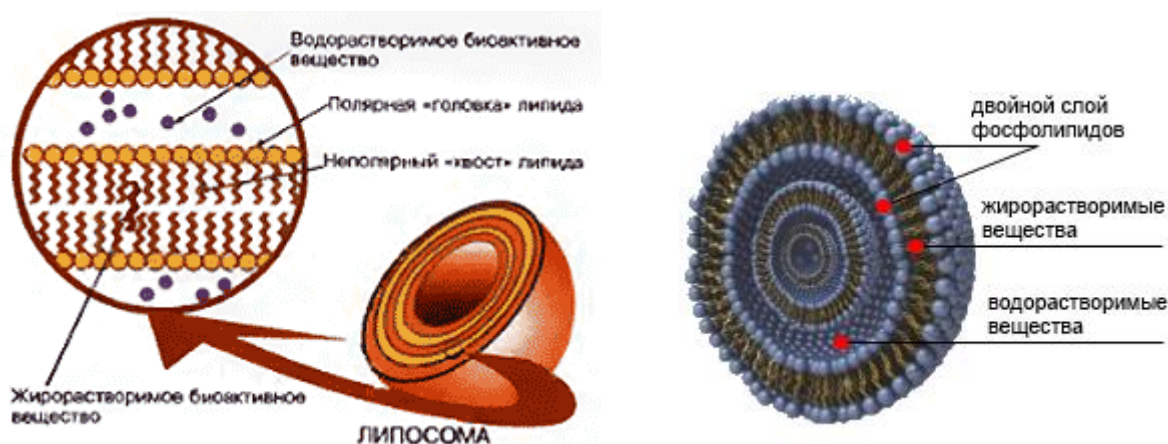
Эмульсия является термодинамически неравновесной системой, потому что капли имеют тенденцию к **коагуляции** (объединение мелких диспергированных частиц в бóльшие по размеру агрегаты) и росту со временем.



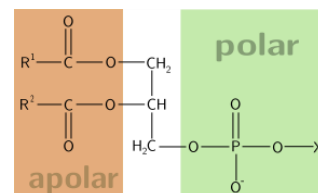
Молекулы ПАВ в растворителях могут упорядочиваться различными путями, зависящими от их концентрации. При низких концентрациях ПАВ они могут адсорбироваться на поверхности раздела воздух-вода. Выше определенной концентрации ПАВ, называемой **критической мицеллярной**, может образовываться динамическое равновесие между свободными молекулами ПАВ и мицеллами с размерами от 2 до 10 нм, которые непрерывно собираются и распадаются с характерными временами жизни от микросекунд до секунд.

Синтетические ПАВ с более объемистыми гидрофобными группами, означающими большие параметры упаковки, образуют протяженные двойные слои, которые могут замыкаться на себя с образованием везикул (обычно сферических). Эти структуры возникают при концентрациях выше **критической везикулярной**. Время жизни везикул обычно измеряется неделями или месяцами, так что они гораздо стабильнее мицелл.

Если везикулы образуются природными или синтетическими фосфолипидами, они называются **однослойными липосомами**, то есть такие липосомы содержат только один бислой. Однослойные липосомы имеют диаметр от нанометров до микрон с двойными слоями толщиной 5-10 нм.



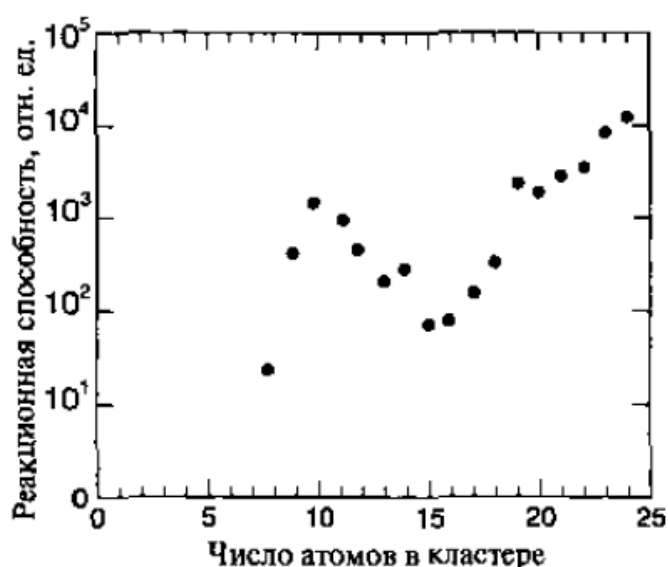
Фосфолипид - это жироподобное вещество, содержащее фосфор в форме фосфорной кислоты, которая функционирует как структурный компонент мембраны. Главная часть липида гидрофобна, а фосфатная группа гидрофильна. Гидратация вызывает их самосборку в однослойные липосомы.



Свойства наночастиц

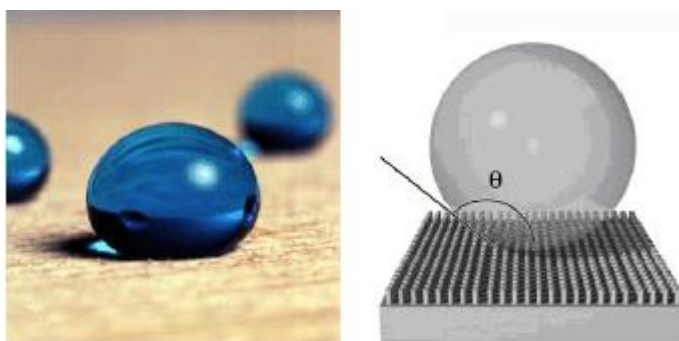
1. Химическая реакционная способность наночастиц

Зависимость скорости химической реакции железа с водородом от размеров наночастиц железа.



Частицы, состоящие из 10 атомов и более, чем 18 атомов, реагируют с водородом легче, чем остальные.

Любые частички размером более 10 мкм, оказавшись на нановорсистой поверхности, никогда к ней не прилипнут, т.к. касаются её лишь в нескольких точках. Поэтому частички грязи, оказавшиеся на поверхности, покрытой нановорсинками, либо сами сваливаются с неё, либо увлекаются скатывающимися каплями воды.



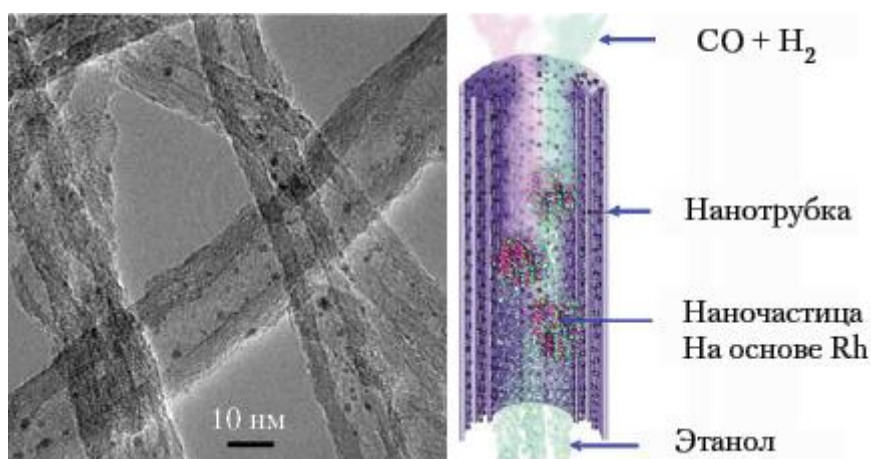
Такое самоочищение ворсистой поверхности от частиц грязи называют эффектом лотоса, т.к. поверхность его листьев тоже покрыта нановорсинками. Похожим образом

устроена поверхность крыльев бабочек и многих других насекомых, для которых защита от избыточной воды жизненно необходима: намкнув, они потеряли бы способность летать.

Таким образом, нанотехнология позволяет создавать **самоочищающиеся покрытия**, обладающие также водоотталкивающими свойствами. Уже производят самоочищающееся ветровое стекло, внешняя поверхность которого покрыта нановорсинками.

Группа японских учёных обнаружила появление высокой каталитической активности у наночастиц золота с размером менее 5 нм, потому что, в отличие от ГЦК-решётки объёмного материала, эти наночастицы имеют икосаэдрическую структуру. На основе таких наночастиц, расположенных на подложке Fe_2O_3 , был изготовлен **освежитель воздуха**.

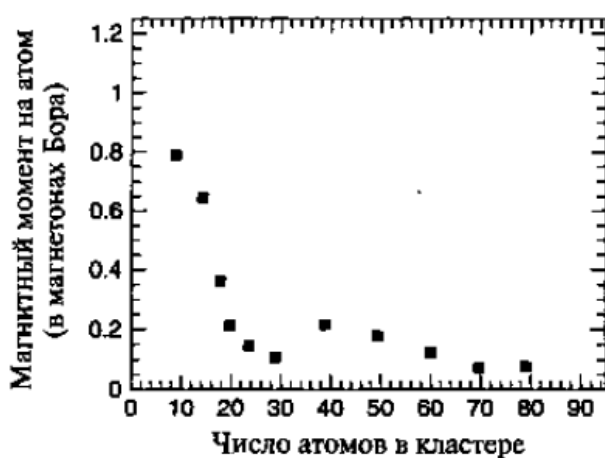
Учёные установили, что внутренняя поверхность углеродных нанотрубок обладает большой каталитической активностью. При сворачивании «графитового» листа из атомов углерода в трубочку концентрация электронов на её внутренней поверхности становится меньше, поэтому некоторые связи на внутренней поверхности нанотрубок ослабевают.



Оказалось, что наноконкомплекс, состоящий из двух катализаторов: углеродных нанотрубок и внедрённых в них переходных металлов способен запустить реакцию, о которой химики до сих пор только мечтали – прямой синтез этилового спирта из синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода), получаемого из натурального газа, угля и даже биомассы.

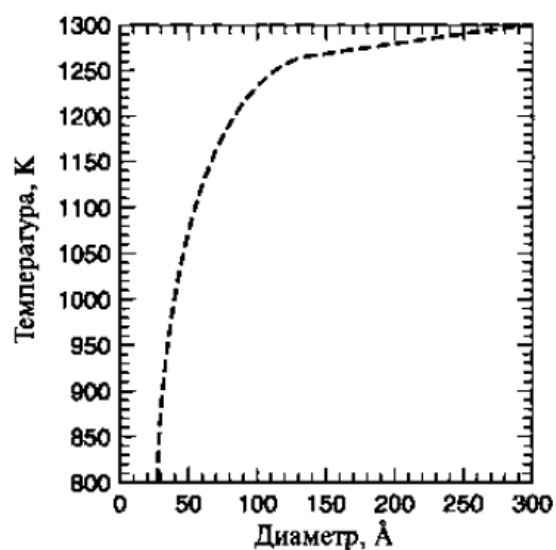
2. Магнитные свойства наночастиц

Большинство атомов в твёрдых телах не имеют магнитного момента, однако существуют **ионы переходных элементов**, таких как железо, марганец и кобальт, которые обладают **ненулевым магнитным моментом**. В кластере магнитный момент каждого атома взаимодействует с моментами других атомов, что может выстроить все моменты в одном направлении по отношению к какой-либо оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным ненулевым магнитным моментом. Зависимость магнитного момента атомов в наночастицах рения от количества атомов в них:



3. Температурные свойства наночастиц

Температура плавления наночастиц золота от диаметра наночастицы:



Температура плавления кластеров золота становится такой же, как и у объемного золота, при размерах кластера более 1000 атомов.

При нормальных условиях 80% молекул воды связано в кластеры, а при повышении температуры эти кластеры диссоциируют на отдельные молекулы.

4. Оптические свойства наночастиц

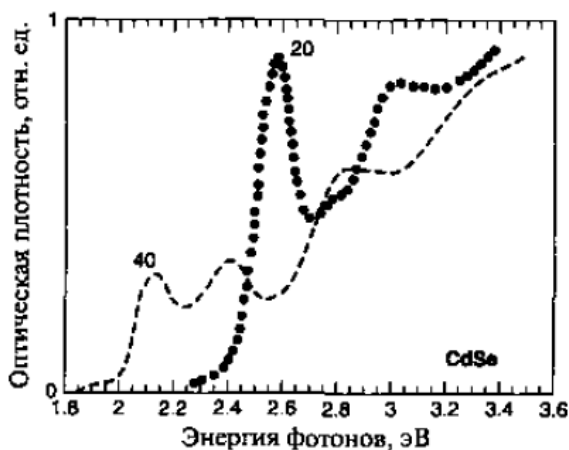
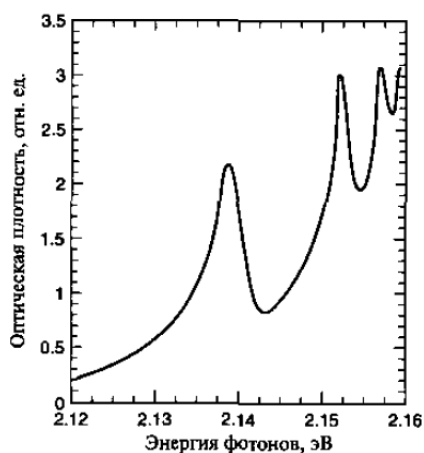
Когда частица уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность разрешённых энергетических состояний электронов в ней радикально меняется: разрешённые энергетические зоны превращаются в набор дискретных уровней. Маленький кластер аналогичен молекуле с её дискретным набором энергетических уровней, связывающими и антисвязывающими орбиталями. Из-за этого превращения (в сущности сужения разрешённых зон) энергия оптических переходов между уровнями увеличивается, так что при уменьшении размеров частиц **оптические спектры поглощения существенно сдвигаются в голубую сторону** (т.е. в сторону уменьшения длин волн), меняя окраску всего материала.

Под действием фотонов в веществе могут образовываться **экситоны** (связанные электрон-дырочные пары). Из-за кулоновского притяжения между положительной дыркой и отрицательным электроном эта парочка может довольно долго не разбежаться и перемещаться по кристаллу единым облачком (размер его может быть несколько порядков межатомных расстояний). Присутствие экситонов оказывает сильное влияние на электронные свойства полупроводников и их оптическое поглощение.

При уменьшении размера наночастицы экситон может перестать в ней существовать, и появятся отдельные уровни электронов и дырок.

Видно, что наименьшая энергия поглощения, называемая границей поглощения, сдвигается в сторону больших энергий при уменьшении размеров наночастицы.

Спектр оптического поглощения водородоподобных переходов экситона в Cu_2O , а также спектры поглощения наночастиц Cu_2O .



5. Медицинские свойства наночастиц

Наночастицы серебра обладают бактерицидными свойствами. На основе их изготавливаются:

1. Препараты на основе наночастиц для эффективного заживления ран;
2. Обеззараживающие угольные фильтры с наночастицами в бассейнах, душах, в системах кондиционирования воздуха;
3. Бактерицидные краски для профилактики заболеваний, передающихся воздушно-капельным путем (наносеребром покрывают столовые приборы, дверные ручки и даже клавиатуру и мышки для компьютеров);
4. Самодезинфицирующаяся одежда и белье;
5. Обеззараживающие аэрозоли, чистящие пасты, стиральные порошки, мыла, косметика и т.д.

Сильное бактерицидное действие наночастиц серебра объясняют их высокой реактивной способностью. Ионы серебра блокируют работу одного из ферментов бактерий, отвечающих за их «дыхание».

Заключение

В этой лекции было представлено множество примеров, демонстрирующих, что физические, химические и электронные свойства наночастиц сильно зависят от количества и типа атомов, составляющих наночастицу. Например, цвет, реакционная способность, стабильность и магнитные свойства зависят от размера кластеров.

В некоторых случаях наночастицы демонстрируют новые свойства, отсутствующие у того же материала в объеме. Например, магнетизм кластеров, состоящих из немагнитных атомов.

Помимо постановки перед учеными новых задач, связанных с объяснением природы нового поведения, эти результаты имеют огромный потенциал использования на практике, позволяя выбирать свойства материала путем варьирования размерами частиц.

Очевидно, что наноразмерные материалы могут быть основой для целого нового класса атомарно сконструированных материалов.

Басня:

Объяснял старшему сыну, что в русском языке нельзя сказать «победю». Ну нет первого лица единственного числа будущего времени у слова «победил». Может быть «побеждаю», но никак не «победю».

— А как тогда? — спросил старший.

— При помощи вспомогательного глагола. Например «я одержу победу».

Немедленно встрял младший:

— Да-да! При помощи вспомогательного глагола одержимости!

И не поймёшь - всерьёз ляпнул или пошутил. В свои шесть младший уже артист.

— А вот у множественного числа есть будущее время... — размышляет сын.

— Да. Победим, — соглашаюсь я.

И вдруг думаю, насколько же это красиво и правильно. В русском языке может быть личная победа — но только как свершившийся факт. А вот загадывать на неё, обещаться победить — нельзя. Можно — только если ВМЕСТЕ. МЫ — победим.

Это язык. Он определяет сознание. Он определяет народ. Если в языке нет чего-то, что есть у других народов — это неспроста. И если есть что-то уникальное — тоже.