

მე-2 საერთაშორისო კონფერენცია “ნანოტექნოლოგიები”

ნანო – 2012

თბილისი, საქართველო, 2012 წლის 19 – 21 სექტემბერი

შ ი ნ ა ა რ ს ე ბ ი

2nd International Conference “Nanotechnologies”

Nano – 2012

Tbilisi, Georgia, September 19 – 21, 2012

C o n t e n t s

2-я Международная конференция “Нанотехнологии”

Нано – 2012

Тбилиси, Грузия, 19 – 21 сентября 2012 года

С о д е р ж а н и я

თბილისი – Tbilisi – Тбилиси

ნეკერი – Nekeri – Некери

2 0 1 2

მე-2 საერთაშორისო კონფერენცია “ნანოტექნოლოგიები”

ნანო – 2012

თბილისი, საქართველო, 2012 წლის 19 – 21 სექტემბერი

შ ი ნ ა ა რ ს ე ბ ი

2nd International Conference “Nanotechnologies”

Nano – 2012

Tbilisi, Georgia, September 19 – 21, 2012

C o n t e n t s

2-я Международная конференция “Нанотехнологии”

Нано – 2012

Тбилиси, Грузия, 19 – 21 сентября 2012 года

С о д е р ж а н и я

თბილისი – Tbilisi – Тбилиси

ნეკერი – Nekerī – Неке́ри

2 0 1 2

პროგრამული კომიტეტი:

ალექსი გერასიმოვი (თავმჯდომარე)

აკაკი გიგინეიშვილი

ლევან მაცაბერიძე

შოთა სიდამონიძე

რაფიელ ჩიქოვანი

ნიკოლოზ ჩიხრაძე

ლევან ჩხარტიშვილი

დავით ჯიშიაშვილი

Program Committee:

Alex Gerasimov (Chairman)

Nikoloz Chikhradze

Raphael Chikovani

Levan Chkhartishvili

Akaki Gigineishvili

David Jishiashvili

Levan Matsaberidze

Shota Sidamonidze

Программный комитет:

Алексей Герасимов (Председатель)

Акакий Гигинейшвили

Давид Джишиашвили

Леван Мацаберидзе

Шота Сидамонидзе

Рафаэль Чиковани

Николай Чихрадзе

Леван Чхартишвили

შემდგენლები: ალექსი გერასიმოვი
ლევან ჩხარტიშვილი

Compilers: Alex Gerasimov
Levan Chkhartishvili

Составители: Алексей Герасимов
Леван Чхартишвили

© ავტორები – Authors – Авторы

ISBN

შინაარსი Contents Содержание

წინასიტყვაობა ა. გერასიმოვი	13
Foreword <i>A. Gerasimov</i>	14
Предисловие <i>А. Герасимов</i>	15
ორჯაჭვიანი $S = 1/2$ სპინური კიბის მაგნიტური ფაზური დიაგრამა ჯაჭვების გასწვრივი და ჯაჭვთაშორისი გაცვლის დიმერული მოდულაციის შემთხვევაში <i>ნ. ავალიშვილი, გ. ჯაფარიძე</i>	16
Magnetic phase-diagramm of two-chain $S = 1/2$ spin-stairs in case of dimer-modulated inter- and intra-chain exchanges <i>N. Avalishvili, G. Japaridze</i>	
Магнитная фазовая диаграмма двухцепочной $S = 1/2$ спиновой лестницы в случае димерной модуляции обмена вдоль и между цепями <i>Н. Авалишвили, Г. Джапаридзе</i>	
ნანოტექნოლოგიების სხვა ტექნოლოგიებთან შერწყმის ფანტასტიკური შესაძლებლობები და საშიშროება ა. ბ. გერასიმოვი	17
Fantastic opportunities and risks of nanotechnology merging with other technologies <i>A. B. Gerasimov</i>	
Фантастические возможности и опасности слияния нанотехнологий с другими технологиями <i>А. Б. Герасимов</i>	
გააქტივებული ალუმინისაგან ნანოფაზური ალუმინის (III) ოქსიდის ფხვნილის მიღება <i>თ. კუჭუხიძე, თ. არჩუაძე, ვ. გაბუნია, ნ. ჯალაბაძე, რ. ჭედია</i>	23
Obtaining of nano-phase powder of aluminium (III) oxide from activated aluminium <i>T. Kuchukhidze, T. Archuadze, V. Gabunia, N. Jalabadze, R. Chedia</i>	
Получение порошка нанофазного оксида алюминия (III) из активированного алюминия <i>Т. Кучухидзе, Т. Арчуадзе, В. Габуня, Н. Джалабадзе, Р. Чедия</i>	

წყალბადური ბმების როლი ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის წარმოქმნაში <i>ე. მიმინოშვილი</i> Role of hydrogen bonds played in titanium carbide formation <i>E. Miminoshvili</i> Роль водородных связей в формировании карбида титана <i>Э. Миминошвили</i>	27
ელექტროჰიდრავლიკური ეფექტის გამოყენება სამედიცინო დანიშნულების მაღალდისპერსიული მაგნიტური ნანოსითხის მისაღებად <i>ვ. მიქელაშვილი, ჯ. მარხულია, შ. კეკუტია, რ. თათარაშვილი</i> Application of electrohydraulic method for synthesis of high-dispersive magnetic nanofluid of medical prescription <i>V. Mikelashvili, J. Markhulia, Sh. Kekutia, R. Tatarashvili</i>	30
Применение электрогидравлического эффекта для получения высокодисперсной магнитной жидкости медицинского назначения <i>В. Микелашвили, Дж. Мархулия, Ш. Кекутия, Р. Татарашвили</i>	
მეტალოკერამიკა ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის ფუძეზე <i>ა. მიქელაძე, მ. ანთაძე, ო. ცაგარეიშვილი, ა. გაჩეჩილაძე, დ. გაბუნია, ბ. მარგიევი, ტ. წულაძე, კ. სარაჯიშვილი, რ. ჭედია</i> Nanocrystalline boron carbide-based metal-ceramics <i>A. Mikeladze, M. Antadze, O. Tsagareishvili, A. Gachchiladze, D. Gabunia, B. Margiev, T. Tsuladze, K. Sarajishvili, R. Chedia</i> Металлокерамика на основе нанокристаллического карбида бора <i>А. Микеладзе, М. Антадзе, О. Цагарейшвили, А. Гачечиладзе, Д. Габуния, В. Маргиев, Т. Цуладзе, К. Сараджишвили, Р. Чедия</i>	38
YBaCuO ტიპის მაღალტემპერატურული ზეგამტარი კერამიკების დოპირება ალუმინისა და ცირკონიუმის ოქსიდებით <i>ე. სანაია, გ. დარსაველიძე, თ. კუჭუხიძე, ლ. ციცქიშვილი, რ. ჭედია</i> Doping the high-temperature superconductive ceramics of YBaCuO type with aluminum and zirconium oxides <i>E. Sanaia, G. Darsavelidze, T. Kuchukhidze, L. Tsitskishvili, R. Chedia</i> Легирование высокотемпературных сверхпроводящих керамик типа YBaCuO оксидами алюминия и циркония <i>Е. Саная, Г. Дарсавелидзе, Т. Кучухидзе, Л. Цицкишвили, Р. Чедия</i>	39
ალოპათიური წამლებისა და ჰომეოპათიური ნაწარმების ფარმაცოლოგიური ეფექტები <i>მ. ჩიქავა</i>	41

Pharmacological effects of allopathic remedies and homeopathic nanoparticles

M. Chikava

Фармакологические эффекты аллопатических лекарств и гомеопатических наночастиц

М. Чикава

ბროუნის მოძრაობის დროით-სიხშირული ანალიზი
კომპიუტერული ტექნოლოგიების საფუძველზე

ი. ჩხეიძე, ს. ოქრომჭედლიშვილი

46

Computer technologies-based time-frequency analysis of Brownian movement

I. Chkheidze, S. Okromchedlishvili

Времено-частотный анализ броуновского движения с использованием компьютерных технологий

И. Чхейдзе, С. Окромчедлишвили

ოქრო – რენიუმის კლასტერების სინთეზი და კვლევა

რ. ჭედია, ო. ლეკაშვილი, ც. კაკულია, ლ. ჯანიაშვილი, ლ. მცხვეთაძე,

მ. ბეროშვილი, ა. შელოუმოვი, ფ. დოლგუშინი, მ. ეზერნიცკაია, ა. ქორიძე

51

Synthesis and investigations of rhenium – gold clusters

R. Chedia, O. Lekashvili, Ts. Kakulia, L. Janiashvili, L. Mtskhvetadze,

M. Beroshvili, A. Sheloumov, F. Dolgushin, M. Ezernitskaya, A. Koridze

Синтезирование и исследование золото – рениевых кластеров

Р. Чедия, О. Лекашвили, Ц. Какулия, Л. Джаниашвили, Л. Мцхвetaძე,

М. Берошвили, А. Шелоумов, Ф. Долгушин, М. Эзерницкая, А. Коридзе

მეტალური ნანოკლასტერების წარმოქმნის როლი ელექტროდულ რეაქციებში

თ. აგლაძე, მ. გაბრიჩიძე

Role of formation of metal nanoclusters in electrode reactions

T. Agladze, M. Gabrichidze

59

Роль образования меллических нанокластеров в электродных реакциях

Т. Агладзе, М. Габричидзе

დნმ-ზე დამოკიდებული ფოტოაქტივირებული

კონფორმაციული გადასვლები ვერცხლის ნანონაწილაკებში

ვ. გ. ბრეგაძე, ზ. გ. მელიქიშვილი, თ. გ. გიორგაძე

Photo-activated DNA-dependent conformational transitions in silver nanoparticles

V. G. Bregadze, Z. G. Melikishvili, T. G. Giorgadze

60

Зависящие от ДНК фотоактивированные
коформационные переходы в наночастицах серебра
В. Г. Брегадзе, З. Г. Меликишвили, Т. Г. Гиоргадзе

მოცულობრივად ნანოსტრუქტურირებული ინტერმეტალიკების
მიღება აფეთქებით Ti – Al – B სისტემაში

მ. ჩიხრაძე, ა. გიგინეიშვილი, ნ. ჩიხრაძე, გ. ონიაშვილი

Explosive fabrication of bulk nanostructured
intermetallics in Ti – Al – B system

M. Chikhradze, A. Gigineishvili, N. Chikhradze, G. Oniashvili

68

Получение объемно-наноструктурированных
интерметалликов взрывом в системе Ti – Al – B

М. Чихрадзе, А. Гигинейшвили, Н. Чихрадзе, Г. Ониашвили

მოცულობრივად ნანოსტრუქტურირებული მასალები, მიღებული ნანოკრისტალური
Al-ისა და მსხვილმარცვლოვანი Ti-ის კომპაქტირებით დარტყმითი ტალღაში

ნ. ჩიხრაძე, კ. პოლიტისი, ა. გიგინეიშვილი, მ. ჩიხრაძე, გ. ონიაშვილი

Bulk nanostructured materials obtained by shock
waves compaction of nanocrystalline Al and coarse Ti

N. Chikhradze, C. Politis, A. Gigineishvili, M. Chikhradze, G. Oniashvili

75

Объемно-наноструктурированные материалы, полученные компактированием
нанокристаллического Al и крупнозернистого Ti в ударной волне

Н. Чихрадзе, К. Политис, А. Гигинейшвили, М. Чихрадзе, Г. Ониашвили

ბმათა შემცირებული რიცხვის მქონე ელემენტური ბორის ნანომილაკების გეომეტრია
ლ. ჩხარტიშვილი

Geometry of all-boron nanotubes with reduced numbers of bonds

L. Chkhartishvili

81

Нанотрубки элементарного бора с уменьшенным числом связей

Л. Чхартишвили

ბორის ნიტრიდის საპოხი ნანოფხვნილების მორფოლოგიური მოდელი
ლ. ჩხარტიშვილი

Morphology model for nano-powdered boron nitride lubricants

L. Chkhartishvili

86

Морфологическая модель борнитридных нанопорошковых смазок

Л. Чхартишвили

ოქროს და ვერცხლის იონების გადაადგილება
წყალხსნარიდან *Spirulina platensis*-ის დახმარებით

ე. ლელაღუტაშვილი, ე. გინტური, ნ. ბაღდავაძე,

ნ. კუჭავა, ა. რჩეულიშვილი, მ. ჯანჯალია, ლ. ტულუში

Removal of gold and silver ions from aqueous solution using <i>Spirulina platensis</i> <i>E. Gelagutashvili, E. Ginturi, N. Bagdavadze, N. Kuchava, A. Rcheulichvili, M. Janjalia, L. Tugushi</i>	100
Перемещение ионов золота и серебра из водного раствора с помощью <i>Spirulina platensis</i> <i>Э. Гелагутаშвили, Э. Гинтури, Н. Багдаваде, Н. Кучава, А. Рчеулишвили, М. Джанджалия, Л. Тугуши</i>	
მინერალების დამუშავება ნანომეცნიერებისათვის <i>ფ. ჰაბაში</i> Mineral processing for nano-scientists <i>F. Habashi</i>	105
Обработка минералов для наночученных <i>Ф. Хабаши</i>	
სპიროპირანის შემცველი სისტემების ფოტო-მგრძნობიარობის ამაღლების ახალი მეთოდი <i>კ. ჯაფარიძე, ლ. დევაძე, ჯ. მაისურაძე, ი. მჟავანაძე, ნ. სეფაშვილი, ც. ზურაბიშვილი, გ. პეტრიაშვილი</i> A novel method to increase the photosensitivity of spiropyran-containing systems <i>K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, I. Mzhavanadze, N. Sepashvili, Ts. Zurabisvili, G. Petriashvili</i>	118
Новый метод повышения фоточувствительности систем, содержащих спиропиран <i>К. Джапаридзе, Л. Девадзе, Дж. Майсурадзе, И. Мжаванадзе, Н. Сепашвили, Ц. Зурабишвили, Г. Петриашвили</i>	
ორთქლი – სითხე – მყარი სხეულის მეთოდით გაზრდილი ნიტრიდის ნანომავთულების მორფოლოგია <i>დ. ჯიშიაშვილი, ლ. კირია, ზ. შიოლაშვილი, ნ. მახათაძე, ა. ჯიშიაშვილი, დ. სუხანოვი</i> The morphology of vapor – liquid – solid grown nitride nanowires <i>D. Jishiashvili, L. Kiria, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, A. Jishiashvili, D. Sukhanov</i>	119
Морфология нитридных нанопроволок, выращенных методом пар – жидкость – твердое тело <i>Д. Джишиашвили, Л. Кирия, З. Шиолашвили, Н. Махатадзе, А. Джишиашвили, Д. Суханов</i>	

- გამა- და ნეიტრონული გამოსხივებების ნანოსენსორები ბორის
იზოტოპებით ლეგირებული გერმანიუმის და სილიციუმის ფუძეზე
პ. ჯ. კერვალიშვილი
Boron isotopes doped germanium and silicon
based gamma- and neutron-radiation nanosensors
P. J. Kervalishvili 120
- Наносенсоры гамма- и нейтронного излучений на основе
германия и кремния, легированных изотопами бора
П. Дж. Кервалишвили
- კონკურენტუნარიანი ნანო- და მიკროტექნოლოგიები
პიეზოტექნიკის ხელსაწყოების, ფოტოშაბლონების და ფხვნილების
დასამზადებლად ქიმიური მეტალიზაციის გამოყენებით
თ. ხოფერია, რ. გახოკიძე
Competitive nano- and microtechnologies for fabrication of piezoengineering
devices, photomasks and powder-like particles using the electroless metallization
T. Khoperia, R. Gakhokidze 122
- Конкурентноспособные нано- и микротехнологии для
изготовления приборов, фотошаблонов и порошков пьезотехники
с использованием электролитической металлизации
Т. Хоперия, Р. Гахокидзе
- ახალი ბიოლოგიურად დეგრადირებადი სამი ბლოკისაგან შედგენილი
კოპოლიმერული მიცელები – წამლების პერსპექტიული ნანოგადამტანები
ს. კობაური, დ. ტუღუში, ვ. პ. ტორჩილინი, რ. ქაცარავა
New biodegradable triblock-copolymeric micelles
– promising nanocarriers for pharmaceuticals
S. Kobauri, D. Tugushi, V. P. Torchilin, R. Katsarava 130
- Новые биологически деградируемые трехблочные кополимерные
мицеллы – перспективные носители лекарственных препаратов
С. Кобаури, Д. Тугуши, В. Р. Торчилин, Р. Кацарава
- შპინელის ფერიტული ნანონაწილაკების მიღება ფოლადის ზედაპირზე
და მათი დამუშავება ლენგმიურ-ბლოჯეტის ფირებში ჩასართავად
ო. მ. ლავრინენკო
The obtaining of the spinel ferrite nanoparticles on the steel surface
and their treatment for inclusion into Langmuir–Blodgett films
O. M. Lavrinenko 134
- Получение ферритных наночастиц шпинеля на стальной поверхности
и их обработка с целью включения в пленках Ленгмюра–Блоджетта
О. М. Лавриненко

ცეოლიტებზე ადსორბციის თეორიული კვლევები <i>თ. მარსაგიშვილი, მ. მაჭავარიანი, გ. ტატიშვილი, რ. ხოსიტაშვილი</i> Theoretical investigations of adsorption processes on zeolites <i>T. Marsagishvili, M. Machavariani, G. Tatishvili, R. Khositashvili</i> Теоретические исследования адсорбции на цеолитах <i>Т. Марсагишвили, М. Мачавариани, Г. Татишвили, Р. Хоситашвили</i>	136
ატომური კლასტერებიდან ნანოსტრუქტურირებულ მოცულობით მასალებამდე <i>კ. პოლიტისი</i> From atomic clusters to nanostructured bulk materials <i>C. Politis</i> От атомных кластеров до наноструктурированных объемных материалов <i>К. Политис</i>	142
კონცენტრირებული სინათლის ზემოქმედება მოდიფიცირებული ზედაპირის მქონე ბორის ნიტრიდის გარდაქმნაზე <i>ლ. ლ. სარტინსკა</i> Effect of concentrated light on transformation of surface modified boron nitride <i>L. L. Sartinska</i> Воздействие концентрированного света на превращение нитрида бора с модифицированной поверхностью <i>Л. Л. Сартинская</i>	145
<i>E.coli</i> და <i>Staphylococcus aureus</i> ბაქტერიოფაგების გამოკვლევა სინათლის დინამიკური გაბნევის (სდგ) მეთოდით <i>ვ. ტაბიძე, პ. თოიძე, რ. გაფრინდაშვილი, რ. ქაცარავა</i> The study of <i>E.coli</i> and <i>Staphylococcus aureus</i> bacteriophages using dynamic light scattering (DLS) method <i>V. Tabidze, P. Toidze, R. Gaprindashvili, R. Katsarava</i> Исследование бактериофагов <i>E.coli</i> и <i>Staphylococcus aureus</i> методом динамического рассеяния света (МДС) <i>В. Табидзе, П. Тоидзе, Р. Гаприндашвили, Р. Кацарова</i>	151
ფერმის გადაგვარებული გაზის ზოგიერთი ახალი ასპექტი და ნანომეცნიერება <i>ნ. ლ. ცინცაძე, ლ. ნ. ცინცაძე</i> Some new aspects of degenerate Fermi gas and nanoscience <i>N. L. Tsintsadze, L. N. Tsintsadze</i> Некоторые новые аспекты вырожденного Ферми-газа и нанонаука <i>Н. Л. Цинцадзе, Л. Н. Цинцадзе</i>	152

მოგზაურობა მაკროდან ნანოსაკენ <i>ო. იუჩელი</i> The journey from macro to nano <i>O. Yücel</i> Путешествие от макро к нано <i>О. Ючель</i>	154
Ar ⁺ -ის და He ⁺ -ის იონებით იმპლანტირებული სი-სტრუქტურები <i>ა. პ. ბიბილაშვილი, ზ. ი. ჯიბუტი, ნ. დ. დოლიძე</i> Studying the Ar ⁺ - and He ⁺ -ions implanted SOI structures <i>A. P. Bibilashvili, Z. I. Jibuti, N. D. Dolidze</i> Исследование КНИ структур, имплантированных ионами Ar ⁺ и He ⁺ <i>А. П. Бибилашвили, З. И. Джипути, Н. Д. Долидзе</i>	155
მოლეკულურ-პოტენციალური თეორიის საფუძვლები <i>ა. ბ. გერასიმოვი</i> Основы молекулярно-потенциальной теории <i>А. Б. Герасимов</i> Principles of the molecular-potential theory <i>A. B. Gerasimov</i>	160
ნანოინდენტირების პროცესის ახალი მექანიზმი <i>ა. ბ. გერასიმოვი, გ. დ. ჩირაძე, თ. კ. რატიანი, დ. გ. ბუაჩიძე</i> New mechanism of nano-indentation process <i>A. B. Gerasimov, G. D. Chiradze, T. K. Ratiani, D. G. Buachidze</i> Новый механизм процесса наноиндентирования <i>А. Б. Герасимов, Г. Д. Чирадзе, Т. К. Ратиани, Д. Г. Буачидзе</i>	170
კვანტური კომპიუტერი, როგორც აზროვნებისა და ფსიქიკური პროცესების მოდელი <i>ს. ა. დადუნაშვილი</i> Quantum computer as a model for consciousness and mental processes <i>S. A. Dadunashvili</i> Квантовый компьютер, как физическая модель сознания и психических процессов <i>С. А. Дадунашвили</i>	177
სიგრძის ერთეულის განმარტების პრაქტიკულად რეალიზების მეთოდის შესახებ SI ერთეულთა სისტემის რეფორმირების შუქზე <i>ა. დანელიანი, ვ. დანელიანი, მ. ლაშაური, ს. მკრტიჩიანი, ვ. სიხარულიძე, ს. შოთაშვილი, დ. ღარიბაშვილი, ი. ლომიძე, ი. მაჩხიანი</i>	

On a method of practical realization of the length
unit definition in the light of reform of SI units system

*A. Danelyan, V. Danelyan, M. Lashauri, C. Mkrtichyan, V. Sikharulidze,
S. Shotashvili, D. Gharibashvili, I. Lomidze, Yu. Machekhin*

О методе практической реализации определения
единицы длины в свете реформы системы единиц SI

*А. Данелян, В. Данелян, М. Лашаури, С. Мкртычян, В. Сихарулидзе,
С. Шоташвили, Д. Гарибашвили, И. Ломидзе, Ю. Мачехин*

189

ზეგამტარი კუპრატების ფუძეზე შექმნილი კატალიზატორების ეპრ-კვლევა
*გ. მაისურაძე, შ. სიდამონიძე, ნ. კეკელიძე
დ. ფეტვიაშვილი, ლ. ახალბედაშვილი*

EPR-studying the superconductive cuprate-based catalysts

*G. Maisuradze, Sh. Sidamonidze, N. Kekelidze,
D. Petviashvili, L. Akhalbedashvili*

ЭПР-исследование катализаторов на основе сверхпроводящих купратов

*Г. Майсурадзе, Ш. Сидамонидзе, Н. Кекелидзе,
Д. Петвиашвили, Л. Ахалбедашвили*

197

მაღალი ენერგიის პროტონებით დასხივებული n-Si-ის კრისტალებში
ნანოზომის მეტალისებური ჩანართების თერმული სტაბილობა

*თ. ა. ფაღვა, მ. გ. ბერიძე, ლ. ს. ჩხარტიშვილი,
ნ. გ. ხარშილაძე, ნ. ი. მაისურაძე*

Thermal stability of nanosized metal-like inclusions
into n-Si crystals irradiated with high-energy protons

*T. A. Pagava, M. G. Beridze, L. S. Chkhartishvili,
N. G. Kharshiladze, N. I. Maisuradze*

Термостабильность наноразмерных металлоподобных включений
в кристаллах n-Si, облученных высокоэнергетическими протонами

*Т. А. Пагава, М. Г. Беридзе, Л. С. Чхартишвили,
Н. Г. Харшиладзе, Н. И. Майсурадзе*

200

ბეტა-ცეოლიტში იმობილიზებული მოლიბდენის
კარბიდის კატალიტური აქტივობა

ც. რამიშვილი, ვ. ციციშვილი, რ. ჭედია, გ. ცერცვაძე

Catalytic properties of molybdenum
carbides immobilized in zeolite BEA

Ts. Ramishvili, V. Tsitsishvili, R. Chedia, G. Tsertsvadze

Каталические свойства карбидов молибдена,
иммобилизованных в цеолите типа БЭТА

Ц. Рамишвили, В. Цицишвили, Р. Чедия, Г. Церцвадзе

201

მეტალის ნანონაწილაკების სტრუქტურის შესახებ <i>გ. ვ. ხანთაძე</i> On structure of metal nanoparticles <i>J. V. Khantadze</i> О структуре металлических наночастиц <i>Дж. В. Хантадзе</i>	208
ტიტანის ნიტრიდის არასტექიომეტრული შემადგენლობის მრავალფუნქციური დანაფარები <i>ვ. მ. შულაევი</i> Multifunctional nanostructured titanium nitride coatings of nonstoichiometric composition <i>V. M. Shulayev</i> Полифункциональные покрытия наноструктурного нитрида титана нестехиометрического состава <i>В. М. Шулаев</i>	213
ზრდის დეფექტები ვაკუუმურ-რკალური მეთოდით ტიტანის გაუფილტრავ პლაზმაში მიღებულ ზესალ დანაფარებში <i>ვ. მ. შულაევი</i> Growth defects in superhard nitride coatings produced by vacuum-arc method in unfiltered titanium-plasma <i>V. M. Shulayev</i> Дефекты роста в сверхтвердых нитридных покрытиях, получаемых вакуумно-дуговым методом из нефилтрованной плазмы титана <i>В. М. Шулаев</i>	215
Mo ₂ N შემადგენლობის ნანოსტრუქტურირებული მოლიბდენის ნიტრიდის მაღალი სისალის დანაფარების მიღება <i>ვ. მ. შულაევი</i> Producing the high-hard nanostructured molybdenum nitride coatings of Mo ₂ N composition <i>V. M. Shulayev</i> Получение высокотвердых наноструктурных покрытий нитрида молибдена состава Mo ₂ N <i>В. М. Шулаев</i>	217

წინასიტყვაობა

მე-2 საერთაშორისო კონფერენციის “ნანოტექნოლოგიები” (ნანო – 2012) ჩატარება ითავა საქართველოს ტექნიკურმა უნივერსიტეტმა. და რადგანაც იმავე პერიოდში – 2012 წლის შემოდგომაზე – იგეგმებოდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის დაარსებიდან 90-ე წლისთავისადმი მიძღვნილი საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენცია “21-ე საუკუნის მეცნიერებისა და ტექნოლოგიების განვითარების ძირითადი პარადიგმები” (თბილისი, საქართველო, 2012 წლის 19 – 21 სექტემბერი), გადაწყდა, რომ ნანო – 2012 გამართულიყო ამ მულტიდისციპლინური კონფერენციის ფარგლებში – როგორც მისი ერთ-ერთი სექცია.

წინამდებარე კრებულში ქვეყნდება ნანო – 2012-ზე წარმოდგენილი მოხსენებების შინაარსები სტატიების ან თეზისების სახით – იმ ფორმით, როგორც ისინი მოგვაწოდეს ავტორებმა. აქაა 42 მოხსენების შინაარსი 117 ავტორისა 8 ქვეყნის 30 სამეცნიერო ცენტრიდან. მოხსენებების თემატიკა უაღრესად ფართოა – იგი მოიცავს ნანოტექნოლოგიებისა და ნანომეცნიერებათა პრაქტიკულად ყველა ძირითად მიმართულებას, ისეთებს როგორიცაა: ნანოსტრუქტურების მორფოლოგიისა და ნანომასშტაბური ფიზიკური მოვლენების თეორია და მოდელირება; მეტალების, მეტალური შენადნობების, კერამიკების, მათ შორის, ოქსიდების ნანოდისპერსული ფხვნილების მიღება; ნანოკლასტერების ზრდა; ნანოკატალიზატორები, ნანოქიმიური პროცესები და მეთოდები; ნანოელექტრონიკა; ნანომეტროლოგია; ნანობიოტექნოლოგიები და ნანოპრეპარატების გამოყენება სამედიცინო მიზნით; და ა.შ.

მე-2 საერთაშორისო კონფერენციის “ნანოტექნოლოგიები” პროგრამული კომიტეტი უღრმეს მადლობას მოახსენებს საქართველოს ტექნიკურმა უნივერსიტეტის რექტორს პროფ. არჩილ ფრანგიშვილს, მთლიანდ რექტორატს, ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტისა და ფიზიკის დეპარტამენტის ხელმძღვანელობას – მათ მიერ გამოჩენილი ინტერესისა და გაწეული ქმედითი დახმარების გარეშე შეუძლებელი იქნებოდა ნანო – 2012-ის ჩატარება და ამ კრებულის გამოცემა.

ალექსი გერასიმოვი

Foreword

Georgian Technical University has initiated the organization of the 2nd International Conference “Nanotechnologies” (Nano – 2012). And since, in the same period – the fall of 2012 – the International Scientific Conference “Basic Paradigm in Science and Technology Development for the 21st Century” (Tbilisi, Georgia, September 19 – 21, 2012) dedicated to the 90th Anniversary of the Georgian Technical University was planned to be hold, it was decided to conduct Nano – 2012 in frames of this multi-disciplinary conference, as one of its sessions.

In present Collection, the contents of Nano – 2012’s presentations are published in forms of full-papers or abstracts in accordance to the author’s submissions. Here are the contents of 42 presentations made by 117 authors from 30 research centers of 8 countries. Their field is very broad covering almost all major issues of nanotechnologies and nanosciences such as: the theory and modeling of nanostructures morphology and nanoscale physical phenomena; producing the nanopowdered metals, alloys and ceramics including oxide ones; the growth of nanoclusters; nanocatalysts, nanochemistry processes and methods; nanometrology, nanobiotechnology and nanopreparations usages in medicine, etc.

The Program Committee of the 2nd International Conference “Nanotechnologies” expresses its deep gratitude to Rector of the Georgian Technical University Professor Archil Prangishvili, Rector’s Office, Administrations of the Faculty of Informatics and Control Systems and the Department of Physics – the interest shown by them and their effective support have made it possible the holding Nano – 2012, as well as the publication of this volume.

Alex Gerasimov

Предисловие

Организацию 2-ой Международной конференции “Нанотехнологии” (Нано – 2012) взял на себя Грузинский технический университет. И поскольку в тот же период – осенью 2012 года – планировалась Международная научная конференция “Основные парадигмы развития науки и технологий 21-го века” (Тбилиси, Грузия, 19 – 21 сентября 2012 года), посвященной 90-летию Грузинского технического университета, было решено проведение Нано – 2012 в рамках этой мультидисциплинарной конференции, как одной из ее секций.

Содержания представленных на Нано – 2012 докладов в настоящем сборнике публикуются в виде статей или тезисов, каждый – в той форме, в которой был подан нам авторами. Здесь представлены содержания 42 докладов 117 авторов из 30 научных центров 8 стран. Тематика докладов весьма широка – она охватывает практически все основные направления нанотехнологий и нанонаук, такие как – теория и моделирование морфологии наноструктур и наномасштабных физических явлений; получение нанодисперсных порошков металлов, сплавов и керамик, в том числе – оксидных; рост нанокластеров; нанокатализаторы, нанохимические процессы и методы; нанометрология; нанобиотехнологии и применения нанопрепаратов в медицине; и т.д.

Программный комитет 2-ой Международной конференции “Нанотехнологии” выражает свою глубокую благодарность ректору Грузинского технического университета профессору Арчилу Прангишвили, ректорату в целом, руководствам Факультета информатики и систем управления и Департамента физики – без интереса, проявленного ими, и оказанной действенной помощи было бы невозможно проведение Нано – 2012 и издание настоящего сборника.

Алексей Герасимов

**ორჯაჭვიანი $S = 1/2$ სპინური კიბის მაგნიტური ფაზური
დიაგრამა ჯაჭვების გასწვრივი და ჯაჭვთაშორისი
გაცვლის დიმერული მოდულაციის შემთხვევაში**

ნ. ავალიშვილი, გ. ჯაფარიძე

ილიას სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
nikaavalishvili@gmail.com

შესწავლილია “კიბის” სტრუქტურის მქონე სპინი $S = 1/2$ ორჯაჭვიანი სისტემის მაგნიტური ფაზური დიაგრამა ჯაჭვების გასწვრივი და ჯაჭვთაშორისი განივი გაცვლის დიმერული მოდულაციის შემთხვევაში. განხილულია ჯაჭვების დიმერიზაციის როგორც “სვეტოვანი”, ასევე “ჭადრაკული” შემთხვევა.

ნაჩვენებია, რომ ძლიერი განივი გაცვლისა და მისი თანაზომადი ერთგვაროვანი მაგნიტური ველის შემთხვევაში, ორჯაჭვიანი ამოცანა დაიყვანება მესრის ორმაგი ბიჯის ტოლი პერიოდით მოდულირებული გარე მაგნიტურ ველში მოთავსებული ერთგვაროვანი ჯაჭვის ამოცანაზე.

ეფექტური ერთჯაჭვიანი მოდელის ფაზური დიაგრამა აგებულია კონტინუალურ ზღვარში ბოზონიზაციის მეთოდის გამოყენებით. ნაჩვენებია სამი ღრეჩოვანი და ორი უღრეჩო მაგნიტური ფაზის არსებობა.

ნაჩვენებია, რომ მოწესრიგებულ ღრეჩოვან ფაზებს შეესაბამება დამაგნიტებულობის პლატოები, ნულოვანი ($M = 0$), მაქსიმალური ($M = M_0$) და $M = M_0 / 2$ დამაგნიტებულობის მნიშვნელობებისათვის. გამოთვლილია პლატოების მახასიათებელი პარამეტრების დამოკიდებულება ჯაჭვების დიმერიზაციის ტიპსა და სიდიდეზე.

ნანოტექნოლოგიების სხვა ტექნოლოგიებთან შერწყმის ფანტასტიკური შესაძლებლობები და საშიშროება

ა. ბ. გერასიმოვი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
aleksi.gerasimovi@gmail.com

კაცობრიობის კეთილდღეობის ზრდა ფაქტიურად განისაზღვრება ახალი ტექნოლოგიების შექმნით. ხიდან ნაყოფის ჩამოსაგდებად ქვის მაგიერ ჯოხის გამოყენება უკვე წინ გადადგმული დიდი ტექნოლოგიური ნაბიჯი იყო; შემდეგ ქვის და ძვლებისაგან პრიმიტიული იარაღის დამზადება, ცეცხლისა და წყლის ენერგიის გამოყენება, მცენარეების და ცხოველების მოშინაურება, ღვინისა და რძის ნაწარმის დამზადება, მეტალის დამუშავება, საპნის გამოგონება, კონვეირის შექმნა, ორთქლის, ელექტრო- და ატომური ენერგიის დამოწილადება, სახმელეთო, საჰაერო და კოსმოსური აპარატების შექმნა – ყველაფერი ეს ახალი ტექნოლოგიური პროცესების დამუშავებაა, რამაც განაპირობა კაცობრიობის პროგრესი.

გაბატონებული აზრის თანახმად, მეოცე საუკუნის ყველაზე დიდ ტექნოლოგიურ მიღწევად ითვლება ნახევარგამტარული ხელსაწყოების შექმნა, რომელთა გამოყენებამ მოიცვა ადამიანის მოღვაწეობის ყველა სფერო, როგორც ამბობენ, სამზარეულოდან კოსმოსამდე, და განსაზღვრა ამ საუკუნის სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესი. დღეისათვის მიღწეულია შთამბეჭდავი შედეგები. მაგრამ, სამწუხაროდ, უნდა აღინიშნოს, რომ ტექნოსფეროში დამუშავებული ყველა ტექნოლოგია არაეკონომიურად ხარჯავს მასალას და ენერგიას, ისე რომ ადამიანის ძალისხმევით უდიდესი ნაწილი იხარჯება ნარჩენების შექმნასა და გარემოს დაბინძურებაზე. ამ ტექნოლოგიების გაფართოვებას და ტრადიციული გზით განვითარებას მოყვება ენერგეტიკული და რესურსული კრიზისი, რადგან წიაღისეული სიმდიდრე დაახლოებით 50 წლის შემდეგ ამოიწურება, ხოლო მზის ენერგიის გამოყენება ჯერჯერობით, მთელი გამოყენებული ენერგიის მხოლოდ 1 %-ს შეადგენს.

ამის შესახებ პირველი განგაშის ზარი შემოჰკრა რომის კლუბმა, რომელმაც ჯერ კიდევ 70-იან წლებში გამოაქვეყნა დასკვნა, რომ თუ არსებული ტექნოლოგიური მიდგომებით და ტემპებით განვითარდება მრეწველობა, მსოფლიოში რესურსული კრიზისი გარდაუვალი იქნება [1]. ამ კრიზისის მოახლოება დააჩქარა ახალი სამრეწველო გიგანტების – ჩინეთის და ინდოეთის გამოჩენამ მსოფლიო სამრეწველო სარბიელზე, მითუმეტეს თუ გავითვალისწინებთ, რომ დასავლეთის (ევროპა, ამერიკა) კომპანიები ნერგავდნენ “უკვე გუშინდელ ტექნოლოგიებს” ამ ქვეყნებში. გამოთვლილია, რომ როცა ამ ორი გიგანტიდან ერთ-ერთში ენერგიის მოხმარების დონე ერთ მოსახლეზე მიაღწევს შეერთებული შტატების 1960 წლის დონეს, ენერგეტიკული კოლაფსი გარდაუვალი იქნება!

ასევე აღსანიშნავია, რომ ტექნოსფეროს განვითარება, რომელიც იქცა ჩვენი ცივილიზაციის მამოძრავებელ ძალად, მიმდინარეობდა ლოზუნგით “რაც შეძლება მეტი

გამოვგლიჯოთ ბუნებას და სრულად დავიმორჩილოთ იგი”, რამაც ჩვენი ცივილიზაციის ქმედება წინააღმდეგობაში მოიყვანა ბუნებასთან, სადაც სრული ჰარმონია სუფევს. ადამიანის სამრეწველო საქმიანობის გაფართოება საგრძნობ ეკოლოგიურ ჭრილობებს აყენებს ბუნებას. ამის დასამტკიცებლად საკმარისია გავიხსენოთ სულ ახლანდელი ბრიტიშ პეტროლიუმის ავარია ზღვაში და იაპონური ატომური სადგურების ტრაგედია. სპეციალისტების გამოთვლებით, ადამიანის ტექნოლოგიური საქმიანობის შედეგად ყოველწლიურად პლანეტაზე იკარგება 5 – 6 მილიარდი ტონა ცოცხალი ნივთიერება. ბოლო 50 წლის განმავლობაში კაცობრიობის მიერ $2.26 \cdot 10^{13}$ კგ ჟანგბადი იქნა დახარჯული, მაშინ როცა მანამდე მთელი თავისი არსებობის განმავლობაში მხოლოდ $2.24 \cdot 10^{13}$ კგ.

ჯერ კიდევ მე-20 საუკუნის დასაწყისში ცნობილი ბუნებისმეტყველი მეცნიერი ვ. ი. ვერნადსკი ამტკიცებდა, რომ ადამიანის გონება, ხორცშესხმული მის საქმიანობაში, გახდა მძლავრი გეოლოგიური ძალა, რომელიც დიდ გავლენას ახდენს ბიოსფეროზე, და რომ “კაცობრიობის წინაშე იხსნება უზარმაზარი პერსპექტივა, თუ იგი ამას გაიგებს, და არ გამოიყენებს თავის გონებას და შრომას თვითგასანადგურებლად” [2]. სამწუხაროდ, კაცობრიობა ისე განვითარდა, რომ ტექნოსფერო ანტაგონისტურ მიმართებაში აღმოჩნდა ბუნებასთან. მე-20 საუკუნის მეორე ნახევრიდან დაწყებული კი კაცობრიობის ცივილიზაცია იმდენად შეიცვალა, რომ გადაიქცა ამ ცივილიზაციის დაღუპვის რეალურ ფაქტორად.

ზემოთქმულიდან აშკარაა, რომ ამ ცივილიზაციის გადასარჩენად საჭიროა შეიცვალოს მეცნიერების და ტექნოლოგიების პარადიგმები. ბუნების დაპყრობის იდეიდან აუცილებელია გადასვლა ახალ პარადიგმებზე, რომელიც უზრუნველყოფს ბუნებასთან სრულ ჰარმონიას [3]. ამ მხრივ მნიშვნელოვანი როლი შეიძლება შეასრულოს ნანოტექნოლოგიებმა, რადგან, როგორც კარგად მოგეხსენებათ, მისი ერთერთი მთავარი ღირსება ისაა, რომ მას შეუძლია ატომურ დონეზე ნივთიერებების და საგნების კონსტრუირება, რაც, უდავოდ, რესურსების დიდ ეკონომიას განაპირობებს. მაგრამ ბუნებასთან ჰარმონიის მისაღწევად ეს საკმარისი არ არის. ჰარმონიის მისაღწევად ახალმა ტექნოლოგიებმა უნდა უზრუნველყონ ისეთი ტექნოსფეროს შექმნა, რომელიც მაქსიმალურად დაემსგავსება ბუნებრივ პროცესებს, ე.ი. იქნება მაქსიმალურად ეკონომიური, ეფექტური და არ ავნებს ეკოლოგიას. ასეთი ტექნოსფეროს შესაქმნელად საჭიროა ნანოტექნოლოგიების შერწყმა სხვა ტექნოლოგიებთან და, პირველ რიგში, ინფორმაციულ ტექნოლოგიებთან.

მოვიყვან, ბევრი შესაძლებელიდან, მხოლოდ ერთ მაგალითს. საგნების და ახალი მასალების მისაღებად უნდა გადაიჭრას ნანოინდუსტრიის მთავარი პრობლემა – მართვადი მექანიკური სინთეზი, ე.ი. მოლეკულების შედგენა ატომების ერთმანეთთან მექანიკური მიახლოებით მანამ, სანამ მათ შორის არ დაიწყება ქიმიური კავშირის შექმნა. მექანოსინთეზის უზრუნველსაყოფად საჭიროა ნანომანიპულატორი, რომელიც შეძლებს ცალკეული ატომების ან მოლეკულების ჩაჭერას და მათ მანიპულირებას დაახლოებით 100 ნმ-ის რადიუსში. ეს მანიპულატორი უნდა იმართებოდეს მასთან დამონტაჟებული ნანოკომპიუტერით. ასეთ მოწყობილობას ასამბლერს (ამწყობს) უწოდებენ. მისი სათანადო დაპროგრამების შემდეგ მას შეუძლია შექმნას თავის მაგვარი ასამბლერი ადამიანის ჩაურევლად. ასეთ “თვითაწყობას” რეპლიკაციას უწოდებენ. რეპლიკაციის საშუალებით ასამბლერების მასობრივი წარმოება არ მოითხოვს ადამიანისაგან არავითარ დანახარჯებს,

გარდა ნედლეულის და ენერგიის მიწოდებისა. ასეთ ასამბლერებს შეეძლებათ ააწყოთ ნებისმიერი მასალა, თუ იარსებებს ამ მასალის ატომების განლაგების სამგანზომილებიანი მოდელი. ასეთი მოდელის მიღება შესაძლებელი იქნება დესემბლერების (დამშლელების) გამოყენებით. დესემბლერი იქნება მექანიზმი, რომელიც ატომ-ატომებად დაშლის საკვლევ ნივთიერებას და საგნებს, და ამავე დროს თავის მეხსიერებაში დააფიქსირებს მოცილებული ატომის სივრცულ კოორდინატებს [4]. ასე რომ, ინფორმაციული ტექნოლოგიების გარეშე, ასამბლერების და დესემბლერების შექმნა და ფუნქციონირება წარმოუდგენელია. ამ მაგალითიდანაც კი აშკარაა, რომ ნანო- და ინფორმაციული ტექნოლოგიები აუცილებლად უნდა იყვნენ შერწყმული. ეს ორი, ერთად შერწყმული, ტექნოლოგია იქნება მომავალი ტექნოსფეროს აუცილებელი შემადგენელი ნაწილი.

ბუნებასთან დასაახლოებად მომავალი ტექნოლოგიები უნდა იმეორებდნენ ან კოპირებას ახდენდნენ იმ პროცესებისა, რომლებიც ბუნებაში არსებობენ. ამისთვის კი საჭირო იქნება სრულიად ახალი ტიპის მოწყობილობების შექმნა, რომლებიც უნდა შეიცავდნენ ორგანულ მასალებს და ბიოლოგიურ ელემენტებს, რადგან მართო არაორგანული მასალებისაგან დამზადებული მოწყობილობები და ხელსაწყოები ვერ უზრუნველყოფენ ბუნებრივი პროცესების შექმნას. ამიტომ საჭიროა ნანო- და ინფორმაციული ტექნოლოგიების შერწყმა ბიოტექნოლოგიებთან (მოლეკულური ბიოლოგია, გენური ინჟინერია, ბიოინჟინერია და სხვ.). მოვიყვან ამ შერწყმის აუცილებლობის დამამტკიცებელ ორ მაგალითს.

ნანობიოკომპიუტერი, რომელიც აღჭურვილია ბიოსენსორებით, შექმნილი იქნება ნანოტექნოლოგიით და დაპროგრამებული – ინფორმაციული ტექნოლოგიით, იქნება იმდენად მცირე ზომის, რომ თავისუფლად იმოძრავეს ადამიანის სისხლძარღვებში. ფაქტიურად შეიქმნება ნანობიოკომპიუტერი – ექიმები, რომლებიც მუდმივად იქნებიან ადამიანის ორგანიზმში და უმკურნალებენ ორგანიზმის ყოველგვარ დაზიანებებს, ან არ დაუშვებენ მათ წარმოქმნას. თეორიულად ეს უზრუნველყოფს ადამიანის უკვდავებას, რადგან შესაძლებელი იქნება ორგანიზმის ყველა გაცვეთილი ნაწილის აღდგენა [5]. უნდა შევნიშნოთ, რომ ეს ნანობიოკომპიუტერი უბრალოდ ძაღვზე შემცირებული დღეისათვის არსებული მყარსხეულოვან ელექტრონიკის ელემენტურ ბაზაზე აგებული კომპიუტერი კი არ იქნება, არამედ სრულიად ახალ ელემენტურ ბაზაზე შექმნილი ნანობიოკომპიუტერი.

ცნობილია, რომ ადამიანის ორგანიზმი ენერგიას იღებს უმთავრესად საკვების საშუალებით, რომელიც ბუნებაში მიმდინარე ფოტოსინთეზის პროცესის ნაწარმია. დღეისათვის მეცნიერები სერიოზულად წინასწარმეტყველებენ, რომ შესაძლებელი იქნება ადამიანის ორგანიზმს პირდაპირ გადაეცეს ენერგია საკვების მიღების გარეშე. ამ დებულებამ დიდი გაცემა არ უნდა გამოიწვიოს, თუ გავიხსენებთ იმ ფაქტს, რომ დღეისათვის მსოფლიოში არსებობს ათასამდე ადამიანი “მზისჭამია”, როგორც მათ ეძახიან, რომლებიც საზრდოობენ მხოლოდ მზის ენერგიით და არ იღებენ არავითარ საკვებს [4]. სრულიად ახალ ელემენტურ ბაზის შესაქმნელად აუცილებელია ორგანული და ცოცხალი ბიოლოგიური ელემენტების გამოყენება არაორგანულ მასალებთან ერთად. ამისათვის კი უნდა დამუშავდეს ორგანულის და არაორგანულთან შეზრდის ტექნოლოგია ჰიბრიდული ხელსაწყოების შესაქმნელად, რომლებიც თავისი მოქმედებით, ეფექტურობით და ეკონომიურობით მაქსიმალურად დაუახლოვდებიან ბუნებრივ პროცესებს. ამ

ჰიბრიდულმა ხელსაწყოებმა უნდა იმოქმედონ ადამიანის სასარგებლოდ, ე.ი. უნდა იყვნენ სათანადოდ დაპროგრამებული.

მაგრამ, ბუნებრივი პროცესები უამრავ ფაქტორზეა დამოკიდებული და ჩვეულებრივი პროგრამებით მათი მართვა სრულყოფილად ვერ მოხდება. ამიტომ უპრიანია, რომ ახალ ჰიბრიდულ ხელსაწყოებზე შექმნილ ხელსაწყოებს ჰქონდეს ხელოვნური ინტელექტი, რათა მათ მიიღონ საჭირო გადაწყვეტილება სიტუაციის ცვლილების მიხედვით. ამისათვის კი საჭიროა აზროვნების მექანიზმების შესწავლა, რასაც თანამედროვე მეთოდებით ახორციელებს კოგნიტიური მეცნიერება. ეს დარგი ძალზე მნიშვნელოვანია საერთოდ ყველა მეცნიერული კვლევისათვის, რადგან ადამიანის მიერ მოვლენათა შემეცნება და მისი დაახლოება ჭეშმარიტებასთან (თუ ჭეშმარიტების ქვეშ ვიგულისხმებთ მოვლენის აღწერის ზუსტ შესაბამისობას აღსაწერ მოვლენასთან) დაკავშირებულია ადამიანის აზროვნების თავისებურებასთან [6].

ჯერ კიდევ ნილს ბორი ამბობდა: “იმისთვის რომ ადეკვატურად შევიცნოთ რაიმე მოვლენა, უნდა ვიცოდეთ შეცნობისათვის გამოყენებული აზროვნების მექანიზმი” [7]. ჰაიზენბერგის მიხედვით, შეუძლებელია ილაპარაკო ბუნებაზე და ამავე დროს არ ილაპარაკო შენ თავზე: “ის, რასთანაც ჩვენ საქმე გვაქვს დაკვირვებისას, არ არის საკუთრივ ბუნება, არამედ არის ბუნება, რომელიც მისაწვდომია კითხვების დასმის ჩვენი მეთოდისათვის” [8]. ამრიგად, კოგნიტიური მეცნიერების შედეგები ადამიანს საშუალებას მისცემს ახალი ჰიბრიდული ხელსაწყოები აღჭურვოს ხელოვნური ინტელექტით.

ტექნოლოგიების ასეთ შერწყმას მ.ვ. კოვალჩუკი უწოდებს მეცნიერებათა და ტექნოლოგიების კონვერგენციას (გაერთიანება, ურთიერთშეღწევა) და პირველი ასოების მიხედვით ჰქმნის აბრევიატურას ნბიკს, სადაც ს ნიშნავს სოციალურ და ჰუმანიტარულ მეცნიერებებს, რომლებიც ადამიანის ქცევას განაპირობებს [9]. მისი აზრით, ნბიკს-ის საშუალებით შეიძლება ჩვენი ცივილიზაციის გადარჩენა, მაგრამ აქ გათვალისწინებული არ არის ადამიანის სულიერების ფაქტორი.

აუცილებელია გავიხსენოთ კაცობრიობის, კაენიდან დაწყებული, მწარე გამოცდილება, რომ ადამიანი იარაღს, რომელიც განკუთვნილია მისი ცხოვრების მატერიალური პირობების გასაუმჯობესებლად, იყენებს მოყვასის გასანადგურებლად. საყოველთაოდ ცნობილია, რომ როგორც ყველა მედალს აქვს მეორე მხარე, ასევე ყველა ახალ მეცნიერულ, თუ ტექნოლოგიურ მიღწევას აქვს თავისი უარყოფითი მხარეები, რომლებიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას ადამიანის საზიანოდ. გავიხსენოთ მომწამლავი გაზების გამოყენება პირველ მსოფლიო ომში ან მეორე მსოფლიო ომში ამერიკელების მიერ ატომური ბომბის გამოყენება მშვიდობიანი მოსახლეობის წინააღმდეგ ხიროსიმასა და ნაგასაკიში. დღეისათვის კი, როცა ნანოტექნოლოგიები ჯერ-ჯერობით მხოლოდ ფეხს იდგამს, ჯერ აშშ-მა და შემდეგ რუსეთმა შექმნეს და გამოსცადეს ვაკუუმური ბომბი, რომელიც შეიქმნა ნანოტექნოლოგიების გამოყენებით. ამერიკელების მიერ შექმნილმა ბომბმა თავისი დამანგრეველი სიმძლავრით ატომურ ბომბსაც აჯობა, ამიტომ ამერიკელებმა მას სიყვარულით “დედა ბომბი” დაარქვეს. რამდენიმე თვის დაგვიანებით რუსების მიერ გამოცდილმა ბომბმა ამერიკელებისას აჯობა და რუსებმა მას “მამა ბომბი” უწოდეს. ჩვენი აზრით, ამაზე დიდი სარკაზმის მაგალითის მოძებნა ძალზე ძნელია, მოწყობილობას, რომელიც ადამიანის გასანადგურებლად არის შექმნილი, ყველაზე ძვირფასი სახელები – დედა და მამა უწოდო.

აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ თუ ატომური ბომბის გამოყენების გადაწყვეტილებას აქვს დიდი დამამუხრუჭებელი ფაქტორი – დაბომბილი ტერიტორია გამარჯვებულისთვისაც დაკარგულია, ხოლო რადიაციით დაჭუჭყიანებული ტერიტორიიდან რადიაციული მტვერი ქარით ან წყლის დინებით შეიძლება მოხვდეს დამბომბველის ტერიტორიაზეც და არანაკლები ზიანი მიაყენოს ყველაფერ ცოცხალს – ვაკუუმური ბომბი ამ მხრივ სუფთაა: იგი მხოლოდ ცოცხალ ძალას ანადგურებს და იწვევს დიდ ნგრევას ისე, რომ დამბომბველს არაფერი არ ემუქრება, და ამიტომ ამ შემთხვევაში მუხრუჭი არ არსებობს. ამით ვაკუუმური ბომბის საშიშროება კაცობრიობისათვის გაცილებით მეტია, ვიდრე ატომური ბომბისა [4].

ასევე ზემოთ ნახსენები ნანორობოტი-ექიმები, სამწუხაროდ, შეიძლება გამოყენებულ იქნან ადამიანის ზომბირებისათვის, როცა იგი შეასრულებს გარედან მიღებულ სხვის ყველა ბრძანებას [4].

ზემოთ თქმულიდან ცხადია, რომ მეცნიერების და ტექნოლოგიების ფანტასტიკურ მიღწევებს შეიძლება მოყვეს ასევე ფანტასტიკური საშიშროება კაცობრიობის განადგურებისა. რა გზა არსებობს ამ ფატალური შედეგის თავიდან ასაცილებლად? მხოლოდ ერთი – კაცობრიობის სულიერი ამაღლება! როგორც ამას გვასწავლის უწმინდესი და უნეტარესი სრულიად საქართველოს კათალიკოს-პატრიარქი, ილია II: “დღეს კაცობრიობა იმდენად მოცულია მიწიერი და მატერიალური პრობლემებით, რომ სულიერი და ზნეობრივი საკითხები თითქმის აღარ ახსოვს. სულიერებას მოკლებული ადამიანი უფრო და უფრო ინთქმება ცოდვის, სიძულვილისა და სასოწარკვეთილების უფსკრულში” [10].

დაწყებული მე-17 საუკუნიდან, როცა ფიზიკაში შემოდის კვლევების ექსპერუმენტული მეთოდები და იწყება ფიზიკის მათემატიზაცია, რადგან ფიზიკოსებმა შეძლეს ბუნების მოვლენებზე წარმოდგენების ისე გამარტივება, რომ შესაძლებელი ყოფილიყო მათი აღწერა მათემატიკის გამოყენებით, დაჩქარდა მეცნიერების განვითარების ტემპი. ხოლო მე-20 საუკუნეში, ნახევარგამტარული ხელსაწყოების შექმნის შედეგად, აჩქარება მნიშვნელოვნად გაიზარდა. ამან გამოიწვია ტექნიკური პროგრესის უფრო სწრაფი ზრდა, ვიდრე მისი მიღწევების სულიერი გააზრება. “სიცოცხლის მოსპობის საშიშროება მეცნიერების, ტექნიკის სწრაფი ზრდით არის გამოწვეული. ეს მცდარი აზრია ... უბედურება იმაშია, რომ კაცობრიობა ამ მიღწევებს მოუმზადებელი შეხვდა” [11]. ადამიანთა დიდმა უმრავლესობამ დაკარგა სულიერი ორიენტირი – ღვთის მოძღვრება. მათ ირწმუნეს, რომ მეცნიერების და ტექნოლოგიების მიღწევები, რომელთა საშუალებით მოიპოვება მატერიალური კეთილდღეობა, არის ყველაზე მთავარი. “მეცნიერებაში და ტექნიკაში საოცარმა აღმოჩენებმა მისი (ადამიანის) გონება უსაზღვრო სიამაყით აღავსო, მან უარყო ყოველივე, რასაც თავისი აზროვნებით ვერ მისწვდა” [12]. ამ ხალხმა დაივიწყა, რომ მთავარი მოყვასის სიყვარულია და არა მასთან ბრძოლა მატერიალური მონაპოვარისათვის, რომლის დროს ის იყენებს თავის მეცნიერულ და ტექნოლოგიურ მიღწევებს. აქედან გამომდინარე, თანამედროვე ცივილიზაციის გადასარჩენად საკმარისი არ არის პრინციპულად ახალი ტექნოსფეროს ნბიკს-ის შექმნა, ჩვენი აზრით, ნბიკს-თან ერთად აუცილებელია კაცობრიობის სულიერების ამაღლება, რომ მოისპოს ურთიერთსიძულვილი, ბრძოლა მატერიალური მონაპოვარისათვის და კაცობრიობამ თავისი მიღწევები მხოლოდ საკუთარი კეთილდღეობისთვის გამოიყენოს. ადამიანს უნდა

ახსოვდეს, რომ უფალმა აზროვნება და თავისუფალი ნება მარტო იმისთვის კი არ უბოძა, რომ მის მსგავსებას მიაღწიოს, არამედ გამოსაცდელადაც. ამიტომ, ჩვენ მიგვაჩნია, რომ აუცილებელია ნბიკს-ის დაემატოს კაცობრიობის სულიერი ამაღლება, ე.ი. ჩვენი ცივილიზაციის გადარჩენისათვის საჭირო ქმედებას ჰქონდეს აბრივიატურა ნბიკსკსა!

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ნბიკსკსა-ს განხორციელება მასში შემავალი ცალკეული ტექნოლოგიების სპეციალისტების ერთობლივი მუშაობით ვერ მოხერხდება, რადგან ძნელი იქნება მათი ერთი იდეოლოგიისადმი დაქვემდებარება. ამიტომ საჭირო იქნება საგანგებოდ მომზადებული კადრები, რომლებიც ნბიკსკსა-ში შემავალ ტექნოლოგიებში იქნებიან ერთნაირად გათვინცობიერებულნი [9].

მითითებები

1. Д. Форрестер. *Мировая динамика*. 2003, Москва: ООО Изд. АСТ – СПб: Terra Fantastica.
2. В. И. Вернадский. *Размышления натуралиста. Научная мысль как планетное явление*. 1972, Москва: Наука.
3. Club of Rome Programme on “A New Path for World Development”: <http://www.clubofrome.org>
4. ა. გერსიმოვი. *ნანოტექნოლოგიის საწყისები*. 2009, თბილისი.
5. Б. Хасслахер, М. Тилден. Живые машины. *Природа*, 1995, 4.
6. *Современный философский словарь*. 1998, Москва: Изд. Панпринт.
7. N. Bohr. *Atomic Physics and Human Knowledge*. 1958, New York: John Wiley & Sons.
8. W. Heisenberg. *Physics and Beyond*. 1971, New York; Harper & Row.
9. М. В. Ковальчук. Конвергенция наук и технологий – прорыв в будущее. *Российские нанотехнологии*, 6, 1-2, 20.
10. სრულიად საქართველოს კათალიკოს-პატრიარქი ილია II. 2004 წლის სააღდგომო ეპისტოლე. *ეპისტოლენი*, წიგნი 2, 2009, თბილისი, 291.
11. სრულიად საქართველოს კათალიკოს-პატრიარქი ილია II. 1984 წლის საშობაო ეპისტოლე. *ეპისტოლენი*, წიგნი 1, 2009, თბილისი, 119.
12. სრულიად საქართველოს კათალიკოს-პატრიარქი ილია II. 1999 წლის საშობაო ეპისტოლე. *ეპისტოლენი*, წიგნი 2, 2009, თბილისი, 149.

გააქტივებული ალუმინისაგან ნანოფაზური ალუმინის (III) ოქსიდის ფხვნილის მიღება

თ. კუჭუხიძე¹, თ. არჩუაძე¹, ვ. გაბუნია¹, ნ. ჯალაბაძე², რ. ჭეღია¹

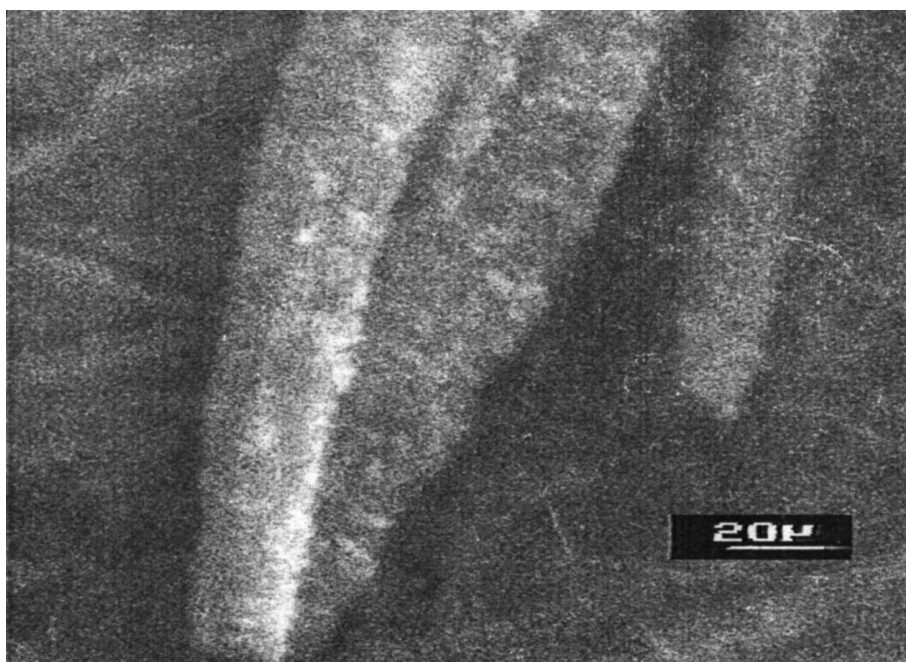
¹ ი. ვეკუას სოხუმის ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
sipt@sipt.org

² საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
სტრუქტურული კვლევების რესპუბლიკური ცენტრი
თბილისი, საქართველო
jalabadze@gtu.ge, jalabadze@gmail.com

შესწავლილია ვერცხლისწყლით გააქტივებული ალუმინისაგან მისი ოქსოჰიდროქსიდების ნანოფაზური ფხვნილების მიღების შესაძლებლობა დაბალ ტემპერატურაზე (20 – 90 °C). დადგენილია, რომ ვერცხლისწყლის (I, II) ნაერთების (ქლორიდები, ნიტრატები, სულფატები) განზავებული ხსნარებით ალუმინის ფირფიტების დამუშავების შემდეგ მის ზედაპირზე იზრდება $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ -ის ბოჭკოები. მათი ზრდის სიჩქარე დამოკიდებულია ვერცხლისწყლის ნაერთის ბუნებაზე: ყველაზე მაღალი აქტივობა გამოამჟღავნეს $HgCl_2$ -ის ფუძეზე მიღებულმა სისტემებმა. რენტგენოფაზური ანალიზის და მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპიული მეთოდებით დადგენილია, რომ $Al_2O_3 \cdot n H_2O$ -ის ბოჭკოები შედგება ნაწილაკებისაგან, რომელთა დიამეტრი 10 – 30 ნმ-ს აღწევს. თერმული ანალიზის მეთოდით (TG – DTG – DSC) შესწავლილია ფხვნილების ფაზური გადასვლის პროცესები (20 – 1200 °C).

ალუმინის ოქსიდი ფართოდ გამოიყენება მეტალური ალუმინის, კერამიკების, ცეცხლგამძლე, აბრაზიული მასალების წარმოებაში, ქიმიურ მრეწველობაში კატალიზატორებად, მათ სარჩულებად და ადსორბენტებად. მისი მონოკრისტალები გამოყენებულია ლაზერულ ტექნიკაში, ოპტიკაში და საიუველირო საქმიანობაში. სხვადასხვა მოდიფიკაციის ალუმინისოქსიდი (η -, γ -, δ -, θ - და α -ფორმა) მიიღება ალუმინის ტრიჰიდროქსიდების და ოქსიჰიდროქსიდების (გიბსიტი, ბაიერტი, ბემიტი, დიასპორი და სხვ.) გახურებით 180 – 1200 °C-მდე [1 – 3]. Al_2O_3 ძირითადად მიიღება ბოქსიტების, ნეფელინების, ალუნიტების და სხვ. გადამუშავებით: წარმოების მოცულობა წელიწადში რამდენიმე ათეულ მილიონ ტონას აღწევს.

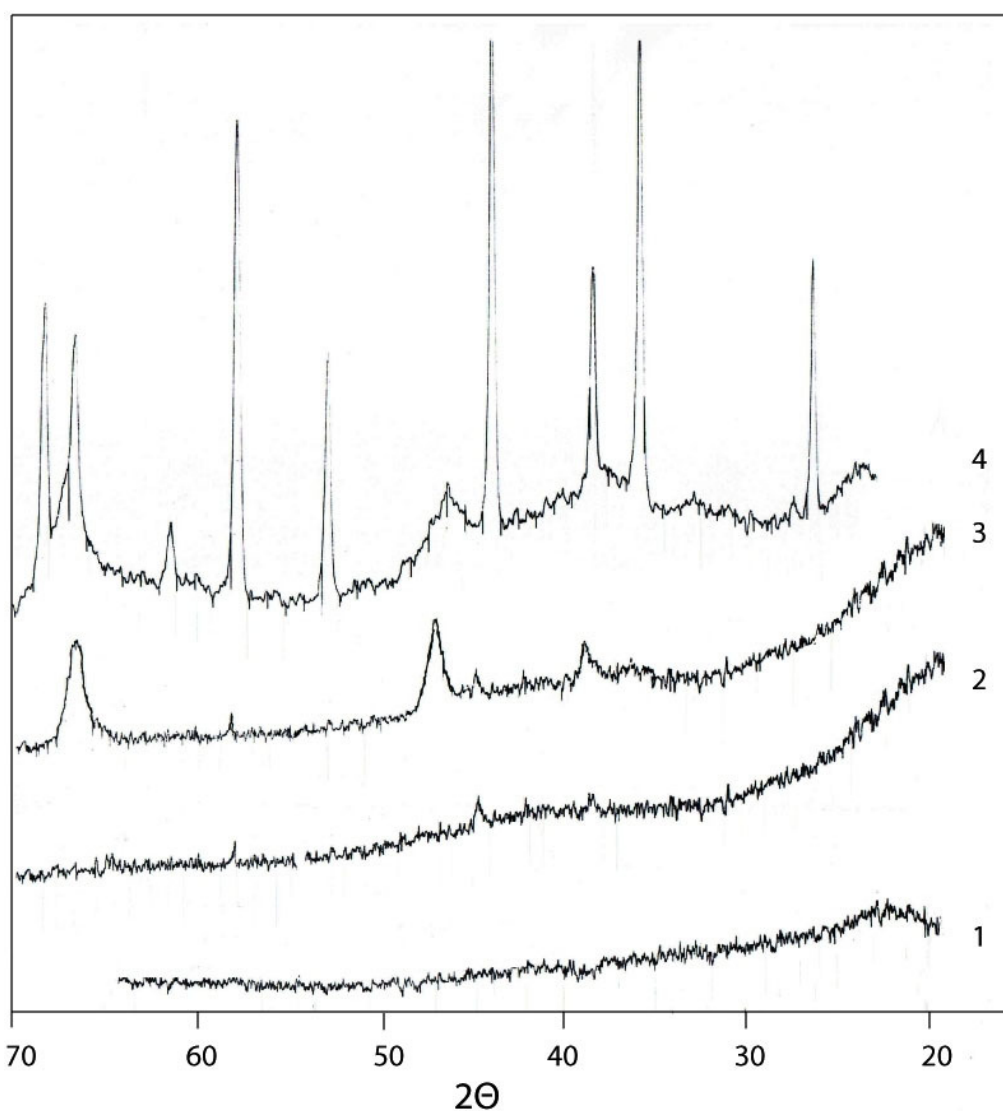
ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ნანოკრისტალური ალუმინის ოქსიდის ფხვნილების მიღებას და მათგან სპეციალური დანიშნულების ნაკეთობების დამზადებას. ცნობილია ულტრადისპერსული Al_2O_3 -ის მიღების მრავალი მეთოდი, მათ შორის ზოლ-გელ-პროცესი, დალექვის, ქიმიური დამლის, პლაზმოქიმიური, ელექტროქიმიური, მიკროემულსიური, ჰიდროთერმული, აეროზოლური, კოროზიული, პოლიმერ-პრეკურსორული და სხვ. [4 – 12].



ნახაზი 1. მეტალური ალუმინის ფირფიტაზე წარმოქმნილი $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -ის ბოჭკოების მიკროფოტოგრაფია.

წინამდებარე ნაშრომში ნანოფაზური ალუმინის ოქსიდის ფხვნილის მისაღებად გამოყენებულ იქნა ვერცხლისწყლით გააქტივებული ალუმინის ფირფიტების კოროზიის მეთოდი. ცნობილია, რომ ამაღამირებული მეტალთა ზედაპირები ჰაერზე ადვილად იჟანგებიან შესაბამისი ოქსიდების ან ოქსოჰიდროქსიდების წარმოქმნით. ვერცხლისწყლით გააქტივებული მეტალები ხშირად გამოიყენება ორგანულ სინთეზებში. შესწავლილია ალუმინისაგან ნანოფაზური ოქსიდის ფხვნილების მიღების შესაძლებლობა დაბალ ტემპერატურაზე ($20 - 90^\circ\text{C}$). დადგენილია, რომ ვერცხლისწყლის (I, II) ნაერთების (ქლორიდები, ნიტრატები, სულფატები) განზავებული ხსნარებით ალუმინის ფირფიტების დამუშავების შემდეგ მის ზედაპირზე იზრდება $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ -ის ბოჭკოები. მათი წარმოქმნის სიჩქარე დამოკიდებულია ვერცხლისწყლის ნაერთის ბუნებაზე: ყველაზე მაღალი აქტივობა გამოამჟღავნეს HgCl_2 -ის ფუძეზე მიღებულმა სისტემებმა. $7 - 22$ მკმ დიამეტრის ბოჭკოს ზრდის სიჩქარე $0.1 - 0.5$ მმ / წთ-ს აღწევს (ნახ. 1). $5 - 20$ მმ სიმაღლის ბოჭკოები იზრდება ფირფიტის პერპენდიკულარულად და იმეორებს გააქტივებული ალუმინის ზედაპირის ფორმას. ბოჭკოს კონის ზრდის პროცესი დაიშორებოდა ოპტიკური მიკროსკოპით. თერმული ანალიზის მეთოდით (TG – DTG – DSC) შესწავლილია ფხვნილების ფაზური გადასვლის პროცესები ($20 - 1200^\circ\text{C}$).

როგორც ნახ. 2-დან ჩანს, ოთახის ტემპერატურაზე გააქტივებული ალუმინისაგან მიიღება ამორფული ფხვნილი, რომელიც მცირე რაოდენობით შეიცავს მეტალური ალუმინს (< 2 მას. %) (1). ამ ფხვნილებისაგან კრისტალური ფაზების წარმოქმნა იწყება 500°C -დან (2, 3). მათი შემდგომი გახურებით (1100°C -მდე) მიიღება $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის ბოჭკოები (4).



ნახაზი 2. ნანოფაზური ალუმინის ოქსიდის დიფრაქტოგრამები; 1 – 25°C; 2 – 500°C; 3 – 800°C; 4 – 1100°C.

რენტგენოდიფრაქციული მეთოდით დადგენილია, რომ Al_2O_3 -ის ბოჭკოები შედგება 10 – 30 ნმ-ის ზომის ნაწილაკებისაგან. ფხვნილების მიკროსტრუქტურა შესწავლილია ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპით Nanolab – 7. ნიმუშების ფაზური ანალიზი ჩატარდა რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე $\text{DPOH} - 3\text{M}$. თერმული ანალიზი ჩატარებულია ხელსაწყოზე Setsys Evolution (Setaram Tag 24).

მითითებები

1. V. Saraswati, G. V. N. Rao, G. V. Rama Rao. Structural evolution in alumina gel. *J. Mater. Sci.*, 1987, 22, 7, 2529-2535.
2. S. J. Wilson. The dehydration of boehmite, $\gamma\text{-AlOOH}$, to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.*, 1979, 30, 2, 247-252.

3. A. Jawaorek, A. T. Sobczyk. Electrospraying route to nanotechnology: An overview. *J. Electrostatic*, 2008, 60, 197-203.
4. H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo, C. Tan. Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods. *Nanotechnology*, 2005, 16, 6, 714-721.
5. Y. Xia, Y. Yang, P. Sun, Y. Wu, B. Mayers, A. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. One-dimensional nanostructures: Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.*, 2003, 15, 5, 353-357.
6. G. L. Teoh, K. Y. Liew, W. A. K. Mahmood. Synthesis and characterization of sol – gel alumina nanofibers. *J. Sol – Gel Sci. Technol.*, 2007, 44, 3, 177-180.
7. M. G. Ma, J. F. Zhu. A facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies. *Mater. Lett.*, 2009, 63, 881-885.
8. J. Wang, Y. Wang, M. Qiao, S. Xie, K. Fan. A novel sol – gel synthetic route to alumina nanofibers via aluminum nitrate and hexamethylenetetramine. *Mater. Lett.*, 2007, 61, 28, 5074-5079.
9. Q. Yang, Y. Deng, W. Hu. Synthesis of alumina nanofibers by a mercury-mediated method. *Cer. Int.*, 2009, 35, 1, 531-537.
10. E. Elaloui, A. C. Pierre, G. M. Pajonk. Influence of the sol – gel processing method on the structure and the porous texture of nondoped aluminas. *J. Catal.*, 1997, 166, 2, 340-345.
11. J. Chandradass, D. S. Bae, M. Balasubramanian. Synthesis and characterization of sol – gel alumina fiber by seeding α -alumina through extended ball milling. *Mater. Manuf. Proc.*, 2008, 23, 8, 786-790.
12. G. Zhihong, N. Guilin, L. Yuan, C. Yu. Heat-induced transformation between nanospheres and nanofibers of boehmite. *Proc. 1st IEEE – NEMS*, 2006, Art. No 4135091, 886-889.

წყალბადური ბმების როლი ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის წარმოქმნაში

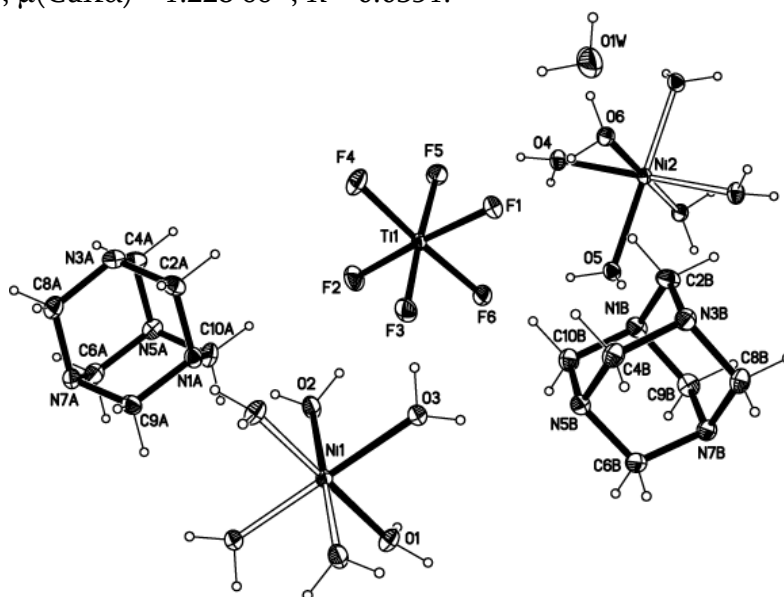
ე. მიმინოშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
mimino@gtu.ge

ნანოკრისტალური ტიტანის კარბიდის მისაღებად ჩატარებული კვლევებით [1] დადგენილია, რომ რეაგენტში Ti – O ბმის აპრიორი არსებობა ხელის შეშლელი პირობაა დაბალტემპერატურებზე თერმული დამუშავებით ტიტანის კარბიდის მისაღებად. ამ მოსაზრებიდან გამომდინარე თერმოქიმიური სინთეზისთვის (ნ. ვ. ჯალაბაძე და რ. ვ. ჭედაია) გამოყენებულ იქნა $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ და უროტროპინისაგან ($\text{Ur} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) მიღებული კაზმი.

ჩატარებული პირდაპირი და თერმოქიმიური სინთეზით დადგინდა, რომ $(\text{NH}_4)_2[\text{TiF}_6]$ -სა და უროტროპინისაგან მიღებული კაზმი ტიტანის კარბიდს არ იძლევა, ხოლო კაზმზე ნიკელის ან კობალტის ქლორიდის დამატებისას TiC წარმოიქმნება. რა განაპირობებს მიღებულ კაზმზე კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის დამატებით TiC-ის წარმოქმნას და როგორ შეიძლება მივიღოთ TiC კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის გამოყენების გარეშე? ამ საკითხების გასარკვევად საჭიროდ ჩავთვალეთ შეგვესწავლა და შეგვედარებინა სისტემის შემადგენელი კომპონენტების და მიღებული ნაერთის აღნაგობა [2].

მიღებული ნაერთი მიეკუთვნება ტრიკლინურ სინგონიას, სივრცითი ჯგუფი $P-1$, ელემენტარული უჯრედის პარამეტრებია: $a = 8.7220(5)$, $b = 9.1004(5)$, $c = 17.533(1)$ Å; $\alpha = 75.074(1)$, $\beta = 88.530(1)$, $\gamma = 62.558(1)$ °; $V = 1186.35(12)$ Å³; $T = 153(2)$ კ, $Z = 2$; $D_{\text{gam.}} = 1.756$ გ / სმ³, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 1.228$ მმ⁻¹, $R = 0.0351$.



ნახაზი 1. ატომების განაწილების სქემა და ნუმერაცია სტრუქტურულ ერთეულში.

$\text{NiTiF}_6(\text{Ur})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ნაერთი მიეკუთვნება იონურ კუნძულისებური ტიპის სტრუქტურებს, სადაც, როგორც კათიონი (აქვაკომპლექსი), ასევე ანიონი – კომპლექსურია. სტრუქტურულ ერთეულში შედიან ორიცენტრა-სიმეტრიული $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ კათიონი (ნიკელის იონები კერძო მდებარეობაშია), $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ანიონი, Ur და H_2O მოლეკულები. ნაერთის სტრუქტურული ფორმულაა $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6][\text{TiF}_6](\text{Ur})_2\text{H}_2\text{O}$ (ნახ. 1).

სტრუქტურაში შემჩნეული $\text{OH} \dots \text{N}$, $\text{OH} \dots \text{F}$, $\text{OH} \dots \text{O}$ ტიპის, როგორც შიდამოლეკულური, ასევე მოლეკულათაშორისო, სამგანზომილებიანი განაწილების წყალბადური ბმები. წყალბადური ბმების არსებობის დამადასტურებელი ხაზოვანი და კუთხური პარამეტრები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. წყალბადური ბმის შესაბამისი პარამეტრები.

D – H ... A	$d(\text{D} - \text{H}) / \text{\AA}$	$d(\text{H} \dots \text{A}) / \text{\AA}$	$d(\text{D} \dots \text{A}) / \text{\AA}$	კუთხე (DHA) / °
O(1) – H(11) ... N(5A) ¹	0.836(16)	1.93(1)	2.762(1)	174.0(17)
O(1) – H(12) ... F(4) ²	0.836(16)	1.90(1)	2.723(1)	170.0(14)
O(2) – H(21) ... F(3)	0.836(16)	1.850(6)	2.675(1)	168.7(18)
O(2) – H(22) ... N(1A)	0.836(16)	1.91(1)	2.738(1)	174.0(18)
O(3) – H(31) ... N(5B)	0.836(16)	2.22(1)	3.020(1)	161.9(15)
O(3) – H(32) ... N(3A) ³	0.836(16)	2.03(2)	2.850(1)	168.0(14)
O(4) – H(41) ... N(3B) ⁴	0.836(16)	2.02(1)	2.859(1)	175.8(15)
O(4) – H(42) ... F(5)	0.836(16)	1.91(1)	2.728(1)	164.4(17)
O(5) – H(51) ... N(1B)	0.836(16)	1.92(1)	2.749(1)	172.8(16)
O(5) – H(52) ... F(6)	0.836(16)	1.80(1)	2.628(1)	176.4(17)
O(6) – H(61) ... N(7B) ⁵	0.836(16)	1.96(2)	2.778(1)	165.7(14)
O(6) – H(62) ... F(1)	0.836(16)	1.79(1)	2.618(1)	172.0(18)
O(1W) – H(1W) ... N(7A) ³	0.836(17)	2.05(1)	2.861(2)	164(2)
O(1W) – H(2W) ... O(5) ⁶	0.836(17)	2.14(2)	2.974(2)	176(2)

¹ – $x, -y+2, -z$, ² $x+1, y, z$, ³ $-x, -y+1, -z$, ⁴ $x-1, y+1, z$, ⁵ $x-1, y, z$, ⁶ $x, y-1, z$.

როგორც ცხრილიდან ვხედავთ, ნაერთში არსებული წყლის ყველა მოლეკულა მონაწილეობს წყალბადური ბმების წარმოქმნაში, როგორც უროტროპინის მოლეკულებთან, ასევე – ფტორიონებთან. წყალბადური ბმების ინტენსიურობა იწვევს სტრუქტურული ელემენტების გეომეტრიული ფორმების გარკვეული დოზით დეფორმაციას, მაგალითად, $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ანიონში Ti – F ბმებიდან უგრძესი შეესაბამება Ti – F(1)-ს, რომელიც ყველაზე ძლიერი წყალბადური ბმითაა დაკავშირებული O(6)-კოორდინირებული წყლის ჟანგბადის ატომთან: O(6) – H(62) ... F(1), H(62) ... F(1) 1.79(1) Å, O(6) ... F(1) 2.618(1) Å, O(6)H(62)F(1) 172.0(18°). უმოკლესი კი შეესაბამება Ti – F(2)-ს, რომელიც საერთოდ არ ღებულობს მონაწილეობას წყალბადური ბმის წარმოქმნაში.

გარკვეული დოზით დეფორმაცია შეიმჩნევა უროტროპინის მოლეკულაშიც. ლიტერატურულ მონაცემებთან შედარებით C – N ბმის სიგრძეები განსხვავებულია: 1.462 Å – Ur თავისუფალ მოლეკულაში [3]; 1.4469(17) – 1.5149(14) Å – UrCl ნაერთის Ur

კათიონში [4]; 1.4719(17) – 1.4797(16) Å და 1.4684(17) – 1.4814(17) Å – $[M(OH_2)_6]Cl_2(Ur)_2 \cdot 4H_2O$ ($M(II) = Ni, Co$) [5, 6] და განსახილველი ნაერთის Ur მოლეკულებში (შესაბამისად), რაც განპირობებული უნდა იყოს წყალბადური ბმების განაწილების განსხვავებული სქემით და ინტენსიურობით. ეს უკანასკნელი ასახულია $Ur^0 \rightarrow Ur^+(UrCl) \rightarrow Ur^0([Ni(OH_2)_6][TiF_6](Ur)_2 \cdot H_2O)$ რიგში სიმეტრიის დაქვეითებაშიც.

სტრუქტურული ანალიზით მიღებული შედეგები საშუალებას გვაძლევს გამოვთქვათ მოსაზრება ტიტანის კარბიდის წარმოქმნის შესაძლო მექანიზმის ზოგიერთ საკითხზე: $(NH_4)_2[TiF_6]$ -ისა და უროტროპინისაგან მიღებულ კაზმში $[TiF_6]^{2-}$ ანიონსა და უროტროპინს შორის არ ხდება წყალბადური ბმების წარმოქმნა და ამიტომ თერმოქიმიური სინთეზის დაწყებამდე მიმდინარეობს უროტროპინის აქროლება, რის გამოც TiC -ის წარმოქმნა ვეღარ ხდება. საწყის კაზმზე კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის დამატებით, უროტროპინი ინტენსიური წყალბადური ბმებით ჩაიჭირება კობალტის ან ნიკელის აქვაკომპლექსებით, რაც ზრდის მისი აქროლების ტემპერატურას და იქმნება პირობები თერმოქიმიური სინთეზით TiC -ის ჩამოყალიბებისათვის. კობალტის ან ნიკელის ქლორიდის დამატების გარეშე TiC -ის მიღება, ალბათ, შესაძლებელია $(NH_4)_2[TiF_6]$ ნაერთში $(NH_4)^+$ იონის უროტროპინის კათიონით ჩანაცვლებით ან ისეთი ორგანული ლიგანდის გამოყენებით, რომელსაც ექნება მასთან წყალბადური ბმების წარმოქმნის უნარი.

მითითებები

1. N. V. Jalabadze, E. B. Miminoshvili, T. N. Sakvarelidze, R. V. Chedia, A. G. Mikeladze. On the fabrication of nanocrystalline titanium carbide using $TiCl_3$. *Georg. Eng. News*, 2003, 1, 73-75.
2. Э. Б. Миминошвили, Т. Н. Сакварелидзе, К. Э. Миминошвили. Структура моногидрата бис (гексаметилентетрамин) гексафторотитаната (IV) гексааеваникеля (II); $[Ni(OH_2)_6][TiF_6](Ur)_2 \cdot H_2O$. *Журн. струк. хим.*, 2012, 53, 5, С. 1026-1030.
3. M. Terpstra, B. M. Craven, R. F. Stewart. Hexamethylenetetramine at 298 K. *Acta Crystallogr. A*, 1993, 49, 685-692.
4. Э. Б. Миминошвили, Т. О. Вардосанидзе, К. Э. Миминошвили. Структура монохлоридагексаметилентетрамина. *Georg. Eng. News*, 2007, 3, 116-117.
5. Э. Б. Миминошвили, Т. О. Вардосанидзе, Л. А. Беридзе, К. Э. Миминошвили. Структура тетрагидрата бис (гексаметилентетрамин) хлоридагексааква кобальта (II). *Georg. Eng. News*, 2007, 4, 61- 63.
6. Э. Б. Миминошвили, Т. О. Вардосанидзе, Д. А. Эдиберидзе, Л. А. Беридзе. Структура тетрагидрата бис (гексаметилентетрамин) хлоридагекса акваникеля (II). *Georg. Eng. News*, 2008, 2, 120-122.

ელექტროჰიდრავლიკური ეფექტის გამოყენება სამედიცინო დანიშნულების მაღალდისპერსიული მაგნიტური ნანოსითხის მისაღებად

ვ. მიქელაშვილი, ჯ. მარხულია, შ. კეკუტია, რ. თათარაშვილი

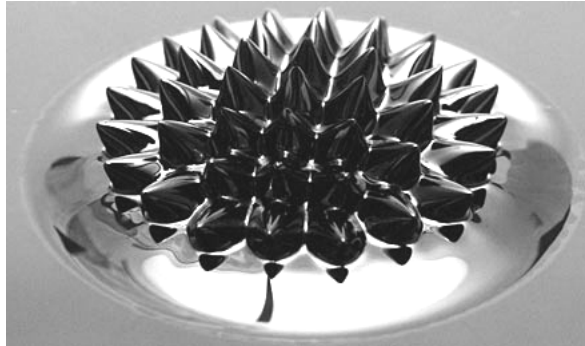
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
ვ. ჭავჭავანიძის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
vmikelashvili@gmail.com

სამედიცინო გამოყენების მაგნიტური სითხის მიღებისას, რომელიც წარმოადგენს კოლოიდურ დისპერსიას ნაწილაკთა მოცულობითი პროცენტული წილით 25 %, აუცილებელია გადაჭრილ იქნას რამდენიმე ამოცანა: ჯერ ერთი, აუცილებელია მივიღოთ მცირე (8 – 15 ნმ-ის) ზომის მაგნეტიკის ნაწილაკები და აუცილებელია დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა დაფარვა სტაბილიზატორის მოლეკულური ფენით, რომელიც ხელს უნდა უშლიდეს ნაწილაკების ურთიერთშეწებებას და ასევე უნდა უზრუნველყოფდეს სითხე-გადამტანში დისპერსირებული ერთდომენიანი მაგნიტური ნაწილაკების მდგრადი კოლოიდური სისტემის წარმოქმნას. დღეს არსებული დისპერგირების მეთოდები, როგორებიცაა ულტრაბგერითი დამუშავება და ცენტრიფუგირება ნაწილობრივ უზრუნველყოფენ დისპერგირების საშუალო ხარისხს, რაც გამოიხატება სითხეში მიწებებული ნაწილაკების განცალკევებაში, მაგრამ ზოგიერთი ნაწილაკის უკვე ჩამოყალიბებული დიდი ზომის (რაც 20 – 80 ნმ ზომის რიგისაა) შემცირება რთული პროცესია და საჭიროა მაღალი ენერგია მათი კავშირის დასაშლელად. შემოთავაზებულია ქიმიური მეთოდით მიღებული Fe_3O_4 ნანონაწილაკების შემცველი ნანოსითხის ელექტროჰიდრავლიკური მეთოდით დამუშავების უპირატესობა უკეთესი დისპერგირების და ჰომოგენური ზომების მისაღებად ცენტრიფუგირების და ულტრაბგერითი დამუშავების მეთოდებთან მიმართებაში. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს დახურულ ან ღია ჭირჭელში მოთავსებულ სითხეში განვახორციელოთ განმუხტვა სპეციალური იმპულსის მქონე ელექტრული მუხტით, რის შედეგადაც განმუხტვის ზონის ირგვლივ წარმოიქმნება ზემაღალი ჰიდრავლიკური წნევა, რომელიც ასრულებს სასარგებლო მექანიკურ სამუშაოს, ჩვენ შემთხვევაში, მექანიკურ დაქუცმაცებას. რეზონანსული პროცესები და მძლავრი ინფრა- და ულტრაბგერითი რხევები დამატებით ადისპერგირებს და შლის დიდ მასალებს, არღვევს იმ ნაწილაკების სორბციულ და ქიმიურ კავშირებს, რომელიც შედის მედიუმის შემადგენლობაში.

შესავალი

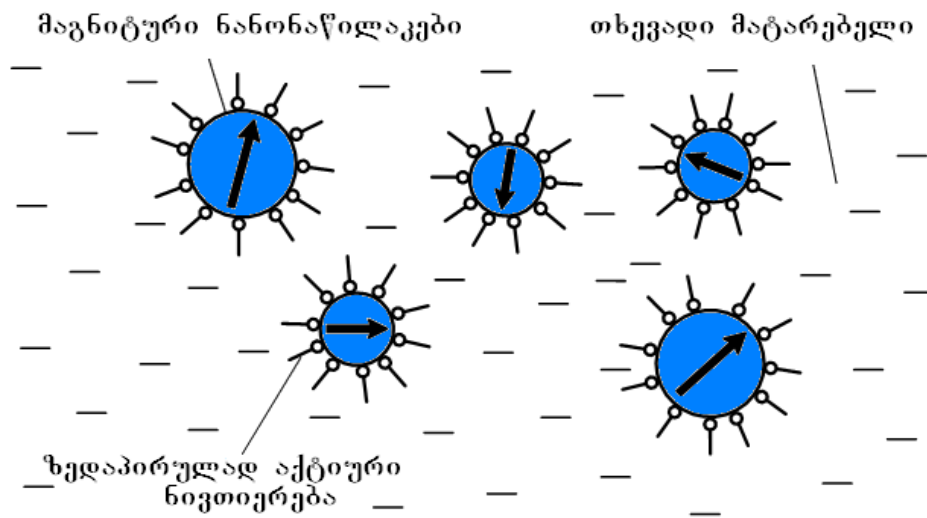
ნანოტექნოლოგიის განვითარება მეცნიერებს, ინჟინრებსა და ექიმებს საშუალებას აძლევს სამეცნიერო კვლევები აწარმოონ უჯრედულ და მოლეკულურ დონეზე, მნიშვნელოვან წარმატებებს მიაღწიონ ჯანდაცვასა და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებებში. ნანომასშტაბური ობიექტები განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს, რადგან ბიოლოგიურ და

ფიზიკურ გარემოში მრავალი უჩვეულო მექანიზმები ოპერირებს 0.1 – 100 ნმ-ის მასშტაბებში. ნანოზომურ მდგომარეობაში გადასვლისას ხდება ნივთიერების მთელი რიგი ფუნდამენტური თვისებების ცვლილება. ასეთი სისტემები მათში გავრცელებადი ელექტრონების, ფონონების ან ექსიტონების დე-ბროილის ტალღის სიგრძეების თანაზომადია. ამ მასშტაბებში მასალები ამჟღავნებენ განსაკუთრებულ ფიზიკურ და ქიმიურ თვისებებს, რაც დაკავშირებულია ე.წ “კვანტური ზომის ეფექტების” გამოვლენასთან [1, 2].



ნახაზი 1. მაგნიტური ნანოსითხე მაგნიტის ზემოქმედების ქვეშ.

ბოლო ათწლეულში ნანოკომპოზიტურმა მასალებმა მიიპყრო საყოველთაო ყურადღება და დღესაც ინარჩუნებს აქტუალობას. ნანონაწილაკები, რომლებსაც გააჩნიათ მაგნიტური თვისებები, დიდ ინტერესს იწვევს მეცნიერების სხვადასხვა დარგში, რაც გამოწვეულია საკუთრივ მათი და მათ საფუძველზე აგებული კონსტრუქციების გარე მაგნიტური ველის მოდებით დისტანციური მართვის შესაძლებლობით. მაგნიტური ნანონაწილაკების შემცველი მაგნიტური სითხეები (ნახ. 1) წარმოადგენს მაგნიტური მასალების (ფერომაგნიტების – მაგნეტიტი, ფერიტები) კოლოიდურ დისპერსიებს, ნაწილაკთა ზომით 5-დან რამდენიმე ათეულ ნანომეტრამდე, რომლებიც სტაბილიზირებულია პოლარულ (წყალი, სპირტი) და არაპოლარულ (ნახშირწყალბადები, სილიკონები) გარემოში ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების (სურფაქტანტების) ან პოლიმერების მეშვეობით (ნახ. 2). ისინი ინარჩუნებენ მდგრადობას ორი-ხუთი წლის განმავლობაში და ამასთან გააჩნიათ კარგი დენადობა და მკვეთრად გამოხატული მაგნიტური თვისებები, ამიტომ მათი რეოლოგიური, სითხური და ოპტიკური მახასიათებლების მართვა შესაძლებელია გარე მაგნიტური ველით. მაგნიტური სითხეების ეს თვისებებურება, რომელიც ცნობილ ბუნებრივი მასალებისთვის არ არის დამახასიათებელი, იძლევა ძალზე დიდ შესაძლებლობებს ისეთი ტექნიკური მოწყობილობების შესაქმნელად, როგორებიცაა ინფორმაციის მახსოვრობის სისტემები, ახალი ტიპის მუდმივი მაგნიტები, მაგნიტური სენსორით კონტროლირებადი მექანიკური ვენტილები, თბოამრიდები, საპოხი მასალა, წყლის ნავთობპროდუქტების ნარჩენებისაგან გამწმენდი საშუალებები. ისინი მედიცინაში გამოიყენება, როგორც ბიოსენსორები, კონტრასტული აგენტები რენტგენოსკოპიაში, სიმსივნეთა მართვადი ლოკალური ჰიპერთერმიის საშუალებები, მედიკამენტოზური საშუალებების მიზნობრივი მიმწოდებლები, გენოთერაპიული აგენტები და ა.შ. [3 – 5].



ნახაზი 2. მაგნიტური სითხეების აგებულების პრინციპული სქემა. მაგნიტური ნაწილაკები დაფარულია სურფეტანტანტით. ნახაზი შეესაბამება ნაწილაკების დამაგნიტებულობის ერთდომენიან მდგომარეობას (აღნიშნულია ისრებით).

მაგნიტურ სითხეებში სტაბილურობა განპირობებულია კოლოიდურ ნაწილაკებს შორის მიზიდულობის ენერგიის (მაგნიტური ურთიერთქმედება პლუს ვან დერ ვალსის ურთიერთქმედება) ნაწილაკთა სითხურ ენერგიასთან (ბროუნისეული განზიდვა) ტოლობით, რომელიც აკომპენსირებს გრავიტაციას (დალექვის სიჩქარე მეტი არ უნდა იყოს ბროუნის მოძრაობის სიჩქარეზე), ამიტომ ნანონაწილაკები (რომელთა მოცულობითი პროცენტული წილი გადამტან სითხეში უკეთეს შემთხვევაში 25 %-ია) ხსნარში შეწონილ მდგომარეობაშია [6]. მაგნიტურ ნაწილაკებს შორის დიპოლ-დიპოლური მიზიდულობის კომპენსაციისთვის მათ ფარავენ მასტაბილიზირებელი ფენით, კერძოდ, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებით (ზან) [7]. ნაწილაკების ეფექტური სტაბილიზაციის პირობაა მაგნიტური ფაზის, სტაბილიზატორისა და დისპერსიული არის თავსებადობა, ამასთან საუკეთესო სტაბილიზატორები ის ნივთიერებებია, რომლებიც კარგად იხსნებიან დისპერსიულ არეში.

სამედიცინო გამოყენების მაგნიტური სითხის მიღებისას აუცილებელია გადაჭრილ იქნას რამდენიმე ამოცანა: ჯერ ერთი, საჭიროა მივიღოთ მაგნიტური მცირე ზომის (10 – 30 ნმ-ის) ნაწილაკები და აუცილებელია დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა დაფარვა სტაბილიზატორის მოლეკულური ფენით, რომელიც ხელს უნდა უშლიდეს ნაწილაკების ურთიერთშეწებებას და ამასთან ის ასევე უნდა უზრუნველყოფდეს სითხე-გადამტანში დისპერსირებული ერთდომენიანი მაგნიტური ნაწილაკების მდგრადი კოლოიდური სისტემის წარმოქმნას.

მაგნიტური მასალების ნანონაწილაკების მიღების თანამედროვე მეთოდები შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად – მეთოდები, რომელიც დაფუძნებულია კომპაქტური მასალებიდან ნანონაწილაკების მიღებაზე (მაგნიტური ნანონაწილაკების დაფქვა, დაქუცმაცება, ლაზერული აბლიაცია) და მის საპირისპირო მეთოდები, რომელიც ეფუძნება ატომებისაგან, იონებისაგან ან მოლეკულებისაგან ნანონაწილაკების აწყობას [8, 9].

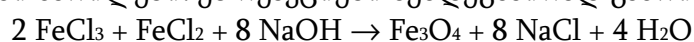
სინთეზი

სინთეზის პრაქტიკული მეთოდება უნდა იყოს შედარებით მარტივი, არამვირადღირებული და გააჩნდეს კვლავაღწარმოების შესაძლებლობა. “ქვემოდან” აწყობის კონცეფციას გააჩნია უფრო მეტი შესაძლებლობები და უპირატესობები ნანონაწილაკების ზომის, ფორმის, შემადგენლობის, სტრუქტურის, თვითორგანიზაციის პროცესების და ფიზიკური თვისებების კონტროლის თვალსაზრისით. ასეთი მიდგომის ხორცშესხმის მოსახერხებელ ინსტრუმენტს წარმოადგენს ნანონაწილაკების სინთეზის ქიმიური მეთოდები [10].

ნანონაწილაკების უნიკალურ თვისებებს შორის განსაკუთრებით საინტერესოა მათი მაგნიტური თვისებები, რაც დღესდღეობით ფართო შესწავლის საგანს წარმოადგენს. ნაჩვენებია, რომ დამაგნიტებულობა (ერთეული ატომის მიხედვით) და მაგნიტური ანიზოტროპია (ნანომაშტაბური ან ნანოზომის) ნაწილაკებისათვის სიდიდით გაცილებით დიდია, ვიდრე მასიური ნიმუშისათვის. აღარაფერს ვამბობთ კიურის ტემპერატურაზე, რომელიც ასეულობით გრადუსს შეადგენს [5, 10]. ნანონაწილაკების მაგნიტური თვისებები განისაზღვრება მრავალი ფაქტორით, რომელთა შორის უნდა გამოიყოს ქიმიური შემადგენლობა, კრისტალური მესრის ტიპი და მისი დეფექტურობის ხარისხი, ნაწილაკების ფორმა და ზომები, მორფოლოგია (სტრუქტურულად არაერთგვაროვანი ნაწილაკებისთვის), ნაწილაკთა ურთიერთქმედება გარე მაგნიტურ და მეზობელ ნაწილაკებს შორის. ნაწილაკთა ზომების, ფორმის, შემადგენლობისა და აგებულობის ცვლილებით შესაძლებელია გარკვეულ საზღვრებში ვმართოთ ნანონაწილაკების შემცველი მასალის მაგნიტური თვისებები. თუმცა ყველა ამ ფაქტორების კონტროლირება დაახლოებით ერთნაირი ზომისა და ქიმიური შემადგენლობის ნანონაწილაკთა სინთეზისას ყოველთვის არ მიიღწევა, ამიტომაც ერთნაირი ტიპის ნანომასალათა თვისებები შესაძლოა ძლიერ განსხვავდებოდეს ერთმანეთისაგან.

მაგნიტური სითხეებისათვის სტაბილურობასთან ერთად მნიშვნელოვანია ცოცხალი ორგანიზმის უჯრედებთან ბიოთავსებადობა (ე.ი. არ უნდა იწვევდნენ იმუნური სისტემის რეაქციას და არ უნდა იყვნენ ტოქსიკური) და აგრეთვე ბიორღვევადობა. მიუხედავად იმისა, რომ ლითონის ნანონაწილაკებთან შედარებით ოქსიდური ნაწილაკები ხასიათდება სუსტი მაგნიტური თვისებებით, ბიომედიცინაში რკინის ოქსიდების ნანონაწილაკების ფართო გამოიყენება განპირობებულია მათი დაბალი ტოქსიკურობით და მაგნიტური მახასიათებლების სტაბილურობით. მაგნეტიტი (Fe_3O_4), სხვა ლითონისა და მისი შენაერთებისაგან განსხვავებით, ადამიანის ორგანიზმისთვის უსაფრთხოა და სინთეზის სიადვილესთან ერთად გამოირჩევა მაღალი თბოგამტარობითაც.

ქიმიური სინთეზის ძირითადი პრინციპი მდგომარეობს ქიმიური რეაქციის ინიციატიაში და ნუკლეაციის პროცესის შემდგომ კონტროლში. ნანოსითხის სინთეზისათვის გამოვიყენებთ ორ- და სამვალენტიანი რკინის მარილებს. მარილები იხსნება გამხსნელში და ილექება ტუტე გარემოში. რეაქციის შედეგად ვიღებთ ორ ფაზას – მაგნეტიტი და ნარჩენი მარილები. ეს რეაქციები შემდეგნაირად გამოისახება:



და

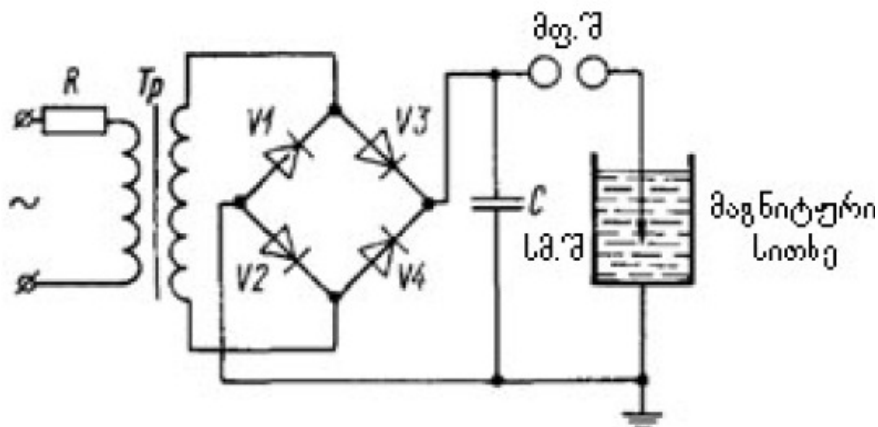


ორვალენტური და სამვალენტური რკინის მარილების (როგორც ქლორიდული, ისე სულფატური) წყალხსნარიდან დალექვა ხორციელდება ჭარბი ტუტის წყალხსნარის დამატებით. მიღებული ნალექიდან ჭარბი ტუტის მოცილება სასურველ რეაქციამდე ხდება დიდი რაოდენობის დისტილირებული წყლის გამოყენებით. მიღებული ხსნარი იფილტრება მეორე კოლბაში ფილტრის ქაღალდის მეშვეობით მექანიკური მინარევების მოცილების მიზნით.

მაგნიტური ნანოსითხის სინთეზისას დიდი მნიშვნელობა ექცევა ნანონაწილაკების ზომებს. ზომები უნდა იყოს ჰომოგენური, მათ უნდა გააჩნდეთ მცირე გადახრა საშუალო ზომიდან. დღეს არსებული დისპერგირების მეთოდები, როგორებიცაა ულტრაბგერითი დამუშავება და ცენტრიფუგირება ნაწილობრივ უზრუნველყოფს დისპერგირების მისაღებ ხარისხს. მაღალი ხარისხის მისაღებად ჩვენ მიგმართავთ ელექტროჰიდრავლიკურ ეფექტს.

ელექტროჰიდრავლიკური დამუშავება

მაღალდისპერსიული მაგნიტური სითხეების მისაღებად ჩვენ უპირატესობას ვანიჭებთ სითხეების ელექტროჰიდრავლიკურ მეთოდით დამუშავებას, რომელიც პირველად გამოიყენეს ჯერ კიდევ 1933 წელს, შემდგომ წლებში მუშაობა გაგრძელდა მაღალეფექტური ჰიდრავლიკური დარტყმის მისაღებად, რასაც მოჰყვა პატენტი [11]. გასული საუკუნის 70-იანი წლების ბოლოს და 80-იანის დასაწყისში ვხვდებით იუტკინის მიერ დახვეწილ მეთოდს მაღალი მარგი ქმედების კოეფიციენტით [12]. დღევანდელ პრაქტიკაში ელექტროჰიდრავლიკურ მეთოდს დიდი გამოყენება აქვს მრეწველობის სხვადასხვა დარგში, მათ შორის, სამთო გეოლოგიური სამუშაოებში. ამ მეთოდის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ ღია ან დახურულ ჭურჭელში მოთავსებულ სითხეში სპეციალურად ფორმირებული იმპულსური ელექტრული (ნაპერწყლური ან სხვა სახის) განმუხტვის განხორციელებისას სითხეში განმუხტვის ზონის ირგვლივ წარმოიშობა ზემაღალი ჰიდრავლიკური წნევები, რომლებსაც ძალუძთ შეასრულონ სასარგებლო მექანიკური მუშაობა. აღსანიშნავია, რომ ამ პროცესს თან ახლავს ფიზიკური და ქიმიური მოვლენების მთელი კომპლექსი.



ნახაზი 3. ელექტროჰიდრავლიკური დანადგარის სქემა.

ელექტროჰიდრავლიკური დანადგარის პრინციპული სქემა მოყვანილია ნახ. 3-ზე. სქემა შედგება მძლავრი ტრანსფორმატორის, დიოდური გამმართველისა და კონდენსატორისაგან, აგრეთვე განმუხტვის მაფორმირებელი (მფ.შ) და სამუშაო (სმ.შ) შუალედებისაგან. ხელსაწყო წარმოადგენს სტაციონარულ ლაბორატორიულ დანადგარს, რომელიც შედგება შემდეგი ბლოკებისგან:

1. საოპერაციო ანუ სამართავი ბლოკი. აქ ხდება ხელსაწყოს ჩართვა 220 ვოლტის ძაბვის ქსელში, ძაბვის გადაცემა და რეგულირება ხდება გამმართავ ბლოკში მიღებული მაღალი ძაბვის კონტროლით.
2. გამმართავი ბლოკი, სადაც ხდება პირველი ბლოკიდან მიღებული ძაბვის გაძლიერება ნულიდან ათი ათას ვოლტამდე ($0 - 10$ კვ), ამ ძაბვის გამართვა მუდმივ დენად და მისი გადაცემა კონდენსატორზე ელექტრული იმპულსის მისაღებად.
3. მე-3 ბლოკი წარმოადგენს ორგანული მინისაგან დამზადებულ ცილინდრული ფორმის რეაქტორს, სადაც ხდება ელექტრული იმპულსებით განმუხტვა. განმუხტვა ხდება ცილინდრში ცენტრალურ ღერძზე გამავალი ორ ურთიერთშემხვედრ ელექტროდს შორის. მანძილი ელექტროდებს შორის რეგულირდება და დაახლოებით შეადგენს $1 - 1.5$ მმ-ს.

ელექტროჰიდრავლიკური ეფექტისათვის დამახასიათებელია კონტურის აქტიურ წინაღობაზე ენერგიის გამოყოფის რეჟიმი, რომელიც ახლოსაა კრიტიკულთან, ანუ როცა $1 / C < R^2 / 4 L$, სადაც C კონდენსატორის ტევადობაა, ხოლო R და L – კონტურის აქტიური წინაღობა და აქტიური ინდუქტიურობა, შესაბამისად. აქედან გამომდინარეობს, რომ ძირითად ფაქტორებს, რომლებიც განსაზღვრავენ ელექტროჰიდრავლიკური ეფექტის წარმოქმნას, წარმოადგენენ დენის ელექტრული იმპულსის ამპლიტუდა, ფრონტის დახრილობა, ფორმა და ხანგრძლივობა. დენის იმპულსის ხანგრძლივობა იზომება მიკროწამებში, ამიტომაც დენის იმპულსის მყისიერმა სიმძლავრემ შეიძლება მიაღწიოს ასოეულ ათასობით კილოვატს. დენის იმპულსის ფრონტალური დახრილობა განსაზღვრავს განმუხტვის არხის გაფართოების სისწრაფეს. აუცილებელია კონდენსატორის შემონაფენებზე მოხდეს ენერგიის თანდათანობითი დაგროვება და შემდგომ ერთიანად გამოთავისუფლება. განმუხტვის ელექტროდებზე რამდენიმე კილოვოლტი ძაბვის მოდებისას დენის იმპულსის ამპლიტუდა აღწევს ათობით ათას ამპერს, რაც უზრუნველყოფს სითხეში წნევის მეყსეულ და მნიშვნელოვან ზრდას. ეს იწვევს ზეგბერითი სისწრაფის დარტყმითი ტალღის ფორმირებას და სითხის მოცულობის გადაადგილების სისწრაფე აღწევს ასობით მეტრს წამში. რეზონანსული პროცესები და მძლავრი ინფრა- და ულტრაბგერითი რხევები დამატებით ადისპერგირებს და შლის დიდ მასალებს, არღვევს იმ ნაწილაკების სორბციულ და ქიმიურ კავშირებს, ადგილი აქვს ელექტროჰიდრავლიკურ ეფექტს. აქედან გამომდინარე საჭიროა ელექტროჰიდრავლიკური დამუშავება გამოვიყენოთ ნაწილაკთა სტაბილიზაციამდე. განმუხტვის ელექტრომაგნიტური ველი ასევე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს გარემოს იონურ მახასიათებლებზე და, შესაბამისად, სითხეში მიმდინარე ფიზიკურ და ქიმიურ პროცესებზე [12].

მსოფლიო სამეცნიერო ლიტერატურაში ძალიან იშვიათად ვხვდებით ამ მეთოდის გამოყენებას კონკრეტულად მაგნიტური სითხისათვის. არსებობს შრომები სასმელი წყლის ელექტროჰიდრავლიკურად დამუშავებაზე ბაქტერიების, სხვადასხვა ქიმიური კავშირების

განადგურების კუთხით [13, 14], მაგრამ ეს არ უკავშირდება მაგნიტურ სითხეს. ვლადიმერ ჭავჭავაძის სახელობის კიბერნეტიკის ინსტიტუტის სოხუმის სამედიცინო კიბერნეტიკის ლაბორატორიაში მრავალი წლის მანძილზე პროფ. მ. ახალაიას ხელმძღვანელობით მუშავდებოდა გონიერი მასალების ახალი კლასის – მაგნიტური სითხეების მიღების ტექნოლოგია [15]. სამუშაო წარმოადგენს ამ საქმიანობის ერთგვარ გაგრძელებას და გაუმჯობესებას. ჩვენი ინსტიტუტის ქიმიურ-მექანიკურ ლაბორატორიაში ვახორციელებთ ელექტროჰიდრაულიკური ეფექტის გამოყენებით მაგნიტური სითხეების დამუშავებას მაღალდისპერსიული მაგნიტური ხსნარების მისაღებად (კერძოდ, ელექტროჰიდრაულიკურ მეთოდის გამოყენება ხდება მაგნიტური სითხის მიღების ერთ-ერთ სტადიაზე). ჩვენს მიერ შექმნილი დანადგარის მეშვეობით შესაძლებელი ხდება მაგნიტის მყარი მარცვლების გაფხვიერება სითხეში და შედეგად უფრო მაღალდისპერსიული მაგნიტური სითხის მიღება. გარდა მყარი მარცვლების გაფხვიერებისა, ელექტროჰიდრაულიკურ ეფექტს გააჩნია სხვა თავისებურებები:

1. ელექტრული განმუხტვის პროცესში სხვადასხვა ფიზიკო-ქიმიური მოვლენების ერთდროული მოქმედება; აქ ჩართულია, იონიზაცია, კავიტაციური პროცესები, სინათლის გამოსხივება სპექტრის სხვადასხვა უბნებში.
2. განმუხტვის მყისიერი სიმძლავრე, მაღალი წნევის განვითარება.
აღნიშნული მოვლენები, როგორც დაკვირვებებმა გვიჩვენა, აუმჯობესებს ხსნარების მაღალდისპერსიულობას. მძლავრი ინფრა- და ულტრაიისფერი რხევები, რომელიც თან ახლავს ელექტროჰიდრაულიკურ ეფექტს, დამატებით ახდენს უკვე დაქუცმაცებული მასალების დისპერგირებას, იწვევს მსხვილი ნაწილაკების რეზონანსულ დაშლას ცალკეულ ნაწილაკებად [11, 12].

ჩვენს შემდგომ კვლევის საგანს წარმოადგენს ხელსაწყო (ფუნქციონალური) გაუმჯობესება და მისი სრულყოფა მაღალდისპერსიული ხსნარების მისაღებად სასურველი დისპერსიულობის ხარისხით.

ყველაზე მიმზიდველი, რაც ჩვენს მიერ კვლევებს უკავშირდება ტექნოლოგიური პროგრესის თვალსაზრისით, ესაა კვლევები მომავლის სითხეზე, მაგნიტურ ნანოსითხეზე, რომლის გამოყენების სფეროს დიდი საზღვრები შეიძლება ჰქონდეს, დაწყებული უხეში მექანიკური მოწყობილობის სარკვევლების ფუნქციით და დამთავრებული სისხლის უჯრედების ნანომასშტაბურ აგენტებით სიმსივნის უჯრედის განკურნებისათვის, რაც კაცობრიობის ერთ-ერთი უდიდესი პრობლემაა.

მითითებები

1. P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *J. Phys. D*, 2003, 36, R182–R197.
2. R. C. Ashoori. Electrons in artificial atoms. *Nature*, 1996, 379, 413–419.
3. R. Saidura, K. Y. Leong, H. A. Mohammad. A review on applications and challenges of nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15, 1646–1668.
4. Th. Schlörf, M. Meincke, E. Kossel. Biological Properties of iron oxide nanoparticles for cellular and molecular magnetic resonance imaging. *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, 12, 12–23.

5. T. Kikuchi, R. Kasuya, Sh. Endo, A. Nakamura, T. Takai, N. Metzler–Nolte, J. Balachandran. Preparation of magnetite aqueous dispersion for magnetic fluid hyperthermia. *ICMF'12*, 2010, Sendai.
6. М. В. Авдеев, В. Л. Аксёнов. Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей. *УФН*, 2010, 180, 10.
7. М. В. Авдеев. Структурные особенности магнитных жидкостей. *УФН*, 2007, 177, 10.
8. T. Seto, K. Koga, H. Akinaga, F. Takano, T. Orii, M. Hirasawa. Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.*, 2006, 8, 371-378.
9. Y. He, Y. Sahoo, S. Wang, H. Luo, P. N. Prasad, M. T. Swihart. Laser-driven synthesis and magnetic properties of iron nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.*, 2006, 8, 335-342.
10. Д. А. Баранов, С. П. Губин. Магнитные наночастицы: Достижения и проблемы химического синтеза. *9-я Междунар. науч. конф. "Химия твердого тела: Монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии"*, 2009, Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 427.
11. Л. А. Юткин, Л. И. Гольцова. Способ получения высоких и сверхвысоких давлений, а.с. 105011 (СССР). *БИ*, 1957, 1.
12. Л. А. Юткин. *Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности*. 1986, 253 с.
13. Y. Yang. *Plasma Discharge in Water and Its Application for Industrial Cooling Water Treatment* (Thesis), 2011.
14. K. Hattori, H. Makino, K. Momose, A. Ando, M. Inutake. *Water treatment by pulsed arc electrohydraulic discharges*. 2001, Dep. Elect. Eng., Tohoku Univ.
15. ლ. სანებლიძე, მ. ახალაია, შ. ახოზაძე, გ. მანჯგალაძე. ნატყვიარი და ინფიცირებული ჭრილობებისა და დამწვრობების მკურნალობა მაგნიტური სითხეებით. *სამხედრო ტექნიკა*, 2001, 5.

მეტალოკერამიკა ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის ფუძეზე

ა. მიქელაძე¹, მ. ანთაძე¹, ო. ცაგარეიშვილი¹, ა. გაჩეჩილაძე¹,
დ. გაბუნია¹, ბ. მარგიევი¹, ტ. წულაძე¹, ქ. სარაჯიშვილი², რ. ჭედია²

¹ ფ. თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
archilgachechiladze@gmail.com

² ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

პ. მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
chediageo@yahoo.com

სამუშაოში წარმოდგენილია ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის და შემკვრელი ფაზების ფხვნილების ერთდროული სინთეზის სქემა და მათ ფუძეზე მაღალი დარტყმითი სიბლანტისა და სითბოგამტარებლობის ჰეტერომოდულური მეტალოკერამიკების მიღების ტექნოლოგია. ნანოკრისტალური ბორის კარბიდის მისაღებად გამოყენებული იყო კარბოთერმული მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ორგანულ და არაორგანული პრეკურსორების პიროლიზზე (900 – 1300 °C). ორგანულ პრეკურსორებად გამოყენებოდა ჰიდროქსილის ჯგუფის შემცველი დაბალ- და მაღალმოლეკულური ნაერთები. შემკვრელ ფაზად შერჩეული იყო მყარი ხსნარები სპილენძის ფუძეზე, მათ შორის Cu 67 მას. % – Mn 33 მას. % და სპილენძ-ტიტანის შენადნობი Cu 78 მას. % – Ti 22 მას. %. ერთ პროცესში სინთეზირებული ბორის კარბიდისა და შემკვრელი ფაზის ნანოკრისტალური ფხვნილების კონსოლიდაცია ხორციელდებოდა ნაპერწკლურ-პლაზმური სინთეზის მეთოდით. სინთეზირებული ფხვნილები და მათი კონსოლიდაციით მიღებული ნიმუშები შესწავლილია რენტგენული დიფრაქციისა და მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდებით. სინთეზირებულ ფხვნილებში და კომპაქტირებულ ნიმუშებში რენტგენოგრაფიული კვლევებით გარდამავალი ფაზების არსებობა არ ფიქსირდება. მეტალოგრაფიული კვლევებით დადგენილია, რომ მეტალოკერამიკის კომპონენტები თანაბრად არიან განაწილებული და ხასიათდებიან მაღალი დისპერსულობით (80 – 100 ნმ). B₄C – CuMn-ისა და B₄C – CuTi-ის სისტემების ადგილობრივი მახასიათებლების შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ორივე სისტემაში მატრიცისა და შემაკავშირებელ შენადნობებს შორის დასველების კუთხე $\theta \approx 0$, თუმცა B₄C – CuMn-ის შემთხვევაში სრული დასველება 100 °C-ით ნაკლებ ტემპერატურაზე (1150 °C-ზე) გვაქვს. მიღებული ჰეტერომოდულური მეტალოკერამიკული მასალებისაგან დამზადებული ნაკეთობების გეომეტრიული ზომების სტაბილურობის შეფასების მიზნით შესწავლილია თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ტემპერატურული დამოკიდებულება 20 – 800 °C ინტერვალში. დადგენილია, რომ თერმული გაფართოების კოეფიციენტი ფართო ტემპერატურულ ინტერვალში (300 – 800 °C) განიცდის უმნიშვნელო ცვლილებას, რაც წარმოადგენს წინაპირობას კომპოზიტისგან დამზადებული ნაკეთობების ზომითი მდგრადობის შენარჩუნებისათვის.

YBaCuO ტიპის მაღალტემპერატურული ზეგამტარი კერამიკების დოპირება ალუმინისა და ცირკონიუმის ოქსიდებით

ე. სანაია, გ. დარსაველიძე, თ. კუჭუხიძე, ლ. ციციშვილი, რ. ჭედია

ი. ვეკუას სოხუმის ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
sipt@sipt.org

მაღალტემპერატურული ზეგამტარი კერამიკების (მტკ-ები) კრიტიკული ზეგამტარული მახასიათებლების გაუმჯობესება შესაძლებელია ნანოზომის (30 – 70 ნმ) ინერტული ოქსიდების დოპირებით. ნანოზომის ინერტული ოქსიდური ნაერთები (ZrO_2 , Al_2O_3 , $BaZrO_3$, $BaWO_4$ და სხვ.) წარმოადგენენ მაღალტემპერატურული კერამიკული ზეგამტარების სტაბილურ დოპანტებს და მკვეთრად აუმჯობესებენ მათ თვისებებს. ზეგამტარულ მატრიცაში სტაბილური ფაზების ჩართვა ხორციელდება მზა ფხვნილების შერევით, მათი დაფქვით და შემდგომ მათი დაწნეხვით გარკვეულ ტემპერატურაზე.

ჩვენს მიერ შემუშავებულია ფხვნილოვან ზეგამტარულ მატრიცის ნანოზომის Al_2O_3 -ისა და ZrO_2 -ის ნაწილაკებით დოპირების მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ფხვნილის ფორებში ქიმიური რეაქციების განხორციელებაზე და სამიზნო დოპანტების ფაზების წარმოქმნაზე.

ამ მიზნით სინთეზირებულ იქნა მტკ-ების ფოროვან-ამორფული და კრისტალური ფაზები რამოდენიმე მეთოდით:

- I. შესაბამისი მეტალთა ნიტრატების ურთიერთქმედება ორგანულ ნაერთებთან და გამოყოფილი სითბოს ხარჯზე სამიზნო კერამიკული კომპოზიტის ფხვნილის მიღება.
- II. მეტალთა ალკოქსიდებისა და ორგანულ მჟავათა მარილების ჰიდროლიზი ორგანულ გამხსნელებში და ამორფული ჰიდროქსიდების თერმული დამუშავება ოპტიმალურ ტემპერატურაზე.
- III. მეტალთა მარილებისა და წყალში ხსნადი მაღალმოლეკულური ნაერთებისაგან მიღებული პოლიმერული პრეკურსორების პიროლიზი 600 – 900 °C-ზე.

ამ მეთოდების განხორციელებისას სარეაქციო ნარევეში შეტანილ იქნა Al_2O_3 -ისა და ZrO_2 -ის ფაზების წარმოქმნელი ნივთიერებებიც.

რენტგენოფაზური ანალიზით დადგენილ იქნა, რომ სამიზნო ოქსიდებთან ერთად წარმოიქმნება სხვა ფაზებიც, რის გამოც მტკ-ში იცვლება ატომთაშორის სტექიომეტრიული თანაფარდობა, რაც აუარესებს კომპოზიტის კრიტიკულ ზეგამტარულ მახასიათებლებს.

უფრო ეფექტური აღმოჩნდა მზა მატრიცის ფხვნილების დამუშავება ალუმინისა და ცირკონიუმის სხვადასხვა აქროლადი ნაერთებით. ფხვნილის ფორებში ადსორბირებული Al-ისა და Zr-ის ნაერთების ჰიდროლიზი განხორციელდა ამიაკის ატმოსფეროში. ფორებში წარმოქმნილი მეტალთა ჰიდროქსიდები 500 – 700 °C-ზე გადაიქმნებიან შესაბამის

ოქსიდებად. ამ მეთოდით დოპირებული მტვკ-ების ფხვნილების კონსოლიდაცია განხორციელდა როგორც დაწნევის, ასევე ნაპერწკლურ-პლაზმური სინთეზის მეთოდით.

რენტგენოდიფრაქციული და მასკანირებელი ელექტრული მიკროსკოპიის მეთოდებით დადგენილია, რომ ინერტული ოქსიდური დოპანტების ნაწილაკების ზომები 20 – 60 ნმ-ს აღწევს.

ნიმუშების ზეგამტარული მახასიათებლები განსაზღვრულ იქნა როგორც საქართველოში, ასევე აშშ-ის სან-დიეგოს უნივერსიტეტის ზეგამტარობის ლაბორატორიაში პროფ. მილტონ ტორიკაშვილის ხელმძღვანელობით.

ალოპათიური წამლებისა და ჰომეოპათიური ნანონაწილაკების ფარმაკოლოგიური ეფექტები

მ. ჩიქავა

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
medeachikava@gmail.com

ნანომედიცინა გულისხმობს დაავადებათა პრევენციასა და მკურნალობას “ნანონაწილაკებით”, “ნანოტექნოლოგია” კი – მათი მანიპულირების ტექნოლოგიას ატომურ და მოლეკულურ დონეზე. ცნებისთვის “ნანოტექნოლოგია” ამომწურავი განმარტება არ არსებობს. ამჟამად არსებული მიკროტექნოლოგიის ანალოგიით, “ნანოტექნოლოგია” – ეს არის ზემდგომი სიდიდეების – “ნანო-ერთეულების” პრაქტიკული გამოყენება [1]. ნანონაწილაკებს უწოდებენ 1-დან 10 ნანომეტრამდე ზომის ნაწილაკებს [2].

ამჟამად დადგენილია, რომ ჰომეოპათიური წამლები ნანონაწილაკების დონეზე მოქმედებს [3]. ჰომეოპათიური (3) ასობითი განზავებები C12-მდე და ათობითი განზავებები D24-მდე შეიცავს მატერიალურ ობიექტებს – მოლეკულებს, ატომებს, ელექტრონებს; უფრო მაღალი განზავებები მათ აღარ შეიცავს, თუმცა დადებით გავლენას ახდენს პაციენტის ორგანიზმზე [4].

ინდოეთის ტექნოლოგიის ინსტიტუტის ინჟინერიის დეპარტამენტის მეცნიერების ჩიკრამანის, სურემისა და ბელარის მიერ ჩატარებულ იქნა კვლევა (2010), სადაც ძალიან მაღალ განზავებებში ნანონაწილაკების აღმოსაჩენად შესწავლილ იქნა ოთხი სხვადასხვა მინერალისგან დამზადებული წამლის ნიმუში: თუთია – Zincum met. / zinc; ოქრო – Aurum met. / gold; კალა – Stannum met. / tin; და სპილენძი – Cuprum met. / copper მაღალი პოტენციებით – 30C და 200C განზავებებით. კვლევისთვის გამოყენებულ იქნა ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (TEM) და ქიმიური ანალიზი ინდუქციურად დაწყვილებული პლაზმა-ატომური ემისიური სპექტროსკოპიით (ICP–AES).

კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ ჰომეოპათიურ ნივთიერებათა ულტრამაღალ განზავებებს შენარჩუნებული აქვს იგივე მახასიათებლები, რაც საწყის მასალას [5] და მეცნიერებმა დაასკვნეს, რომ ეს კვლევა იძლევა “კონკრეტულ მტკიცებულებებს”. კერძოდ, განზავების შედეგად მიღებულ ხსნარებში (ყოველ განზავებას შორის დინამიზაციით, ჰომეოპათიური მეთოდის შესაბამისად) საწყისი ნივთიერებები წარმოდგენილია საწყისი მინერალების ნანონაწილაკების სახით [6]. ამასვე ამტკიცებს ფრანგი ვირუსოლოგის ლუკ მონტაგნიერისა და მისი კოლეგების მიერ მიღებული შედეგებიც. მათ მიერ ჩატარებული ცდებით (2010) დადგინდა, რომ თავდაპირველი წამლის ელექტრომაგნიტური სიგნალები რჩება წყალში და აქვს შესანიშნავი ბიოლოგიური ეფექტები. აღსანიშნავია, რომ ლუკ მონტაგნიერმა 2008 წელს მოიპოვა ნობელის პრემია შიდსის ვირუსთან დაკავშირებული კვლევებისთვის და ამჟამად მუშაობს ჩინეთის ერთ-ერთ უნივერსიტეტის – China’s MIT ახალ ინსტიტუტში, რომელიც მის სახელს ატარებს.

მონტაგნიერი საფუძვლიანად მიიჩნევს ფილოსოფიის დოქტორის ბრაიან ჯოზეფონის, ასევე ნობელის პრემიის ლაურეატი მეცნიერის, შეხედულებას, რომ ჰომეოპათიური წამლისთვის დამახასიათებელი ეფექტები დაკავშირებულია არა მოლეკულების არსებობასთან წყალში, არამედ – წყლის სტრუქტურის მოდიფიკაციასთან, რაც “წყლის მეხსიერების” სახელწოდებითაა ცნობილი [7].

ჰომეოპათიური ნანონაწილაკების მოქმედება, ალოპათიური წამლებისგან განსხვავებით, სპეციფიკურია. როგორ ავლენს ნანონაწილაკები სპეციფიკურ მოქმედებას? აკადემიკოსმა ნ. ნ. ანიჩკოვმა ჩაატარა კვლევები, სადაც მიკროსკოპის საშუალებით გამოჩნდა, რომ დიდი დოზით წამალი, მსხვილი დისპერსიების მსგავსად, შეიძლება შთანთქმულ იქნას რეტიკულურ-ენდოთელური სისტემის, კერძოდ, ღვიძლის კუპფერის უჯრედების და ელენთის მიერ ისე, რომ არ გამოიწვიოს სპეციფიკური რეაქცია. გაივლის რა ორგანიზმში განსაზღვრულ ბარიერებს, იგი განიცდის დაქუცმაცებას და ასეთი სახით ხდება ელიმინირება შესაბამისი ორგანოდან, მაგალითად, თირკმლიდან.

ნ. ნ. ანიჩკოვმა მიკროსკოპის საშუალებით ასევე აჩვენა, რომ წვრილი დისპერსიები აღწევს უფრო ღრმად, რეტიკულურ-ენდოთელური სისტემის ცალკეული ელემენტების ყველაზე შორეულ უბნებამდე, და ავლენს თავის სპეციფიკურობას, რაც დიფერენცირებული შედეგებით ვლინდება. ამ შრომიდან გამომდინარე, ივანოვი აღნიშნავს, რომ ნანონაწილაკები ავლენს სპეციფიკურობას ავადმყოფი უჯრედების მიმართ, რომლებიც სენსიბილიზებულია დაავადებით. შესაბამისად, მიკროდოზას შეუძლია შეაღწიოს იქ, სადაც მაკროდოზა ვერ აღწევს. ე. ი. წამალთა მიკროდოზები გადალახავს ორგანიზმის ბარიერებს და მოქმედებს სპეციფიკურად უშუალოდ დაზიანებულ ქსოვილებზე. რაც უფრო ნაკლებია დოზა, მით უფრო მეტად ახდენს ის გამააქტივებელ გავლენას შესაბამის ქსოვილებზე და ხდება განმკურნავი მთელი ორგანიზმისთვის.

ნ. ი. სლუცკინმა და სხვა ავტორებმა ექსპერიმენტული და კლინიკური ფაქტების ანალიზით დაადგინეს, რომ სამკურნალო ეფექტი წამლისმიერი ნივთიერებებისა, რომლებიც ინიშნება მსგავსების პრინციპით, განისაზღვრება ადაპტაციური ტროფიკული რეფლექსებით, რომლებიც აძლიერებს ორგანიზმის ფიზიოლოგიურ – შუამდებარე-უჯრედულ, ჰისტოჰემატოლოგიურ, თირკმლისმიერ, ღვიძლისმიერ და ნაწლავურ – ბარიერებს. ამით ნორმალიზდება ჰომეოსტაზი და იზრდება ბუნებრივი იმუნიტეტი. როგორც ნ. ი. სლუცკინი აღნიშნავს, ჰომეოპათიური წამლის იმუნოფარმაცოთერაპიის მექანიზმი დაფუძნებულია იმუნოლოგიურ ინტერფერენციაზე. ეს არის ორგანიზმის წამლისმიერი იმუნიზაცია. ასე რომ, წამლისმიერი იმუნოფარმაცოთერაპია ემპირიულიდან ხდება მეცნიერულად დასაბუთებული ექსპერიმენტულად. ამით საზღვარი ჰომეოპათიურ და კლასიკურ ფარმაცოთერაპიას შორის იშლება.

ამდენად, ჰომეოპათიური მედიცინა ნანოფარმაცოლოგიაა [8]. რა მოქმედებას ავლენს ჰომეოპათიური ნანონაწილაკები ადამიანის ორგანიზმზე? დადგენილია, რომ ყველა წამალს ახასიათებს ორმაგი მოქმედება. მკვლევარებმა აღმოაჩინეს, რომ მსუბუქი სტიმულები ზრდის უჯრედის ფიზიოლოგიურ აქტივობას, საშუალო – თრგუნავს, ძლიერი – ამუხრუჭებს, ძალიან ძლიერი კი – პარალიზებას იწვევს (კლავს უჯრედებს). ამჟამად ეს საყოველთაოდ აღიარებული ფარმაცოლოგიური პრინციპია და არნდტ-შულცი კანონის სახელითაა ცნობილი. გასული საუკუნის 20-იან წლებში მეცნიერებმა “წამლის ორფაზიანი ეფექტის” ფენომენს ‘“ჰორმეზისი” უწოდეს [9].

ბოლო 30 წლის განმავლობაში ამ ფარმაცოლოგიური კანონის მიმართ ინტერესი სულ უფრო და უფრო მეტად იზრდება. ამაზე მეტყველებს გასული საუკუნის დასაწყისში მედიცინის სხვადასხვა დარგის სპეციალისტთა მიერ ჩატარებული ათობით, ხოლო ბოლო პერიოდში – ასეულობით სამეცნიერო კვლევა.

ჟურნალის Human and Experimental Toxicology სპეციალური გამოშვება (ივლისი, 2010) მიძღვნილია ჰორმონისა და ჰომეოპათიას შორის ინტერფეისისადმი [7].

როგორც ალოპათიაში, ასევე ჰომეოპათიაში ხშირად გამოიყენება კოწახური, ბელადონა და სხვ. განვიხილოთ მათი ფარმაცოლოგიური ეფექტები. როგორც ცნობილია, ატროპინი ალკალოიდია, რომელსაც შეიცავს სხვადასხვა მცენარე, მათ შორის Atropa Belladonna L. (BL) – ბელადონა, Hyosciamus niger L. (HSC) – ლენცოფა, Datura stramonium L. (STR) – ლემა და სხვ. თერაპიული დოზებით ატროპინი ააგზნებს სუნთქვას, დიდმა დოზებმა კი შეიძლება სუნთქვის დამბლა გამოიწვიოს. ეს დაკავშირებულია წამალთა ორფაზიან მოქმედებასთან, რაც აღწერილია თანამედროვე ფარმაცოლოგიაში.

წამლის ორმაგი ეფექტი საშუალო და ზემცირე, ანუ ჰომეოპათიურ დოზებს შორისაც ვლინდება. როგორც ცნობილია, ალოპათიაში გამოყენებულ წამალთა უმეტესობა იწვევს იმ სიმპტომების კუპირებას, რომლის საწინააღმდეგო მოქმედებაც აქვს აღნიშნულ წამალს. ამიტომ ამ მედიცინას სხვანაირად ალოპათიასაც (ბერძნ. allos – სხვა, pathos – ავადმყოფობა) უწოდებენ. მაგ., ატროპინი, M-ქოლინოლიზური მოქმედების გამო, იწვევს პარასიმპათიკური ნერვების ბლოკირებას: ლორწოვანების სიმშრალეს, ტაქიკარდიას, გუგების გაფართოებას და სხვ.

რაც შეეხება ჰომეოპათიურ (ბერძნ. homoios – მსგავსი, pathos – ავადმყოფობა) წამლებს, ისინი პაციენტთა იმ სიმპტომების სამკურნალოდ გამოიყენება, რომლის მსგავსი მოქმედებაც აქვთ ამ წამალთა საშუალო და დიდ დოზებს. მაგ., 3 BL გამოიყენება ლორწოვანების სეკრეციის გასაძლიერებლად, ტაქიკარდიის, მიდრიაზის და სხვ. დროს. თუმცა, 3 BL-ის მოქმედება, განსხვავებით ალოპათიურისგან, სპეციფიკურია. მაგ., ის უფრო მეტად ეფექტურია ისეთ შემთხვევებში, როცა სიმპტომები იწყება მარჯვნივ და შემდეგ გადადის მარცხნივ, მიემართება ზემოდან ქვემოთ, ახასიათებს პულსირებადი (და არა სხვაგვარი) ტკივილი და ა. შ.

ატროპინისა და BL-ის დიდ, საშუალო და ზემცირე დოზებს სხვა თავისებურებებიც ახასიათებს. მაგ., დიდი – ტოქსიური დოზით ატროპინს გლუვკუნთოვანი ორგანოების სპაზმების გამოწვევა შეუძლია; საშუალო – ალოპათიური დოზით აქვეითებს ამ ორგანოთა ტონუსს და თრგუნავს სპაზმს, როგორც პაციენტის სიმპტომების საწინააღმდეგოდ მოქმედი წამალი, ანუ აქვს ანტისპაზმური მოქმედება. ზემცირე – ჰომეოპათიური დოზით კი BL ეფექტურია კუჭ-ნაწლავის ტრაქტში არსებული ძლიერი კოლიკების, ინტენსიური სპაზმური ტკივილების დროს, განსაკუთრებით ბავშვებში, როგორც მსგავსი სიმპტომების გამოწვევის უნარის მქონე წამალი.

ჰომეოპათიური წამლის ჯანმრთელ მოხალისეებზე გამოცდისას ვითარდება წამლისმიერი დაავადება, ე.წ. “წამლის პათოგენეზის” სურათი. ალოპათიაში გამოყენებულ წამალთა გვერდითი მოვლენები წამლის პათოგენეზის სიმპტომებია. ხშირად იგივე წამალი, ზემცირე დოზით აღებული, სწორედ იმ სიმპტომების საპირისპიროდ მოქმედებს, რომლებიც მისი საშუალო დოზით გამოყენებისას გვერდითი მოვლენების სახით ვლინდება. მაგალითად, ატროპინის გვერდითი მოვლენებია შარდვის გაძნელება,

თავბრუხვევა და სხვ. ჰ BL-ის კი ახასიათებს სპეციფიკური მოქმედება შარდის შეკავებისას, თავბრუხვევისას პულსაციით, როცა პაციენტი ეცემა მარცხენა მხარეს და უკან. ატროპინის გამოყენების უკუჩვენებაა გლაუკომა. ჰ BL-ის საშუალო განზავებები (C12–C30) კი – გლაუკომის საწყის ეტაპზე შეიძლება გამოყენებულ იქნას სამკურნალო მიზნით.

წამლის დოზის გაზრდასთან ერთად ძლიერდება გვერდითი მოვლენები, რომლებიც მით უფრო მეტად ვლინდება, რაც მეტია დოზა და ბოლოს დოზა ტოქსიური ხდება, რაც ნერვულ სისტემასა და ფსიქიკაზე მოქმედებითაც ვლინდება. მაგალითად, დიდი დოზით ატროპინმა შეიძლება გამოიწვიოს მოძრაობითი და ფსიქიკური აგზნება, ძლიერი მოუსვენრობა, კრუნჩხვები, ჰალუცინატორული მოვლენები. დოზის შემცირებასთან ერთად, ჰ BL, HSC, STR უფრო და უფრო ფართო მოქმედების ხდება და მაღალი განზავებებით, ანუ მაღალი პოტენციით, გამოიყენება ფსიქიკური აგზნების მდგომარეობის, ბოდვის, ძლიერი მოძრაობითი მოუსვენრობის, მხედველობითი (BL, HSC), სმენითი (STR) ჰალუცინაციების დროს. როგორც ვხედავთ, BL-ის, HSC-ისა და STR-ის მინიმალურად ზემოქმედებები (მაქსიმალურად მაღალი პოტენციები), მსგავსების პრინციპით, ეფექტურია იმ სფეროების სამკურნალოდ, რომლებსაც აზიანებს მათი მაქსიმალურად დიდი დოზები. ე. ი. ორმაგი მოქმედება ძალიან მცირე და ძალიან დიდ დოზებს შორისაც ვლინდება. ასე რომ, ჰომეოპათები ცდილობენ დაიყვანონ განზავებები იმ უმცირეს დოზამდე, რომელზეც შეუძლია რეაგირება მოახდინოს ნერვულ უჯრედს ისე, რომ შენარჩუნებულ იქნას სამკურნალო ნივთიერების აქტიური თვისებები. ე.ი. ჰომეოპათები ისწრაფვიან მინიმალურად აქტიური, ხოლო ალოპათები – მაქსიმალურად ასატანი დოზებისკენ. მაგრამ ისინი ორივე ემსახურებიან ერთ მიზანს – “არ ავნო”.

ალოპათიაში სმსდ-თა სამკურნალოდ გამოიყენება კოჩახურის – Berberis-ის (BR) ფოთლებისა და ფესვებისგან მიღებული ალკალოიდი ბერბერინი – Berberini bisulfas მცირე დოზით, 0.005 – 0.01 გ, რომელიც აძლიერებს ნაღვლის გამოყოფას, იწვევს საშვილოსნოს შეკუმშვას, გულის მუშაობის შენელებას და სხვ. ეს ჰ BR-ის D1 განზავების შესაბამისი დოზაა. იგი, ჰ BL-ის სპაზმზე მოქმედების ანალოგიურად, ავლენს ნაღვლმდენ ეფექტს. პოტენციის გაზრდასთან ერთად, ჰ BR-ის იმუნომასტიმულირებელი მოქმედება ძლიერდება, შედეგი უფრო მყარი და ხანგრძლივი ხდება, მოქმედების არე კი ფართოვდება, რაც რევმატულ, პოდაგრულ და სხვა სფეროებსაც შეეხება. პაციენტის სიმპტომთა ერთობლიობასთან მსგავსების შემთხვევაში, იგი შეიძლება გამოყენებულ იქნას აგრეთვე ვაგინიზმის, საშოს შეკუმშვის, ბრადიკარდიის და სხვ. დროს. ე.ი. ადგილი აქვს წამლის ორფაზიან ეფექტს.

ასე რომ, ალოპათიასა და ჰომეოპათიაში სამკურნალოდ შეიძლება გამოყენებულ იქნას ერთიდაიგივე წამლები, რომლებსაც შეიძლება ჰქონდეთ ერთმანეთის მსგავსი ან ურთიერთსაწინააღმდეგო ეფექტი. თუმცა, ჰომეოპათიაში დამატებით სამკურნალოდ გამოიყენება ისეთი წამლებიც, რომლებიც ჩვეულებრივი დოზით შხამს წარმოადგენს. მაგ., დარიშხანის – Arsenicum album, კალომელის – Mercurius dulcis და სხვ. ორმაგი მოქმედება წამლის ზემოქმედება და ტოქსიურ დოზებს შორის ვლინდება.

ამრიგად, წამალთა ორმაგი მოქმედება ხსნის მჭიდრო კავშირს ალოპათიური წამლებისა და ჰომეოპათიური ნაწონაწილაკების ფარმაკოლოგიურ ეფექტებს შორის, რაც ამტკიცებს, რომ ჰომეოპათია და ალოპათია ორი ურთიერთშემავსებელი მედიცინაა. ტალღური პროცესების დადგენილი კანონზომიერებები კი, რომელსაც ადგილი აქვს

პოტენციურებული წამლის ხსნარებში, საშუალებას იძლევა არამარტო ავხსნათ ჰომეოპათიის ფენომენის მექანიზმები, არამედ – ნანოტექნოლოგიის საშუალებით მიზანმიმართულად გამოვიყენოთ იგი სხვადასხვა დაავადებათა წამლისმიერი თერაპიის ეფექტურობის ასამაღლებლად.

ჩატარებული კვლევების შედეგები საფუძველს იძლევა, ჰომეოპათია განვსაზღვროთ, როგორც წამლისმიერი თერაპიის ერთ-ერთი მიმართულება, რომელიც იყენებს ნანოტექნოლოგიის პრინციპს და ზემოქმედებს განზავებების მექანიზმების საშუალებათა ზემოქმედებას განიხილავს ბიოფიზიკური კანონებით.

მითითებები

1. А. А. Комиссаренко. *Гомеопатия – нанотехнологическое направление лекарственной терапии*, 2011.
http://www.polykhrest.od.ua/other/years_articles2008_.php?id=69
2. *Нанотехнология*, см. Википедия – свободная энциклопедия.
<http://ru.wikipedia.org/wiki/Нанотехнология>
3. U. d'Souza. *Do alternative medicines work?* 2012.
http://www.daijiworld.com/chan/exclusive_arch.asp?ex_id=1813&ex_title=Do+Alternative+Medicines+Work%3F
4. М. И. Лазорик. *Нанотехнологии, наномедицина И. С. Ганеман*.
<http://www.environments.land-ecology.com.ua/sobytiya/142-pyatyj-sezd-gomeopatov>
5. *The Great Homeopathy Debate – Part 3: Summary of Evidence Supporting Homeopathy*, 2011.
<http://vitalitymagazine.com/article/the-great-homeopathy-debate2/>
6. P. S. Chikramane, A. K. Suresh, J. R. Bellare, S. Govind Extreme homeopathic dilutions retain starting materials: A nanoparticulate perspective. *Homeopathy*, 2010, 99, 4, 231-242.
7. D. Ullman. *Luc Montagnier, Nobel Prize Winner, Takes Homeopathy Seriously*. 2011, May.
<http://www.huffingtonpost.com/author/index.php?author=dana-ullman>
8. D. Ullman, MPH. *Homeopathic Medicine is Nanopharmacology*, 2011.
http://www.homeopathic.com/Articles/Homeopathic_research/Homeopathic_Medicine_is_Nanopharmacology.html
9. D. Ullman, MPH. *Scientific Evidence for Homeopathic Medicine*, 2011.
http://www.homeopathic.com/Articles/Homeopathic_research/Scientific_Evidence_for_Homeopathic_Medicine.html

ბროუნის მოძრაობის დროით-სიხშირული ანალიზი კომპიუტერული ტექნოლოგიების საფუძველზე

ი. ჩხეიძე, ს. ოქრომჭედლიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
irmikh2002@mail.ru

ბროუნის მოძრაობა აღიწერება შემთხვევითი ფუნქციით, რომელიც ექვემდებარება მსგავსობის კანონს და წარმოადგენს ფრაქტალური ობიექტის მაგალითს.

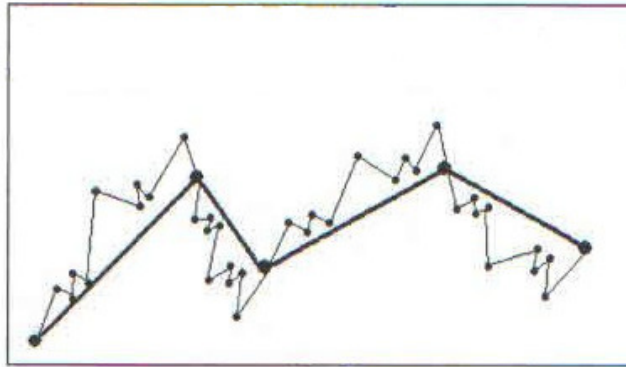
მიღებულია ამ სიგნალის მოდელი და სიმძლავრის სპექტრი. აღწერილია მოდელირებული სიგნალის დროით-სიხშირული წარმოდგენა ვეივლეტ და კოსინუს გარდაქმნების ბაზაზე. ყველა კომპიუტერული ექსპერიმენტი და გამოთვლები რეალიზებულია MathCad პროგრამაში. ამ პროგრამაში მზა ფუნქციების და მოდულების არსებობის გამო როგორც მოდელირება, ასევე დროით-სიხშირული წარმოდგენა ხასიათდება მიღებული შედეგების რეალიზაციის და წარმოდგენის სიმარტივით და თვალსაჩინოებით.

ფუნდამენტური და გამოყენებითი კვლევათა განვითარება ნანოტექნოლოგიების საფუძველზე წარმოადგენს თანამედროვე ინოვაციური ეკონომიკის საფუძველს, ხოლო ახალი მიღწევები ამ დარგში განაპირობებენ გამოყენებითი აქტუალური პრობლემების გადაწყვეტას. ამჟამად ძალიან მწელია დაასახელო ის სფერო, სადაც არ ხდება ნანოტექნოლოგიების გამოყენება [1], მაგრამ ამავე დროს ნანოტექნოლოგიები მჭიდროდ არიან დაკავშირებული თანამედროვე კომპიუტერულ ტექნოლოგიებთან.

წარმოდგენილი ნაშრომი ეძღვნება ბროუნის მოძრაობის პროცესის დროით-სიხშირული ანალიზის ჩატარებას ვეივლეტ და სხვა კომპიუტერული ტექნოლოგიების საფუძველზე. ამოცანათა გადაწყვეტის რეალიზაცია ხდება MathCad პროგრამულ გარემოში.

ბროუნის მოძრაობა მნიშვნელოვანია, როგორც პროცესის მოდელი “შემთხვევითი ხეტიალით”, რომელსაც უზარმაზარი გამოყენება აქვს ფიზიკაში, ქიმიაში, ბიოლოგიაში. ბროუნის მოძრაობის ენაზე შეიძლება უფრო ღრმად გავიგოთ დიფუზიის მოვლენა და ვიხილოთ მისი განსაცვიფრებელი ეფექტები ბიოლოგიაში [1].

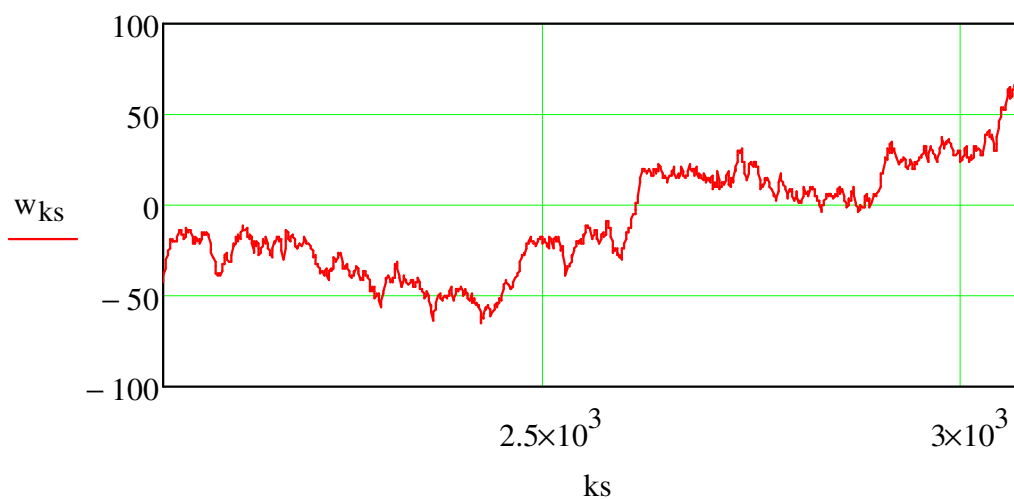
რობერტ ბროუნმა პირველმა გაიგო [2] რომ მტვრის მიკროსკოპული ნაწილაკების მოუწესრიგებელ მოძრაობას გააჩნია ფიზიკური და არა ბიოლოგიური ბუნება, რომელიც გამოწვეულია ჩვენს ირგვლივ მყოფი მიკრო- და მაკრონაწილაკების თბური ფლუქტუაციებით და მათი მუდმივი მოძრაობით. ბროუნის მოძრაობაში დამოუკიდებელია ნაწილაკების წანაცვლება დროის სხვადასხვა ინტერვალებისათვის, ნაწილაკების გადაადგილების კოორდინატები კი ხასიათდებიან გარკვეული დამოკიდებულებით, რაც მოცემულია ნახ. 1-ზე.



ნახაზი 1. ნაწილაკის ბროუნის მოძრაობის (“შემთხვევითი ხეტიალის”) მაგალითი. • ნაწილაკი; — ნაწილაკის მდებარეობა სხვადასხვა მომენტებში; — ნაწილაკის წანაცვლება.

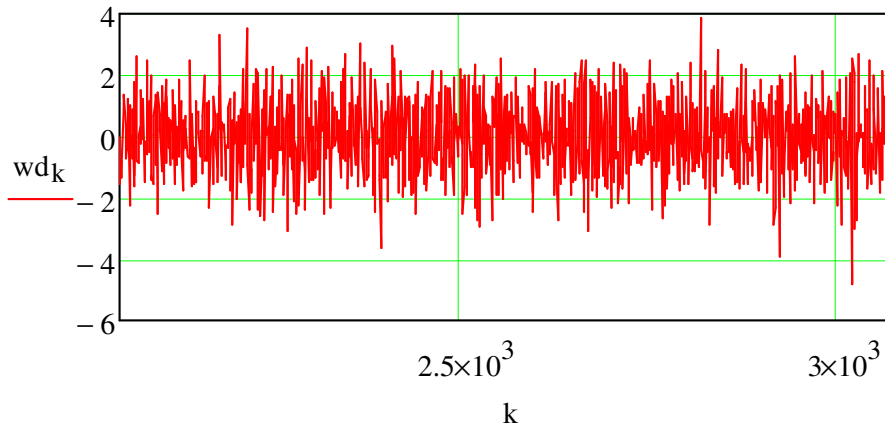
ამოცანის დასმის მიხედვით, კვლევის პირველ ეტაპზე ჩვენ უნდა მოგვეხდინა კლასიკური ბროუნის მოძრაობის მოდელირება. ცნობილია [3], რომ განზოგადოებული ბროუნის მოძრაობის მოდელირება ხორციელდება ჰერსტის პარამეტრის დახმარებით რთული ფუნქციის საფუძველზე და მოდიფიცირებული ბირთვის შემოღებით [3]. MathCad პროგრამის გამოყენებით შესაძლებელი გახდა განზოგადოებული ბროუნის მოძრაობის მოდელირება მოგვეხდინა გაცილებით მარტივად ვეივლეტ გარდაქმნის გამოყენებით. ბროუნის კლასიკური მოძრაობა მიიღება, მაშინ როდესაც ჰერსტის მუდმივა $H = 0.5$.

ბროუნის მოძრაობა აღნიშნული იქნება fBm-ით. ჰერსტის პარამეტრი $H = 0.5$. ვინაიდან იქმნება კლასიკურ ბროუნის მოძრაობა. სტანდარტული საშუალო კვადრატული გადახრა $S = 0.5$, len არის ბროუნის გენერირებული მოძრაობის არსებობის დრო. ეს მნიშვნელობა აუცილებლად უნდა იყოს 2-ის მთელი ხარისხის ტოლი, $len = 2^{10}$. noise არის ვექტორი რომელიც მოიცავს ნორმალურად განაწილებულ რიცხვებს, რომლის საშუალო მნიშვნელობაა ნული, ხოლო საშუალო კვადრატული გადახრა – ერთი. ვექტორი შედგება 2^{10} წევრისაგან.



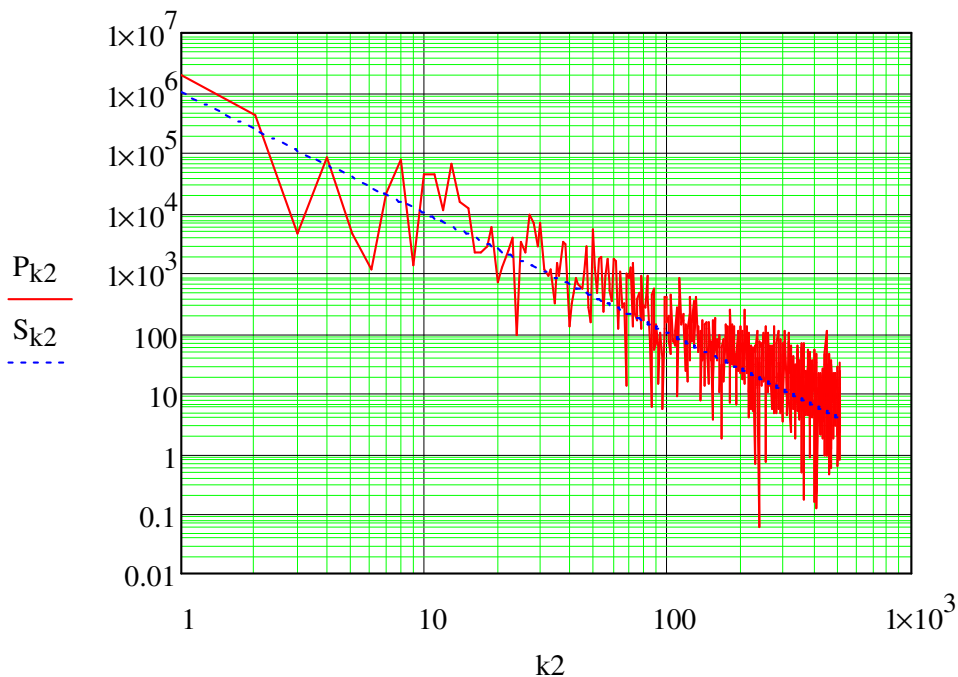
ნახაზი 2. ბროუნის მოძრაობისას კოორდინატის ცვლილება.

მოდელირების შედეგად მიღებული ბროუნის მოძრაობისას კოორდინატის ცვლილება ასახულია ნახ. 2-ზე. ნახ. 3-ზე კი მოყვანილია ბროუნის ნაწილაკის წანაცვლების გრაფიკი.



ნახაზი 3. ბროუნის ნაწილაკის წანაცვლება.

შემდეგში ჩვენ გამოვთვალეთ მიღებული ფუნქციის სპექტრული სიმძლავრე, რომელიც ასახულია შემდეგ ნახ. 4-ზე. P მიღებული სიმძლავრეა, ხოლო $S_{kp} = 1000000 \text{ } kp^{-2}$, $kp = 1 \dots \text{len} - 1$. გრაფიკი მოცემულია ლოგარითმულ მასშტაბში.



ნახაზი 4. ბროუნის მოძრაობის სპექტრული სიმძლავრე.

შემდეგ ეტაპზე ჩატარდა მიღებული ბროუნის მოძრაობის სიგნალის დროით-სიხშირული ანალიზი.

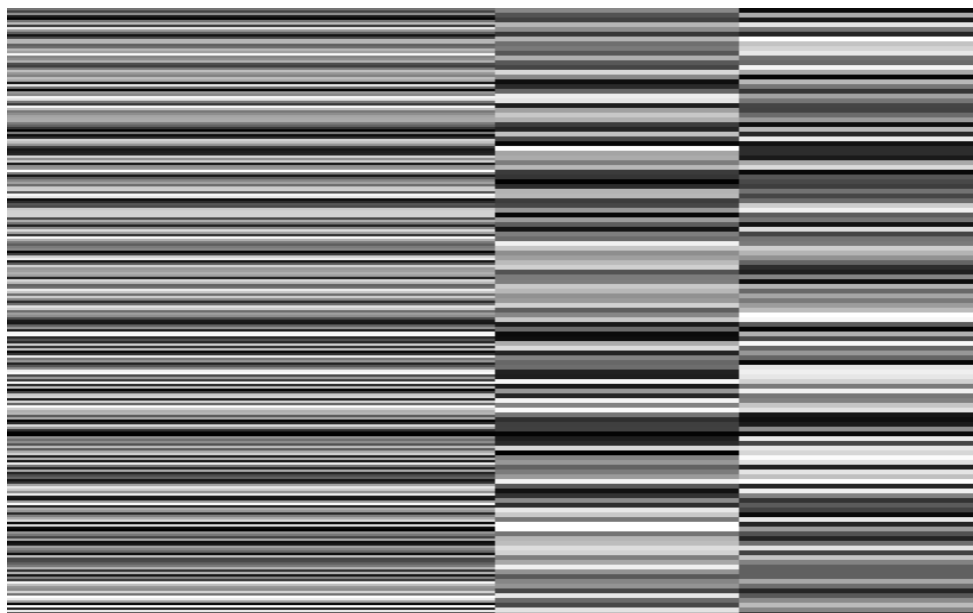
დროით-სიხშირული ანალიზი აჩვენებს როგორ იცვლება სიხშირის შემადგენლობა დროის მიხედვით. X ჰორიზონტალურ ღერძზე გადაზომილია დრო, ხოლო

ვერტიკალურზე კი სიხშირე. დროით-სიხშირული არე იყოფა მართკუთხედებად, რომელიც შეესაბამება ლოკალიზაციის და სიხშირის საბაზო ვექტორს. მართკუთხედის სიგრძე X ღერძის მიმართ ასახავს ვექტორის არსებობის დროს, ხოლო სიგანე Y ღერძზე შესაბამება ვექტორის სიხშირის ზოლს. კოეფიციენტის მოდული შეესაბამება მართკუთხედის ფერს, რაც უფრო მუქია მართკუთხედის ფერი, მით უფრო მაღალი ენერგია შეესაბამება მას.



255 · - QQ wpt

ნახაზი 5. ბროუნის მოძრაობის დროით-სიხშირული წარმოდგენა ვეივლეტ პაკეტის ბაზაზე.



255 · - QQ lct

ნახაზი 6. ბროუნის მოძრაობის დროით-სიხშირული წარმოდგენა კოსინუს-პაკეტის ბაზაზე.

ბაზისურ ფუნქციად გამოყენებული იყო ვეივლეტ ფუნქციის პაკეტი და დროით-სიხშირული გადაქმნის ფუნქცია: $tPlotFromWPT(w,basis,1,1)$. მიღებული შედეგები ასახულია გრაფიკზე (ნახ. 5), მაგრამ თვალსაჩინოების მიზნით იძულებულები ვიყავით, რომ წარმოგვედგინა ინვერსიული გამოსახულება 255-wpt., სადაც 255 არის სიგნალის მაქსიმალური ინტენსივობა. ამ შემთხვევაში მაქსიმალური სიმძლავრის არე (მართკუთხედი) მოცემულია არა შავი მართკუთხედით, არამედ თეთრით.

გარდა ამისა მიღებულია დროით-სიხშირული წარმოდგენა ამავე სიგნალისათვის. ბაზისურ ფუნქციად არჩეულ იქნა კოსინუს-გარდაქმნა (ნახ. 6). ამ შემთხვევაში დროით-სიხშირული წარმოდგენა აღინიშნება, როგორც $tPlotFromLCT(w,basis,1,1)$.

ნახ. 5-ზე და ნახ. 6-ზე გამოსახული გრაფიკების შედარება ცხადყოფს ენერგიის უკეთეს განაწილებაზე კოსინუს-გარდაქმნის გამოყენების შემთხვევაში, მაგრამ თუ გავითვალისწინებთ სიგნალის შეკუმშვას, მაშინ უპირატესობა ვეივლეტ პაკეტის გამოყენებას უნდ მივანიჭოთ.

ანალიზის შედეგად დადგინდა, რომ ბროუნის მოძრაობა აღიწერება შემთხვევითი ფუნქციით, ჰერსტის პარამეტრით $H = 0.5$. ეს მოძრაობა ექვემდებარება მსგავსობის კანონს და მაშასადამე წარმოადგენს ფრაქტალური ობიექტის მაგალითს. წარმოდგენილი მოდელი კარგია იმითაც, რომ ვლუბულობით ბროუნის მოძრაობის განზოგადოებულ მოდელს, როდესაც კლასიკური ბროუნის მოძრაობა გვევლინება, როგორც კერძო შემთხვევა, როცა $H = 0.5$. მიღებულია ამ სიგნალის სიმძლავრის სპექტრი.

შედეგები ცხადყოფენ ენერგიის უკეთეს განაწილებას კოსინუს-გარდაქმნის გამოყენების შემთხვევაში, მაგრამ თუ გავითვალისწინებთ სიგნალის შეკუმშვას, მაშინ უპირატესობას მიანიჭებენ ვეივლეტ პაკეტის გამოყენებას.

ყველა კომპიუტერული ექსპერიმენტები და ანგარიშები რეალიზებულია MathCad პროგრამულ გარემოში. MathCad პროგრამაში მზა ფუნქციების და მოდულების არსებობის გამო როგორც მოდელირება, ასევე დროით-სიხშირული წარმოდგენა ხასიათდება რეალიზაციის სიმარტივით და შედეგების თვალსაჩინოებით.

მითითებები

1. <http://www.nanotechnology.bessmertie.ru/nano-main.html>
2. H. C. Berg. *Random Walks in Biology*. Princeton: Princeton Univ Press.
3. Е. Федер. *Фракталы*. 1991, Москва: Мир.

ოქრო – რენიუმის კლასტერების სინთეზი და კვლევა

რ. ჭედია¹, ო. ლეკაშვილი¹, ც. კაკულია¹, ლ. ჯანიაშვილი¹, ლ. მცხვეთაძე¹,
მ. ბეროშვილი¹, ა. შელოუმოვი², ფ. დოლოგუშინი², მ. ეზერნიცკაია², ა. ქორიძე^{1,2}

¹ ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
მეტალორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
თბილისი, საქართველო
chediageo@yahoo.com

² ა. ნ. ნესმეიანოვის სახ. ელემენტორგანულ ნაერთთა ინსტიტუტი
მოსკოვი, რუსეთი
koridze@ineos.ac.ru

ოქრო – რენიუმის კომპლექსები და კლასტერები სინთეზირებულია $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის ურთიერთქმედებით $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_n\text{Fc})$ -თან ($n = 2, 4$) არომატული ნახშირწყალბადების არეში $75 - 900^\circ\text{C}$ -ზე. $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}) - (\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ კლასტერის წარმოქმნას თან სდევს ბუტადიინილურ ლიგანდში C–C ბმის გახლეჩა, რის შედეგადაც მოლეკულაში ჩნდება დიკარბიდული $\mu_4\text{-C}_2$ და ალკინილური $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ ლიგანდები. შესწავლილია ელექტრონული კომუნიკაცია ფეროცენილ ჯგუფებს შორის ოქრო – რენიუმის კლასტერებში $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (1), $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (2), $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (3) და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (4). ციკლური ვოლტ-ამპერმეტრული და ახლო უბანში ინფრაწითელი სპექტროსკოპული კვლევებით დადგენილია, რომ ლიგანდის ნახშირბადის ჯაჭვის დაგრძელებით C_2 -დან C_4 -მდე ($\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ და $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$) გაადვილებულია ფეროცენილური ჯგუფის დაჟანგვა 0.28 ვ-ით. (1 – 3) კლასტერები მიეკუთვნებიან II კლასის მოლეკულურ გამტარებს, ხოლო (4)-ის სპექტრში არ შეინიშნება IVCT ზოლები, როგორც ჩანს სპეისერის არ არსებობის გამო.

მუხტების გადატანის პროცესების შესწავლა წარმოადგენს ქიმიისა და ბიოლოგიის მნიშვნელოვან საკითხს. შიდა მოლეკულური ელექტრონული კომუნიკაციების დადგენა აქტუალურია ასევე ნანოზომის ელექტრონული და ოპტიკური მოწყობილობების შესაქმნელად. ამჟამად დიდი ყურადღება ეთმობა ორგანული და არაორგანული შეუღლებული ფრაგმენტების შემცველი ნაერთების სინთეზს. ამ თვალსაზრისით ფრიად საინტერესოა რამოდენიმე მეტალის ატომის შემცველი ნაერთების (კომპლექსები, კლასტერები და სხვ.) მიღება, რომლებიც ერთდროულად შეიცავენ როგორც მეტალ–მეტალ, ასევე მეტალ–ნახშირბადის (ან სხვა ელემენტის) ბმებს [1 – 4].

უკანასკნელ წლებში დიდი ძალისხმევაა მიმართული ელექტრონული კომუნიკაციის შესასწავლად მეტალ–შემცველი ფრაგმენტებისა და კლასტერების მეშვეობით. ამ მიზნით, რედოქს-ცენტრებად ფეროცენილური დამხმარე ჯგუფებია გამოყენებული. ამჟამად ცნობილია ორბიტოვული და კლასტერული კომპლექსების დიდი რიცხვი ფეროცენილეთილიური ლიგანდით [5, 6]. კლასტერული ფრაგმენტების შემცველ

მოლეკულურ ჩონჩხში ელექტრონის გადატანის დადასტურებული მაგალითები მცირეა, და ორი ექვივალენტური ფეროცენილ ჯგუფების შემცველ ცნობილ ნაერთებში მეტალ-მეტალ სპეისერები არ ახდენენ ფეროცენის ერთეულებს შორის ეფექტურ ელექტრონულ კომუნიკაციას [7]. ასეთ სისტემებში ელექტრონული კომუნიკაციის ხელშემწყობი ფაქტორების შესწავლის მიზნით, სასურველია კომპლექსის მონათესავე კლასტერების რიცხვის სერიის გაფართოება. კერძოდ, საინტერესო იქნებოდა დაგვედგინა, რა გავლენას ახდენს რედოქს-აქტიურ ცენტრებს შორის კომუნიკაციაზე უჯერი ნახშირბადოვანი ჯაჭვის სიგრძის გაზრდა და, სახელდობრ, ალკინილური ჯგუფების ბუტადიინილურით შეცვლა. ამის შესაბამისად, ჩვენ მიზნად დავისახეთ ოქრო – რენიუმის კლასტერების ფეროცენილბუტადიინილური ნაწარმების სინთეზი და კვლევა.

$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის ოქროს ალკინილურ კომპლექსთან $\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{Fc})$ (Fc = ფეროცენილი) რეაქციით სინთეზირებულ იქნა კლასტერები $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ (1) და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})_2(\text{CO})_{12}$ (2) (ნახ. 1) [8, 9].

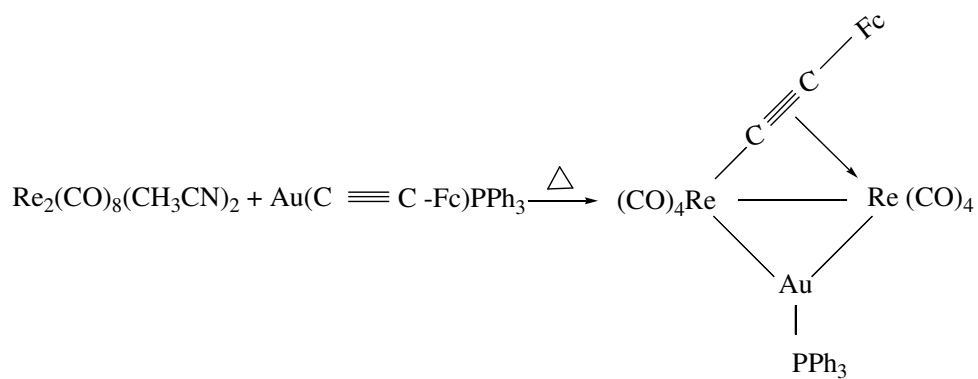
კლასტერის 2 რენტგენოსტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ კლასტერს აქვს უჩვეულო აღნაგობა; მასში ოთხი რენიუმის ატომი წარმოშობს ჩონჩხს “პეპელას” კონფიგურაციით (თითოეული Re_3 ფრთა დაფარულია $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ -ის ფრაგმენტებით) და ორი ექვივალენტური ფეროცენილალკინური ჯგუფი μ_3 -კოორდინირებულია Re_3 ფრთებით წარმოქმნილი ღრუს შიგნით.

ანალოგიური მეთოდით სინთეზირებულ იქნა ხიდური ფეროცენილბუტადიინილ ლიგანდის შემცველი სამწევრა დირენიუმ – ოქროს ჰეტერომეტალური კომპლექსი $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ (3) [10, 11]. კომპლექსის 3 სპექტრალური მახასიათებლები ფეროცენილეთინილური $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ კომპლექსის მსგავსია, რაც მიუთითებს მათი აღნაგობის ერთგვარობაზე (ნახ. 2) [8]. კომპლექსის 3 ^{31}P - და ^1H -ბმრ სპექტრებში აღინიშნება ერთადერთი სიგნალი $\delta = 81.7$ მ.ფ. ^1H -ბმრ სპექტრში ფეროცენილის ჯგუფის რეზონანსული სიგნალებია $\delta 4.26$ (t , $J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 2H), 4.27 (s , 5H) და 4.56 (t , $J_{\text{H-H}} = 1.7$ Hz, 2H), ხოლო ტრიფენილფოსფინის სამი ფენილის ჯგუფის პროტონების მულტიპლეტი აღინიშნება $7.45 - 7.57$ მ.ფ. ველის არეში.

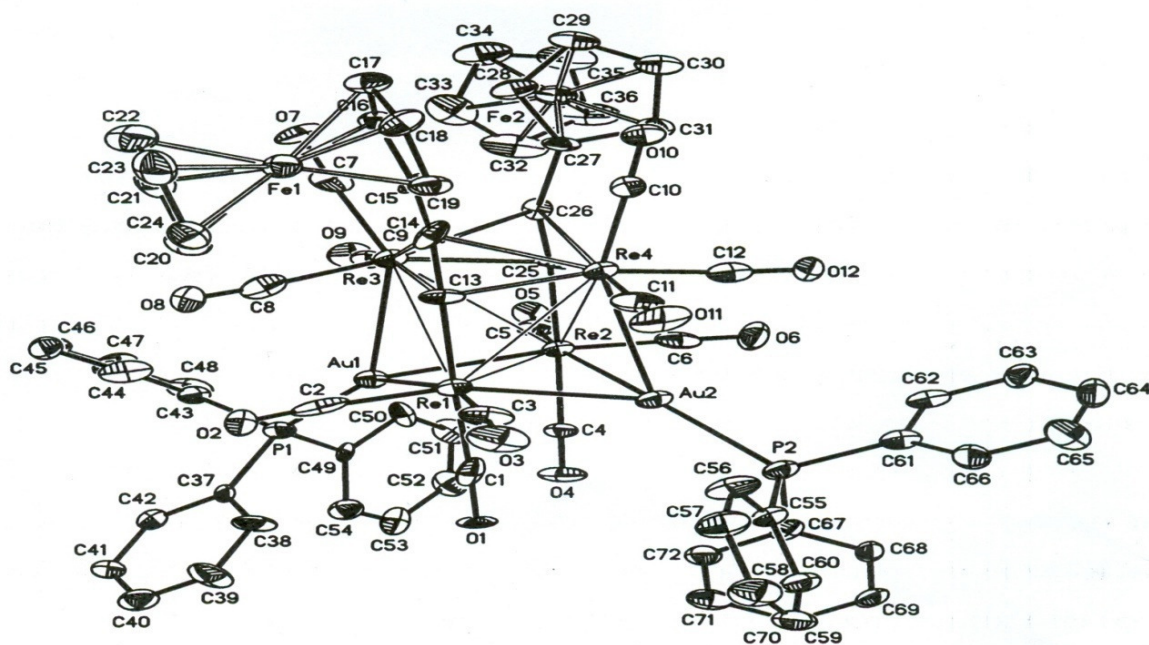
კომპლექსთან ერთად დაბალი გამოსავლით წარმოიქმნება მუქი წითელი კლასტერი $\text{Re}_4\text{C}(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ (4), რომელიც წარმოადგენს 3-ისა და $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{NCMe})_2$ -ის რეაქციის მთავარ პროდუქტს. კომპლექსების 1 და 3 სინთეზის პირობები ერთნაირია, მაგრამ მათი გამოსავლიანობა მნიშვნელოვნად განსხვავდება (შესაბამისად, 30 და 77 %).

კომპლექსის 3 და კლასტერის 4 აღნაგობები დამტკიცებულია მონოკრისტალების რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლით. დადგენილია, რომ ფეროცენილბუტადიინილის ლიგანდი $\text{Re}(1)$ ატომთან წარმოქმნის σ -ბმას, ხოლო $\text{Re}(2)$ -თან π -ბმას, რომელთა სიგრძეები, შესაბამისად, 2.027 და 2.319 Å-ია. მანძილი $\text{C}(9) - \text{C}(10)$ 1.241 Å-ის ტოლია.

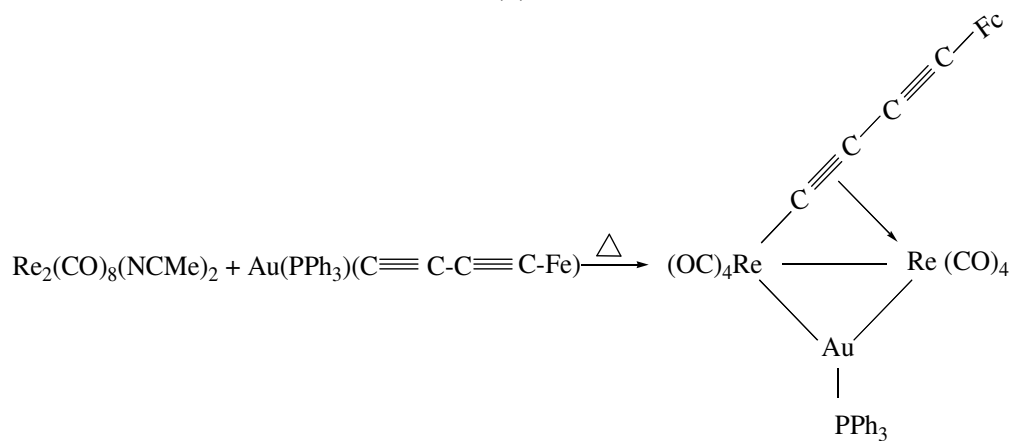
კლასტერის 4 ინფრაწითელი სპექტრი შეიცავს მხოლოდ ტერმინალური CO ჯგუფების ზოლებს. ^{31}P - და ^1H -ბმრ სპექტრებში აღინიშნება სინგლეტი $\delta 72.46$ მ.ფ. ^1H -ბმრ სპექტრში მდებარეობს კოორდინირებული აცეტონიტრილის მეთილის ჯგუფის სინგლეტი $\delta 2.17$ მ.ფ. (3H); ფეროცენული ჯგუფის პროტონები $\delta 4.09$ (5H), 4.30 (გაფართოებული ტრიპლეტი, 2H) და 4.73 მ.ფ. (გაფართოებული სინგლეტი, 2H); PPh_3 -ის ფენილის ჯგუფის პროტონები შეინიშნება $\delta 7.3 - 7.6$ მ.ფ. (m, 15H).



(1)

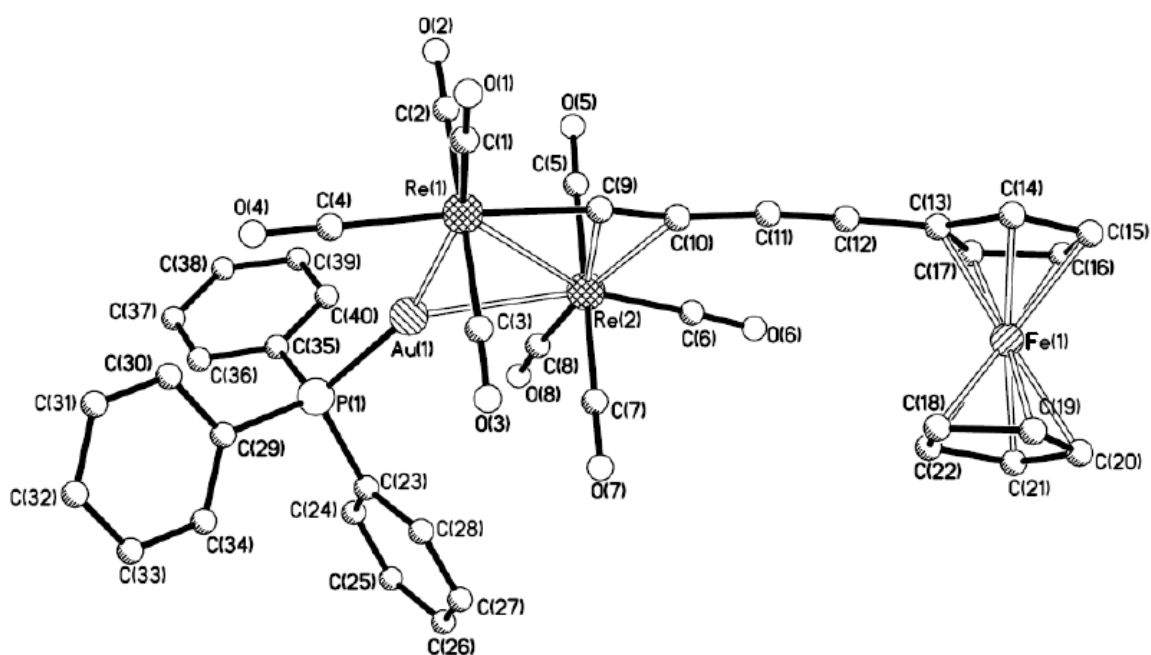


(2)



(3)

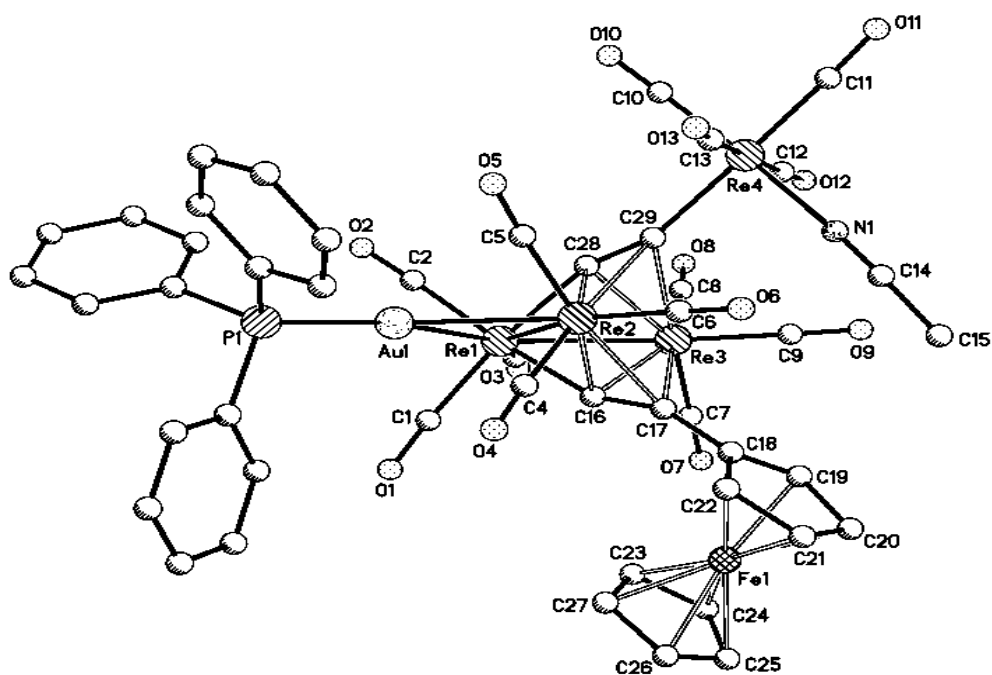
ნახაზი 1. $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\text{CO})_{12}(\text{C}_2\text{Fc})_2$ კლასტერის მოლეკულური სტრუქტურა.



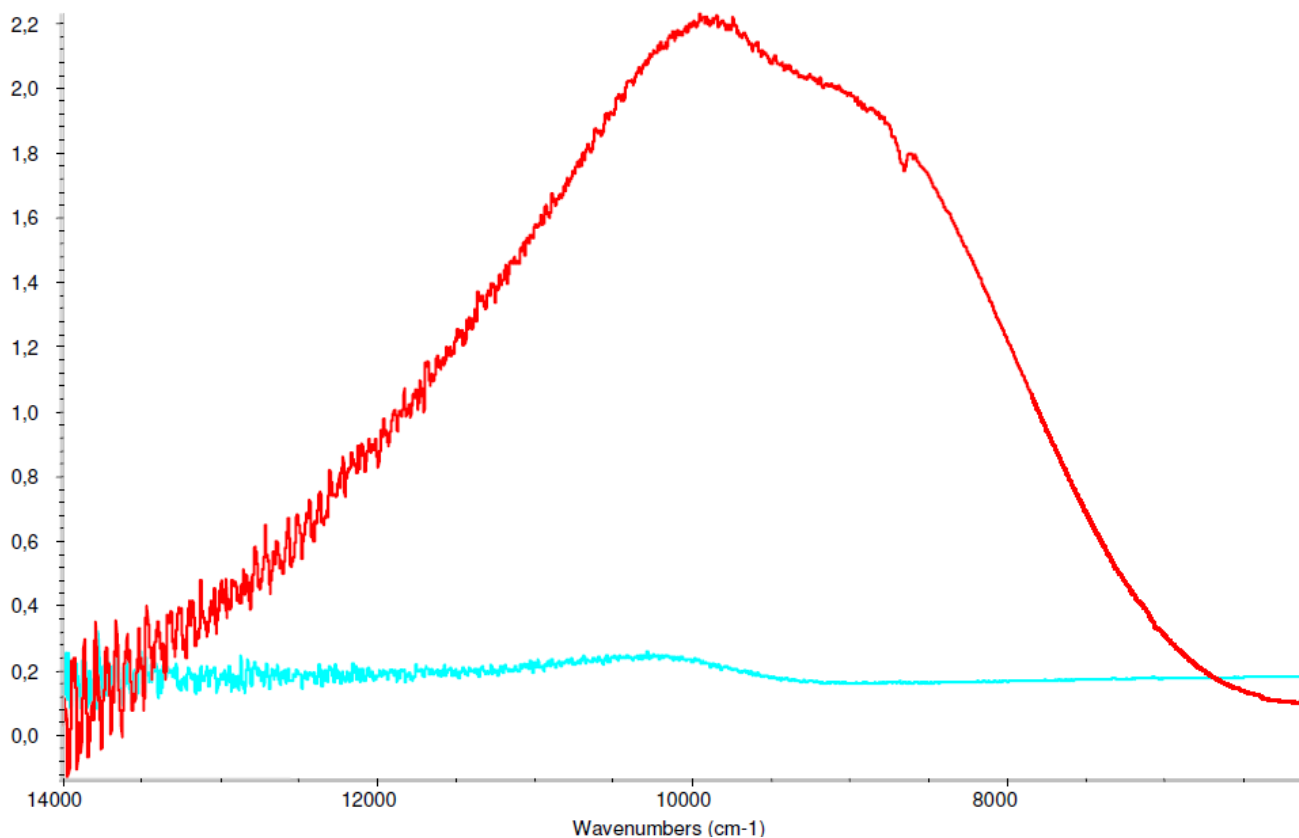
ნახაზი 2. $\text{Re}_2\text{Au}(\text{PPh}_3)(\mu_4\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ კომპლექსის მოლეკულური სტრუქტურა.

კლასტერის 4 სტრუქტურის თავისებურებას წარმოადგენს ორი ფრაგმენტის ($\mu_4\text{-C}_2$ და $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$) არსებობა, რომელიც წარმოქმნილია ბუტადიინილური ლიგანდიერთმაგი C–C ბმის გახლეჩის შედეგად. დიკარბიდული ლიგანდი წარმოქმნის σ -ბმას Re(1) და Re(4) ატომებთან. მანძილი C(28)–C(29) დიკარბიდულ ლიგანდში ტოლია 1.273(13) Å-ის. ფეროცენილალკინილური ლიგანდი C_2Fc კოორდინირებულია მეტალური ჩონჩხის რენიუმის სამივე ატომთან ჩვეულებრივი და $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2$ მეთოდით. როგორც კარბიდული ლიგანდი, ის წარმოქმნის σ -ბმას Re(1) და π -ბმას Re(2) და Re(3) ატომებთან. ამრიგად, $\mu_4\text{-C}_2$ და $\mu_3\text{-C}_2\text{Fc}$ ლიგანდები დონირებენ ექვს და ხუთ ელექტრონს, შესაბამისად. ზოგიერთ მეტალთა კლასტერებში დიინის C–C ბმის გახლეჩა ადრეც შეინიშნებოდა, კლასტერი 4 წარმოქმნა, როგორც ჩანს, უნდა იყოს C–C ბმის გახლეჩის პირველი მაგალითი რენიუმის კარბონილურ კლასტერზე.

მიღებული რენიუმ – ოქროს კლასტერები (ნახ. 3) შესწავლილია ციკლური ამპერმეტრიისა და ახლო უბანში ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის (near-infrared spectroscopy – NIRS) მეთოდებით. მუხტის შიდამოლეკულური გადატანის (inter-valence charge transfer – IVCT) ზოლების პარამეტრები (სიხშირე, ექსტინქცია, ნახევარსიგანე) ხიდური სპეისერით დაკავშირებული განსხვავებული დაჟანგულობის ხარისხის მქონე მეტალის ორ ატომს შორის მუხტის დელოკალიზაციის ხარისხის შეფასების საშუალებას იძლევა [12]. კლასტერებში 1 და 2 ელექტრონული კომუნიკაცია დადგენილია და მოცემულია შრომებში [8, 9]. 3 და 4 კლასტერების NIR სპექტრი გადაღებული იქნა ქლორმეთილენისა და დიეთილის ეთერის ხსნარებში. ნეიტრალური კომპლექსების ხსნარებში არ შეინიშნება ზოლები ახლო ინფრაწითელ უბანში, ხოლო კომპლექსის 3 რკინის ატომის დაჟანგვა იწვევს სპექტრში ძალიან ინტენსიური ფართო ზოლის, ე.წ. IVCT წარმოქმნას (ნახ. 4).

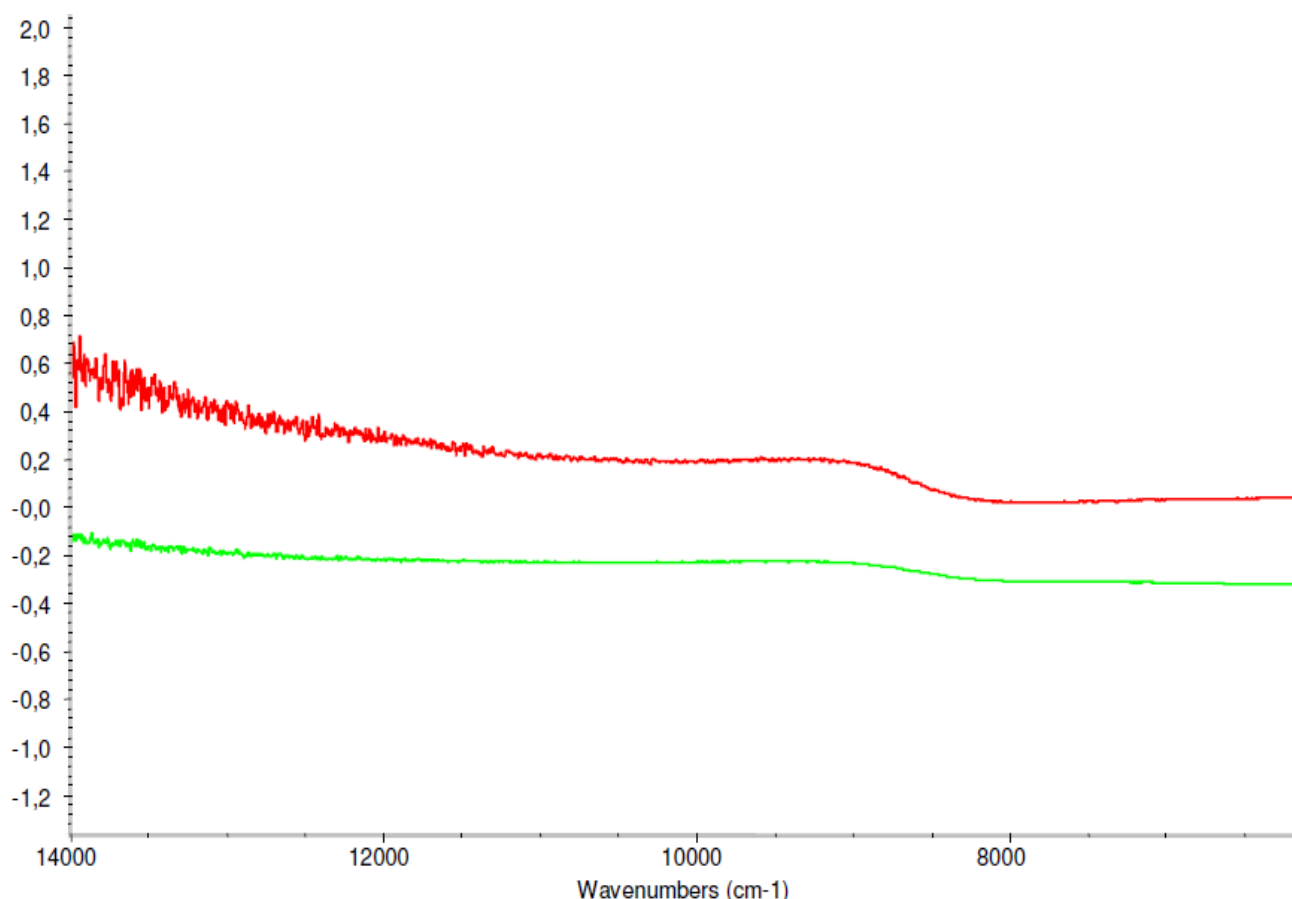


ნახაზი 3. $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ კლასტერის მოლეკულური სტრუქტურა.



ნახაზი 4. საწყისი (ქვედა სპექტრი) და დაჟანგული (ზედა სპექტრი) $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CO})_8(\mu\text{-C}_4\text{Fc})$ კომპლექსის NIR სპექტრი CH_2Cl_2 .

დაქანგული რკინის ატომის შემცველი კომპლექსი მიღებულია ნეიტრალური კომპლექს 3 ექვიმოლური რაოდენობის $[\text{FcAc}]\text{BAr}^{\text{F}}_4$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) დამატებით. დადგენილია, რომ დაქანგული რკინის ატომის შემცველ კომპლექსში არის საკმაოდ ძლიერი ელექტრონული ურთიერთქმედება რკინის ატომსა და $\text{Re}(2)$ ატომს შორის. მიღებული პარამეტრები შეესაბამება ყველა კრიტერიუმს, რათა დაქანგული კომპლექსი II ტიპის მოლეკულურ გამტარებს მივაკუთვნოთ. კომპლექსისათვის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)_2(\mu_3\text{-C}_2\text{-Fc})_2(\text{CO})_{12}$ შეიმჩნევა ორი შექცევადი რედოქს-პროცესი განსხვავებული 0.099 ვ-ით, რაც მიუთითებს ელექტრონული კომუნიკაციის არსებობაზე ორ ფეროცენილურ რგოლს შორის. ფეროცენშემცველი რენიუმის კომპლექსების $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ -ისა და $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ -ის ფორმალური ელექტრონული პოტენციალები, შესაბამისად, 0.21 და 0.27 ვ-ის ტოლია. ეს პოტენციალები განპირობებულია კომპლექსების ფეროცენული რგოლების (ბირთვების) შექცევადი 1e დაქანგვით. $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{CO})_8$ კომპლექსის $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ -ში გადასვლისას ანუ ნახშირბადის ხიდის გაგრძელებისას C_2 -დან C_4 -მდე, გაადვილებულია ფეროცენილური ჯგუფის დაქანგვა 0.28 ვ-ით (შეადარეთ პოტენციალები 0.49 და 0.21 ვ). კლასტერის 4 (რომელიც შეიცავს დაქანგულ რკინის ატომს) ახლო უბნის ინფრაწითელ სპექტრში არ შეინიშნება IVCT ზოლები, როგორც ჩანს, სპეისერის არ არსებობის გამო (ნახ. 5).



ნახაზი 5. საწყისი (ქვედა სპექტრი) და დაქანგული (ზედა სპექტრი) კლასტერის $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$ NIR სპექტრი (Et_2O).

ეს ფაქტი აიხსნება მისი სტრუქტურით (ნახ. 3): რეტგენოსტრუქტურული ანალიზით დადგენილია, რომ კლასტერ 4-ის მოლეკულა შეიცავს Re(1), Re(2) და Re(3) ატომებისგან შედგენილ ტირენიუმის ჩონჩხს. მანძილები Re(1)–Re(2) და Re(1)–Re(3), შესაბამისად, 2.9823(5) და 2.8917(5) Å-ია და წარმოადგენენ დამაკავშირებლებს (უფრო დაშორებული ატომები Re(1)–Re(2) დაკავშირებულია ხიდური Au(PPh₃)-ის ფრაგმენტთან); მანძილი Re(2)...Re(3) (3.5909(5) Å) არ არის დამაკავშირებელი, მაშინ როდესაც კლასტერში Re₄(AuPPh₃)₂(μ-C₂Fc)2(CO)₁₂ ოთხივე რენიუმის ატომი წარმოადგენს დამაკავშირებლებს [8, 9]. Re₄(AuPPh₃)(μ₄-C₂)(μ₃-C₂Fc)(NCMe)(CO)₁₃ კომპლექსის μ₃-C₂Fc ლიგანდის ფეროცენილური ბირთვის დაჟანგვის პოტენციალი (0.27 ვ), რამდენადმე აჭარბებს Re₄(AuPPh₃)₂(μ-C₂Fc)2(CO)₁₂ კომპლექსის ერთ-ერთი μ₃-C₂Fc ალკინილური ჯგუფის პირველადი დაჟანგვის პოტენციალს – 0.156 ვ. კომპლექსი 3 იჟანგება უფრო ადვილად, ვიდრე შესაბამისი კომპლექსი 1 ($\Delta E^0 = 0.28$ ვ). კლასტერი 4 დაჟანგვა რამდენადმე გაძნელებულია 3 შედარებით ($\Delta E^0 = 0.06$ ვ). მათი დაჟანგვის პოტენციალების მცირედ განსხვავებული მნიშვნელობები მიგვანიშნებს ახლო ელექტრონულ სიმკვრივეზე Fc-ფრაგმენტებს შორის ორივე კლასტერში. 4 კლასტერში ლიგანდის μ₃-η¹:η²:η²-C₂Fc ფეროცენის ჯგუფის დაჟანგვა მიმდინარეობს 0.27 ვ-ზე, ე.ი. რამდენადმე უფრო ძნელად, ვიდრე ადრე შესწავლილი კლასტერ 2-ის პირველი μ₃-η¹:η²:η²-C₂Fc ჯგუფის დაჟანგვა (0.156 ვ) [9]. დაჟანგული რკინის შემცველი კომპლექსი მიღებულია ნეიტრალურ კლასტერ 4 ექვიმოლური რაოდენობის [FcAc]BAr^F₄-ის (Ar^F = 3.5-(CF₃)₂C₆H₃) დამატებით.

მითითებები

1. N. Robertson, C. A. mc Gowan. A comparison of potential molecular wires as components for molecular electronics. *Chem. Soc. Rev.*, 2003, 32, 96-103.
2. J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo. A trinuclear EMAC-type molecular wire with redox-active ferrocenylacetylides 'alligator clips' attached. *Organometallics*, 2004, 23, 2503-2506.
3. N. D. Jones, M. O. Wolf, D. M. Giaquinta. Synthesis of a ferrocenyl-capped ruthenium (II) bis(acetylides) complex: a model for organometallic molecular wires. *Organometallics*, 1997, 16, 1352-1354.
4. S. C. Jones, S. Barlow, D. o'Hare. Electronic coupling in mixed-valence dinuclearferrocenes and cobaltocenes with saturated bridging groups. *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 4473-4481.
5. A. A. Koridze, O. A. Kizas, P. V. Petrovskii, N. E. Kolobova, G. M. Mikheeva. Protonation of vinylidene ligand of triosmium cluster with subsequent migration of a hydrogen atom to the metallic core. *Dokl. AN SSSR*, 1987, 293, 117-119.
6. A. A. Koridze, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov. Reaction of Ru₃(CO)₁₂ with ferrocenylacetylene. X-ray crystal structure of Ru₂(CO)₆[C₄H₂(C₅H₄FeC₅H₅)₂]. *J. Organomet. Chem.*, 1992, 441, 277-284.
7. A. Albinati, F. Fabrizi de Biani, P. Leoni, L. Marchetti, M. Pasquali, S. Rizzato, P. Zanello. Redox control of light-induced platinum-cluster-to-iron charge transfer in bis(ferrocenylethynyl)-substituted hexanuclear platinum derivative. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 5701-5705.

8. A. A. Koridze, V. I. Zdanovich, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, P. V. Petrovskii. Synthesis of the gold-dirheniumferrocenylacetylide cluster. The crystal structure of $\text{Re}_2(\mu\text{-C}\equiv\text{CFc})\{\text{Au}(\text{PPh}_3)\}(\text{CO})_8$. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2001, 50, 2441-2444.
9. A. A. Koridze, A. M. Sheloumov, F. M. Dolgushin, M. G. Ezernitskaya, E. Rosenberg, A. Sharmin, M. Ravera. Bis(ferrocenylethynyl)-substituted digold-tettrarhenium cluster: Unusual structure and electronic communication between ferrocenyl groups. *Organometallics*, 2008, 27, 6163-6169.
10. რ. ჭედია, ო. ლეკაშვილი, ც. კაკულია, ლ. ჯანიაშვილი, მ. ბეროშვილი, თ. ქორქია, ქ. სარაჯიშვილი, ა. შელოუმოვი, ფ. დოლგუშინი, მ. ეზერნიცკაია. ფეროცენილ-ბუტადიინილის კომპლექსის $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-C}_4\text{Fc})(\text{CO})_8$ სინთეზი და მისი რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი. *საქ. მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერ.)*, 2011, 1-2, 12-17.
11. R. V. Chedia, F. M. Dolgushin, O. I. Lekashvili, Ts. V. Kakulia, L. K. Janiashvili, A. M. Sheloumov, M. G. Ezernitskaya, S. M. Peregodova, P. V. Petrovskii, A. A. Koridze. Cleavage of ferrocenylbuta-1,3-diynyl on a rhenium-gold cluster: Synthesis and molecular structure of $\text{Re}_4(\text{AuPPh}_3)(\mu_4\text{-C}_2)(\mu_3\text{-C}_2\text{Fc})(\text{NCMe})(\text{CO})_{13}$. *Inorg. Chim. Acta*, 2011, 378, 264-268.
12. N. S. Hush. Intervalence-transfer absorption. Part 2. Theoretical considerations and spectroscopic data. *Progr. Inorg. Chem.*, 1967, 8, 391-444.

Role of formation of metal nanoclusters in electrode reactions

T. Agladze, M. Gabrichidze

Georgian Technical University,
Tbilisi, Georgia
tamazagladze@emd.ge

Electrochemical phase transformation processes are of great importance in number industrial technologies such as metal recovery and plating, electrocatalysis and corrosion. Reactions of electrodeposition of metal atoms from the solution and their back dissolution involve the formation of metal nuclei, which in most cases represent surface clusters (M_c) consisting of a few metal atoms:



where M_s^{Z+} is a solvated metal ion. The overall electrode reaction is transference of one mole bulk metal (M_b) into nanocluster form.

Electrochemical cluster formation is driven by a potential drop across metal – solution interface (overvoltage). Since the formation of equilibrium surface crystal requires overcoming of energy barrier, a low probability of nuclei formation for transition metals with complex stable crystal structure (e.g. α -modification of manganese, which represents body centered cubic unit cell containing 58 atoms) under equilibrium and low overvoltage conditions are expected. Here we show that owing to high chemical reactivity of surface atoms of nanoclusters the metastable γ -modification of Mn can be formed via interaction with hydrogen atoms, which are adsorbed at the cathode in reaction parallel to reactions (1, 2):



Kinetic and structural data indicate that the rate of the overall electrode reaction is limited by the rate of recombination of hydrogen atoms resulting in the formation of hydrogen molecule and unstable metal crystal which at high cathode overvoltage transfers into stable α -modification [1]:



where m is close to 1.6. Recent study of interaction of Mn clusters and H_2 in gas phase reveals that clusters smaller than Mn_{15} were unreactive toward hydrogen, while Mn_{16} and larger clusters readily form hydrides [2]. It follows from the present study that in a condensed systems reactivity of manganese nanoclusters increases in comparison with gas phase clusters.

References

1. T. Agladze, M. Gabrichidze. *J. Phys. Chem.* (in press).
2. E. K. Parks, G. C. Nieman, S. J. Riley. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 3531.

Photo-activated DNA-dependent conformational transitions in silver nanoparticles

V. G. Bregadze¹, Z. G. Melikishvili², T. G. Giorgadze¹

¹I. Javakhishvili Tbilisi State University
E. Andronikashvili Institute of Physics
Tbilisi, Georgia

v.bregadze@aiphysics.ge, vbregadze@gmail.com, tamo.g@hotmail.com

²Georgian Technical University
V. Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia

melikishvili@cybernet.ge, z.melikishvili@gmail.com

Application of 1 – 2 nm silver nano-particles (AgNPs) in photo-chemo and photo-thermo therapy of dermal diseases is motivated by their strong light absorption at $\lambda = 430$ nm.

The goal of the present investigation is to study the interaction of AgNPs with thymus DNA by traditional and original spectra-photometric and thermo-dynamic methods and approaches in darkness and under photo-irradiation.

1. At the interaction of DNA with nano-particles hypsochromic shift of 6 nm and hypochromic effect of 20 % of AgNPs absorption band are observed.
2. At photo-irradiation ($\lambda = 436$ nm or full spectrum of visible band) of AgNPs – DNA complexes absorption spectra band width is changed from 140 to 360 nm at half-height. Besides, isosbestic point is observed.
3. Kinetic study of photo-diffusion has made it possible to determine desorption rate constant and desorption reaction activation energy that are equal respectively to $k_d \cong 9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $E_d \cong 80 \text{ kJ / mol Ag}^0$, for AgNPs bound with DNA.

It is shown that AgNPs represent liquid drops which moisture the DNA surface at interaction. At photo-irradiation of AgNPs – DNA complex DNA dependant conformational transition takes place due to fast and intensive heating.

Introduction

One of interesting tendencies in nano-technology is the application of metal nanoparticles in cancer photo-chemo and photo-thermotherapy. For the purpose it is important to choose materials and sizes of nanoparticles that are capable for: 1) conformational changes; 2) diffusion and 3) chemical transformations in the presence of DNA, light, temperature, ionic strength, redox agents and agents changing environment polarity. A fine example of such material can serve silver nanoparticles (AgNPs) having the size not more than 10 nm [1].

It is hard to overstate the role of metal ions, especially transition ones, in vital activity of organisms. Particular interest causes the interaction of metal ions such as Pt(II), Ag(I), Cu(I) with

DNA because metal induced point defects in DNA [2 – 4] can lead to point mutations and can participate in formation of cross-links between the chains of DNA. One of the interesting examples is the application of cis-diamine-dichlorine-platinum and so-called photo-cis-platinum for tumor treating. More and more articles have been published lately where the usage of metal nanoparticles particularly gold [5 – 9] and carbon [10, 11] ones for tumor photo-thermo-therapy is discussed. Silver nanoparticles are considerably rarely used for the purpose because one of their substantial properties is stability in solutions.

The goal of the present investigation is to study the interaction of AgNPs (1 – 2 nm) with thymus DNA by spectroscopic and thermodynamic methods in darkness and under photo-irradiation.

Materials and Methods

- Colloidal silver suspension in distilled water was prepared of AgNPs of 1 – 2 nm size (DDS Inc., D/B/A/, Amino Acid & Botanical Supply).
- Calf thymus DNA produced by Sigma was dissolved in 0.01 M NaNO₃ solution – background electrolyte, pH ~ 6.0. DNA concentration was evaluated by UV absorption spectrophotometer. Molecular extinction factor $\epsilon = 6600 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} (\text{P})$, $\lambda = 260 \text{ nm}$.
- Registration of absorption spectra was carried out by optical fiber spectrometer AvaSpec ULS 2048 – USB 2.
- Photo-irradiation was carried out in reactor with the fixed light beam in 1 cm rectangular fluorescent quartz cell. In the same cell with the interval of 5 min absorption spectra of irradiated solutions were registered by Avantes spectrometer. Before each absorption registration the cell was shut with a shutter that protected the solution from photo irradiation. Registration time was 8 msec. As a source of radiation xenon arch discharge lamp with rating of 35 W in glass balloon was used. At solution irradiation water filter and light filter with light wave transmission $\lambda = 436 \text{ nm}$ were used. Radiation power in the cell was 300 mW for water filter and 15 mW for water filter matched with light filter ($\lambda = 436 \text{ nm}$).

Results and Discussion

Fig. 1 shows the spectra of AgNPs, AgNPs – DNA complexes.

The analysis of spectra given in Fig.1 demonstrates that DNA at interaction with AgNPs causes hypsochromic shift of absorption band on 6 nm and 20 % hypochromic effect. Blue shift points out that a kind of disintegration (loosening), i.e. attenuation of interactions between silver atoms has taken place. And the decay of intensity means partial corrosion of AgNPs [1].

Kinetics of AgNPs photoirradiation has been studied. Figs. 2 and 3 show superposed absorption spectra of AgNPs and AgNPs in complex with DNA before and after irradiation using water filter.

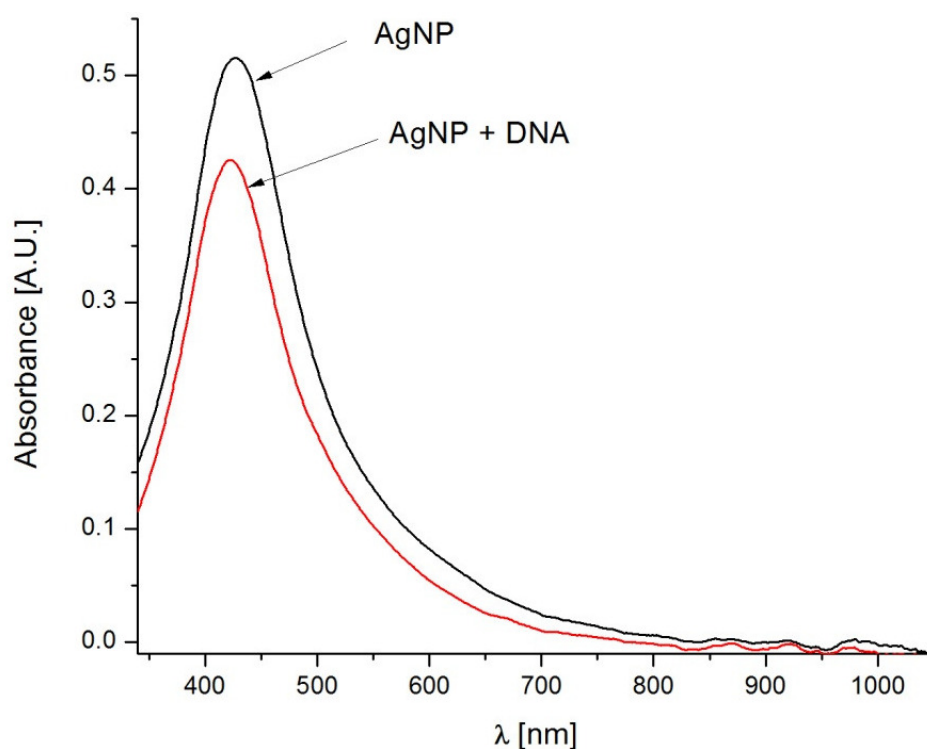


Figure 1. Absorption spectra of AgNPs and AgNPs – DNA complexes. [AgNPs] – $0.72 \cdot 10^{-4}$ mol (Ag^0), [DNA] – $1.6 \cdot 10^{-4}$ mol (P), $[\text{NaNO}_3]$ – 10^{-2} mol.

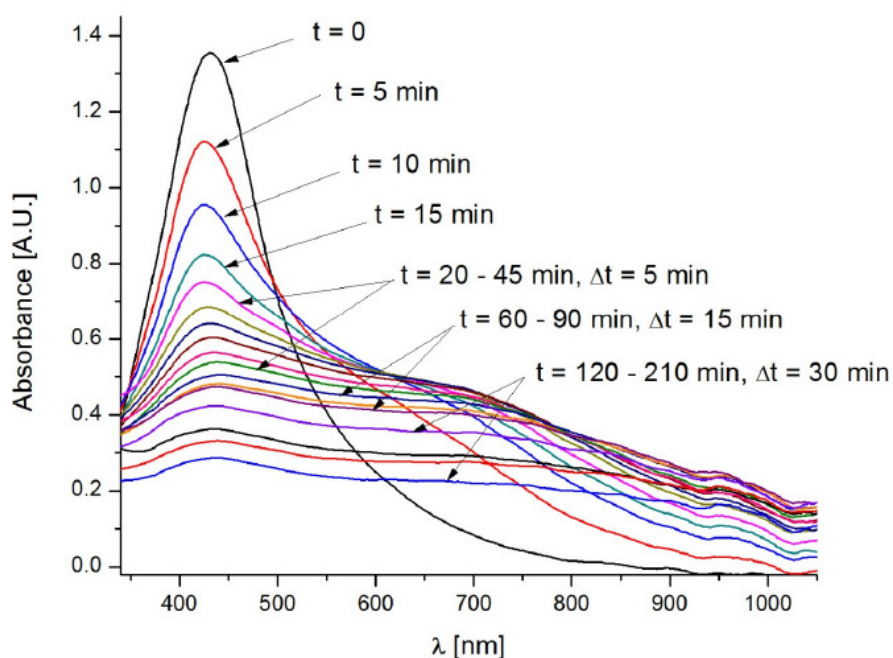


Figure 2. Absorption spectra of AgNPs before and after irradiation (5 min interval). [AgNPs] – $1.94 \cdot 10^{-4}$ mol (Ag^0), $[\text{NaNO}_3]$ – 10^{-2} mol.

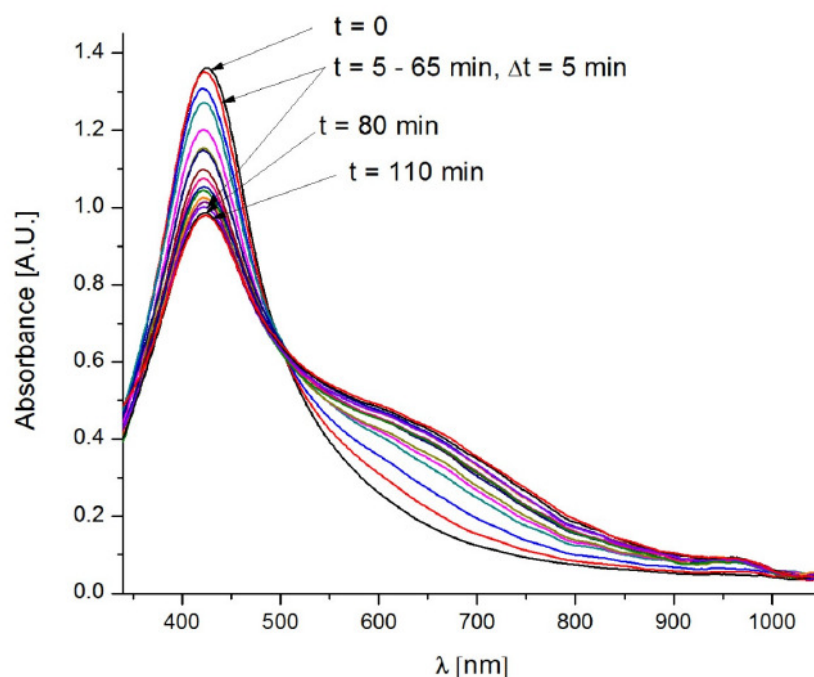


Figure 3. Absorption spectra of AgNPs – DNA before and after irradiation (5 min interval). AgNPs] – $1.94 \cdot 10^{-4}$ mol (Ag^0), [DNA] – $1.6 \cdot 10^{-4}$ mol (P), [NaNO_3] – 10^{-2} mol.

The analysis of the spectra on Figs. 2 and 3 demonstrates that only the irradiated complexes AgNPs – DNA have distinctly expressed isosbestic point. The test with the free AgNPs shows that as a result of photoirradiation desorption of silver atoms and their oxidation to Ag^+ ions takes place. The presence of isosbestic points in the absorption spectra of irradiated AgNPs – DNA complexes proves that the system has two states, i.e. AgNPs – DNA complex has two forms of existence joint by structural photodiffusive transition from one form, e.g. spherical one, to extended long and probably one-dimensional form along DNA double helix. The analysis of the spectra really shows with good correlation $\leq 5\%$ that space under the spectra is preserved which means that there are no changes in chromophore electron structure. Besides, half width of absorption spectra $\Delta\lambda_{1/2}$ is changed from 140 to 360 nm. Red shift and widening of AgNPs band points out to the typical for molecular systems increase of electron conjugation (linear and cyclic conjugated systems [12]).

The company nanoComposix [13, 14] gives sample absorption spectra for spherical AgNPs with particle sizes of 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 and 100 nm at the same mass concentration 0.02 mg / ml. The given data show that with the increase of the size of the particles widening of the red shift of absorption band can be observed. It is notable that despite the growth of the particle size, i.e. decrease of their total number in the solution, the intensity of absorption bands for nanoparticles with the sizes from 10 to 40 nm is not practically changed, only a small shift of absorption band maximums can be observed. The above explicitly points out that chromophore units are silver atoms and not nanoparticles. Thus, we can draw a conclusion that silver atoms in AgNPs are sufficiently isolated and bound together by dispersion interaction (induced dipole-induced dipole). As these interactions are performed in water surrounding they should be considerably amplified at the expense of so called hydrophobic effect [15], that means compaction and then minimization of the surface (decrease of the system entropy).

We especially point out that in nanoparticle, which consists of one kind of atoms, along with the mentioned dispersial interaction, the so-called resonance interaction should take place [16]. Such types of interactions are typical for molecular crystals and they usually lead to exciton splitting of the principal absorption band. Inevitable condition for exciton splitting is the presence of a system consisting of identical groups and having hard structure [17]. The absence of splitting can mean that AgNPs (1 – 2 nm) under investigation (Fig.1) have liquid structure resembling a drop which under definite conditions (such as temperature, photo-irradiation, variations in dielectric constant of the environment) should be characterized by conformational transitions. So, once again analyzing absorption spectra presented in Fig. 1 we can make this conclusion – hypsochromic shift shows not only loosening of AgNPs but moreover the transfer of the drop into a spherical segment (wetting angle $\theta < \pi/2$). It means that DNA surface is moistened by silver nanoparticles. First of all it is connected with great affinity of soft ions (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{++} , etc.) and metal ions M^0 with DNA double helix [4]. Photo-diffusion of AgNPs (see Fig. 3) on DNA double helix resembles flesh-desorption phenomena – fast heating of AgNPs by photons, then desorption of silver ions with their following adsorption by DNA double helix, including creation of cross-links between silver atoms and DNA chains.

We have also carried out evaluation of energy needed for heating of AgNPs (1 – 2 nm). Under the condition when atomic (specific) heat capacity of liquid silver is equal to $30.5 \text{ J / g atom} \cdot \text{grad}$; single photon energy ($\lambda = 430 \text{ nm}$) is $46.2 \cdot 10^{20} \text{ J}$. It is possible to heat a single silver nano-particle (size 1 nm) consisting of 30 silver atoms up to 610 K; in case when a silver nano-particle has a size of 2 nm, i.e. consists of 240 atoms, it will be heated up to 340 K. It means that photo-irradiation ($\lambda = 430 \text{ nm}$) is absolutely able to cause the photo-diffusion of AgNPs, especially of those whose size is about 1nm. To check the concept we have carried out thermodynamic kinetic analysis of absorption spectra of AgNPs – DNA complexes (see Fig. 3).

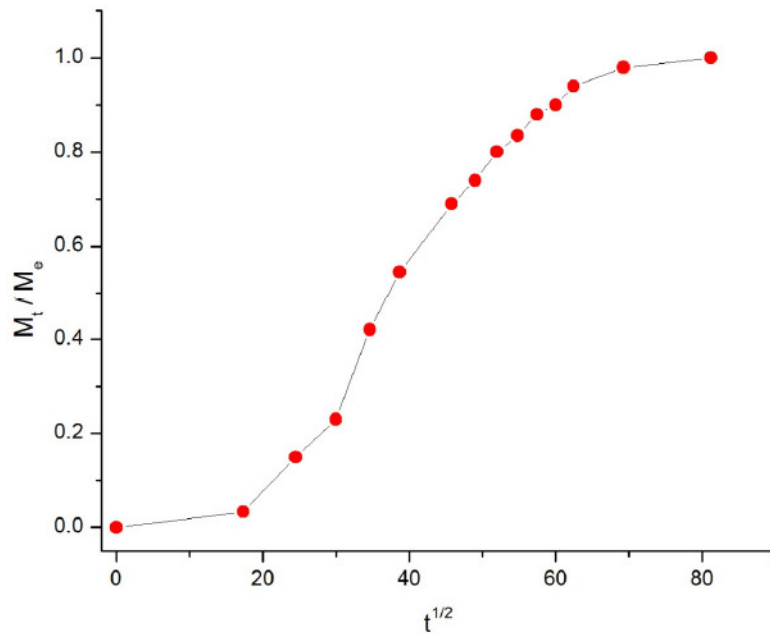


Figure 4 Kinetic curve of photo-desorption in M_t / M_e and $t^{1/2}$ coordinates for AgNPs bound with DNA.

Let's consider the changes in absorption spectra for photo-irradiated AgNPs – DNA complexes given in Fig. 3 versus the duration of irradiation in M_t / M_e and $t^{1/2}$ (see Fig. 4). $M_e \equiv A_{t=0} - A_{t=6600}$ is the number of silver atoms in nanoparticles at the beginning (absorption A_t when $\lambda = 430$ nm at $t = 0$), $M_t \equiv A_{t=0} - A_t$ is molar quantity of silver atoms desorbed by the time moment t (difference between absorption $A_{t=0} - A_t$ at $\lambda = 430$ nm). As it can be seen the curves in Fig. 4 have S-shape form both for photo desorption kinetics of silver atoms from the surface of free AgNPs and AgNPs – DNA complexes. S-shape appearance of the curves denotes that photo-induced desorption of atoms is a complex and multiphase process [18]; it is diffusion of silver atoms from the inner part of a nanoparticle to its surface, conformational changes in the particles especially in those ones that are adsorbed on DNA surface. Next we consider the results given in Figs. 2 and 3 in $\ln [M_e / (M_e - M_t)]$ and t coordinates, which are given in Fig. 5.

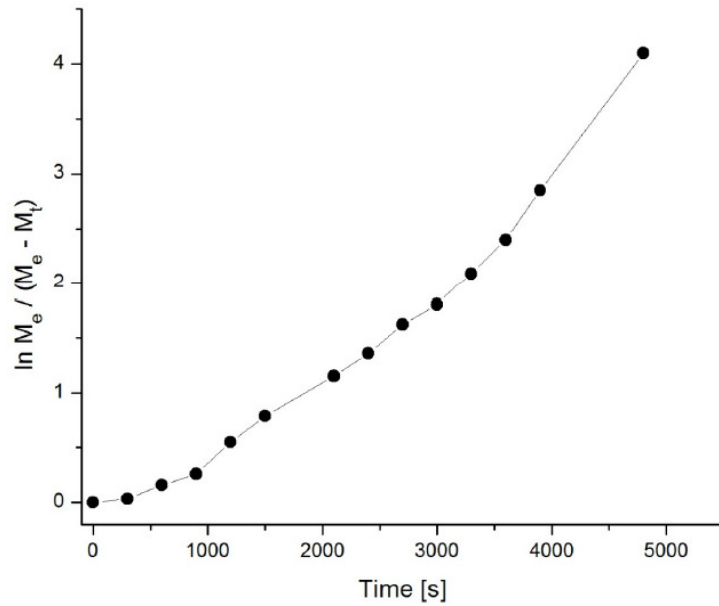


Figure 5. Kinetic curve of photo-desorption in $\ln [M_e / (M_e - M_t)]$ and t coordinates for AgNPs bound with DNA.

The analysis of the curve shows that only initial stage of the given curves of desorption kinetics obey linear law of first-order equation $\ln [M_e / (M_e - M_t)] = k t$. The constant of desorption rate of silver atoms from the surface of AgNPs has been evaluated from the slopes of the curves and the data is: for AgNPs bound with DNA $k_d \cong 9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. The value allow us to evaluate desorption reaction activation energy E_d using the equation $k_d = \nu_0 \exp(-E_d / R T)$, where ν_0 is pre-exponential factor assumed as $\nu_0 \approx 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (reciprocal quantity to silver atom oscillation time in nanoparticles). In this case we have got the following value for E_d at $T = 300$ K and $E_d \cong 80 \text{ kJ / mol Ag}^0$ for AgNPs bound with DNA. As $E_d = E_a + Q_a$, where E_a and Q_a are activation energies for starting activation and heating of nanoparticles, so $Q_a \cong 80 \text{ kJ / mol Ag}^0$ under the condition that formation of nanoparticles is not an activated value. The values of heat are specific for cluster nanostructures [19, 20].

Next we give evaluation of life time for Ag^0 complex with DNA. As far as in 1996 one of the authors [21] proposed a thermodynamic model of interaction between small ligands and DNA.

Based on the example of interaction between the ions of transition metals and DNA it was shown that the life time of the complexes τ is connected to equilibrium characteristic by stability constant K and equation $\tau = \tau_0 K$, where τ_0 is the duration of the fluctuation excitation of the adsorbing ligands or molecules interacting with a solid surface and it lies between 10^{-11} and 10^{-10} s. Silver atom photo-desorption from the surface of nanoparticles, which are in DNA complex, has desorption activation energy of 80 kJ / mol Ag^0 and, consequently, we can assume that photo-induced diffusion of AgNPs on DNA double helix takes place along with activation of silver atoms desorption energy equal to 80 kJ / mol $\cdot \text{Ag}^0$ and thus we can state that the energy of Ag^0 interaction with DNA double helix is not less than 80 kJ / mol Ag^0 . In accordance with the equation $\Delta G = -R T \ln K$ and with the application of the evaluated energy 80 kJ / mol Ag^0 we assume that the stability constant of the complex is not less than 10^4 and, consequently, life time of the complexes is equal to 10^4 s. Life-times of 1 s order and more are characteristic for inter-strand interactions with the participation of transition metal ions, so called cross-links [20]. As far as in 1969 Wilhelm and Daune [22] showed that Ag^+ ions form cross-links between DNA chains thus releasing protons bound with N₁ guanine and N₃ thymine into the solution. We have estimated stability constants of Cu^+ and Ag^+ ions with DNA which are equal to $pK = 10.8$ for Ag^+ and $pK = 14.9$ for Cu^+ . Thereafter the change of free energy for Ag^+ is 63 kJ / mol and 86 kJ / mol for Cu^+ and lifetimes are 0.63 s for Ag^+ and $8.6 \cdot 10^3$ s for Cu^+ [4].

Conclusions

Using spectrophotometry and thermodynamic approaches we have shown that 1) at interaction with DNA – AgNPs are adsorbed on it and only partial corrosion of nanoparticles at the level of Ag^+ ions is observed; 2) at photo-irradiation ($\lambda = 436$ nm or full spectrum of visible band) desorption of silver atoms from the surface of AgNPs takes place. The atoms are first adsorbed on the surface of DNA and then penetrate inside the double helix (cross links between complementary DNA base pairs) making prolate stretched structure (AgNPs absorption spectrum width is changed from 140 to 360 nm at half-height); 3) Kinetic study of photo-desorption has made it possible to determine desorption rate constant k_d and adsorption heat Q_a that are equal to $k_d \cong 9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$; $Q_a \geq 80$ kJ / mol Ag^0 for AgNPs bound with DNA. 4) It is shown that AgNPs represent liquid drops which moisture the DNA surface at interaction. At photo-irradiation of AgNPs – DNA complex DNA dependant conformational transition takes place due to fast and intensive heating.

Acknowledgments

The work was partly supported by the Grant No GNSF/ST09-508-2-230.

References

1. V. Bregadze, S. Melikishvili, Z. Melikishvili, G. Petriashvili. *Proc. 1st Int. Conf. "Nanochemistry and Nanotechnologies"*. 2011, Tbilisi: Publ. House Universal, 136-140.

2. G. Natile, F. Cannito. *Metale Complex-DNA Interactious* (Eds. N. Hadjiliadis, E. Sletten). 2009, Chichuster: Blackwell Publ. Ltd, 135-173.
3. V. Morchan, A. Grandas. *Metale Complex-DNA Interactious* (Eds. N. Hadjiliadis, E. Sletten). 2009, Chichuster: Blackwell Publ. Ltd, 273-300.
4. V. G. Bregadze, I. G. Khutsishvili, J. G. Chkhaberidze, K. Sologashvili. *Inorganica Chimica Acta*, 2002, 339, 145-159.
5. T. Niidome, A. Shiotani, Y. Akiyame, A. Ohga, K. Nose, D. Pissuwan, Y. Niidome, Z. Yakugaku. 2010, *Review Japanese*, 130, 12, 1671-1677.
6. N. Khlebtson, L. Dykman. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 3, 1647-1671.
7. B. S. Sekhon, S. R. Kamboj. *Nanomedicine*, 2010, 6, 5, 612-618.
8. F. Ratto, P. Matteini, S. Centi, F. Rossi, R. Pini. *J. Biophotonics*, 2011, 4, 1-2, 64-73.
9. D. Pissuwan, S. Valenzuela, M. B. Cortie. *Biotechnol. Genet. Eng. Rev.*, 2008, 25, 93-112.
10. J. R. Whitney, S. Sarkar, J. Zhang, T. Do, T. Young, M.K. Manson, T. A. Campbell, A. A. Puretzky, C. M. Rouleau, K. L. More, D. B. Geohegan, C. G. Rylander, H. C. Dorm, M. N. Rylander. *Lasers Surg. Med.*, 2011, 43, 1, 43-51.
11. J. W. Fisher, S. Sarkar, C. F. Buchanan, C. S. Szot, J. Whitney, H. C. Hatcher, S. V. Torti, C. G. Rylander, M. N. Rylander. *Cancer Res.*, 2010, 70, 23, 9855-9864.
12. K. Higasi, H. Baba, A. Rembaum. *Quantum Organic Chemistry*, 1967, Moscow: Mir.
13. The effect of aggregation on optical properties: Data of firm nanoComposix, Silver Nanoparticles: Optical Properties. www.nanocomposix.com
14. The effect of size on optical properties: Data of firm nanoComposix, Silver Nanoparticles: Optical Properties. www.nanocomposix.com
15. M. V. Volkenshtein. *Molecular Biophysics*, 1975, Moscow: Nauka.
16. A. S. Davidov. *Theory of Molecular Excitons*, 1962, McGraw-Hill Book Co.
17. I. Tinoco Jr, A. Halpern, W. T. Simpson. *Polyaminoacids, Polypeptides and Proteins*, 1962, Univ. Wesconsion Press.
18. C. Rogers. *Physical and Chemical Problems of Organic Compounds in Solid State*, 1968, Moscow: Mir, 229-328.
19. Cluster ions. *Physical Encyclopaedia*, 2, 1990, Moscow, .372-373 (in Russ.).
20. Clusters. *Chemical Encyclopaedia*, 2, 1990, Moscow, 400-403 (in Russ.).
21. V. G. Bregadze. *Metal Ions in Biological Systems*, 32 (Eds. A. Sigel, H. Sigel), 1996, New York: Marcel Dekker, 453-474.
22. F. X. Wilhelm, M. Daune. *Biopolymers*, 1969, 8, 121.

Explosive fabrication of bulk nanostructured intermetallics in Ti – Al – B system

M. Chikhradze^{1,2}, A. Gigineishvili¹, N. Chikhradze^{1,3}, G. Oniashvili²

¹Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
chikhradzem@yahoo.com

²F. Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science
Tbilisi, Georgia

³G. Tsulukidze Mining Institute
Tbilisi, Georgia

In the paper, the results of investigations of the shock wave induced reactions in Ti – Al – B system are presented. Shock wave induced extreme conditions were formed by explosive loadings in the cylindrical scheme. Theoretically were calculated the energetic characteristics and stress tensor components in Ti – Al – B powders containing steel container. The phase constitution of obtained samples, microstructure and mechanisms of bulk intermetallics formation are investigated depending on the initial ratio of components and particles sizes in the reaction mixture. Welding zone of intermetallics and cylindrical surface of steel ampoule were studied and the micro-hardness distribution in the structure was determined.

Introduction

Alloys obtained in Ti – Al binary and Ti – Al – B ternary systems and technologies of their fabrication are the subject of continuous intensive investigations due their practical applications. Intermetallic compounds obtained in Ti – Al system are attractive materials for aerospace, machine and chemical applications [1 – 3]. They have high specific strength under tensile and compression conditions. At the same time they have good high temperature corrosion, oxidation, wear resistant properties and are widely used in chemical technologies. There are known several conventional methods of preparing alloys in Ti – Al system: mechanical alloying, self-propagating high temperature synthesis (SHS), laser engineered net shaping, etc.

Each method has advantages and disadvantages. Main problems of all above-mentioned technologies are connected with control of phase formation and fabrication of materials with desired homogenous structure. The significant extension of application area of the intermetallics, prepared in bulk form, is expected if they will be fabricated with nanostructure. The next main problem is limitation in shape and sizes of processed materials. Preparation of layered multifunctional materials *in situ* is limited as well.

The shock wave compaction technology (SC) has advantages, which becomes attractive in combination with SHS for common application. During the last years, numbers of investigations by a group of Prof. N. Thadani were carried out for understanding of mechanisms of SHS processes in

shock loaded reaction mixtures. The main purpose of investigations was the establishment whether the SHS is assisted or induced by shock waves. But on the base of author's conclusions can be said that the researches in this direction are not completed yet, especially for multi component systems. This method is very attractive, because of the simplicity and low cost of technology and good potential for obtaining different dimensional materials. The following mechanical treatment may be used for obtaining materials in ultrafine grained structure and different shapes. But in spite of above mentioned very important advantages, this method is too difficult to control, because of the rapidly propagated very high strain rate conditions, formed under shock wave. Initiation of shock waves using explosives is dangerous as well, if using sensitive and powerful explosive materials, which generate necessary high pressure on the shock wave front. Accordingly, the correct modeling of the shock wave induced reaction in Ti – Al – X system, experimental testing and determination of optimal technological characteristics is very actual for prediction of results and controlling of phase compositions of intermetallics.

In this research, it has been made the preliminary theoretical calculations of stress tensor components, estimation of energetic conditions using the classical and empiric relations and experimental adiabatic conditions of Ti and Al / B under the shock wave loadings. The calculated results were tested experimentally, correlated and confirmed. The hardness distribution and structure of compacted Ti / Al / B intermetallic in different zone was investigated.

Theoretical investigations

Stress components in the Ti, Al and B under explosive loadings, were calculated using the solutions of a dynamic model [4]. It was taking into account that the powder blend is situated into the steel ampoule. Pressure impulses generated by explosives (and propagated along the treated surface at the boundary explosive material-ampoule with the constant rate $V = V_{detonation}$) were estimated using the shock adiabatic. It is clear that stresses will be determined in multitude of real numbers if the conditions $V < C$, where C is the longitudinal sound speed in material.

Some characteristics of explosives, used for calculations are presented in Tab. 1. Distribution of normal stresses $\sigma_r = f(y, x_0, t_0)$, in loaded assembly of cylindrical geometry are presented in Figs. 1 and 2.

Table 1. Composition and detonation characteristics of explosive materials [4, 5].

Explosive material	Density, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg / m}^3$	Detonation rate $V, \text{ m / s}$	Pressure, $P \cdot 10^{-9} \text{ N / m}^2$
79 % NH_4NO_3 + 21 % $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	1.0 – 1.2	3600 – 4800	10
95 % NH_4NO_3 + 5 % $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	1.00	1700	5
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_6$	1.0	6050	20

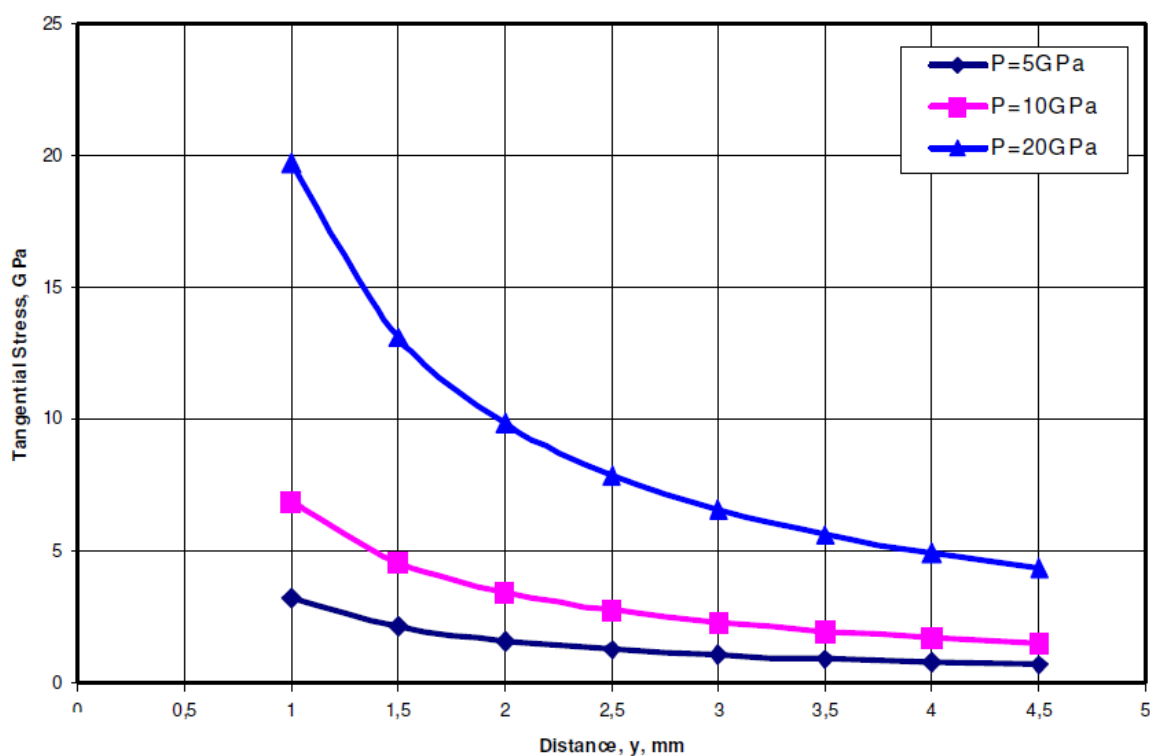


Figure 1. Distribution of normal stresses in the shock loaded Ti / Al composition.

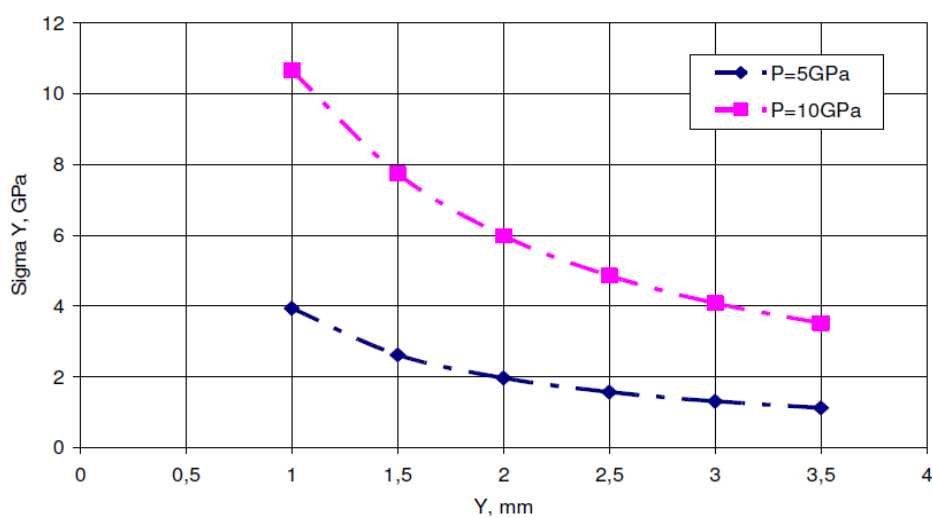


Figure 2. Distribution of normal stresses in shock loaded B.

Taking into account the above presented calculations and Ti – Al and Ti – B phase diagrams, we can determine the desired stress-deformed state of composition for obtaining optimal results during explosive loadings.

Experimental procedure

Starting elemental powders used for experiments were: nanostructured Al (99.0 % purity) and Ti (99.0 % purity), and amorphous B (of purity 99.6 %, containing: C – 0.13 %, Cl – 0.05 %, and Ti – 0.02 %).

metallic impurity totals – 0.5 %; specific surface – $14 \text{ m}^2 / \text{g}$). Three initial compositions consisting of Ti / Al and Ti / Al / B elemental molar ratios of 1.38 : 1.25, 0.5 : 0.5 : 2.0 and 0.2 : 7.0 : 0.2 were prepared for compaction under shock wave, generated by chemical explosions.

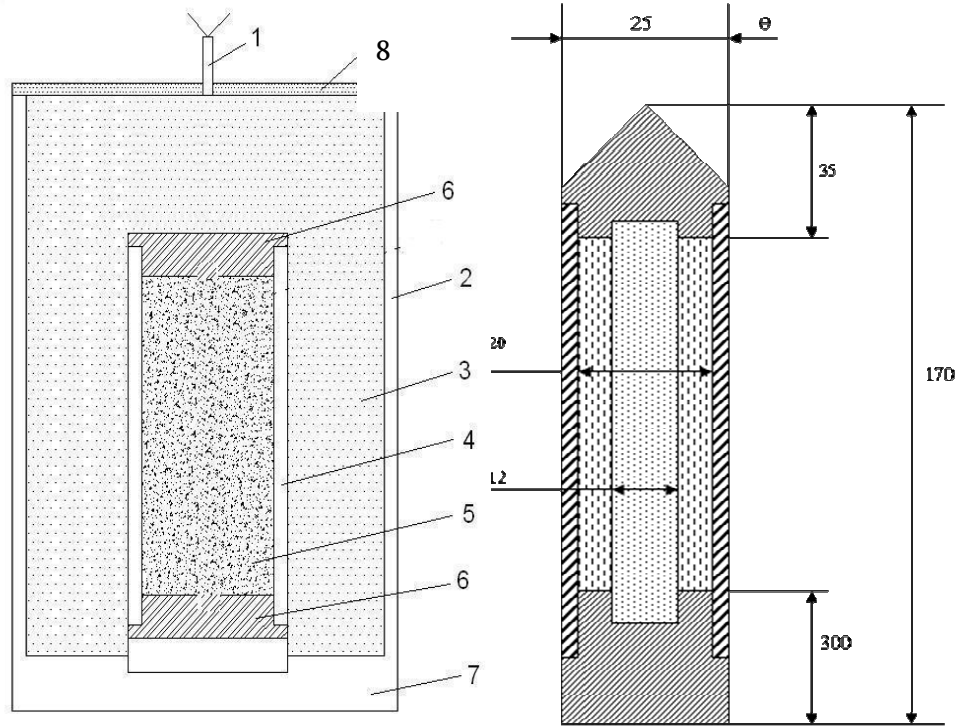


Figure 3. Scheme of EC / SHS setup: (1) electrical detonator, (2) explosive's container, (3) explosive, (4) steel tube, (5) reaction mixture, (6) steel plugs, (7) base table, (8) central rod, (9) detonator seizer.

The ratio of Ti, Al and B were selected according phase diagrams and focused on formation of intermetallics TiAl_3 and TiB_2 phases. The precursors were processed in ball mill for activation of surfaces before compaction. Particle size was in range of $40 - 80 \mu\text{m}$. For powder compaction the axial-symmetric experimental set-up of cylindrical geometry was chosen. Scheme of shock wave loading of assembly is shown in Fig. 3. A cylindrical steel rod (4), 8mm in diameter, was placed along the powder container – tube axis. The powder was packed in a low carbon steel (St. 3) tube around the central steel rod and pre-densification up to 50% of theoretical mass density. The powder container closed in top and bottom sides by steel plugs. The length of powder container was 120 mm, diameter – 22 mm, wall thickness – 4 mm. The assembly was placed in cardboard pipe (explosive container), 44 mm in diameter and 164 mm in length and surrounded with powdered explosive materials. The ammonite, 50 wt. % ammonite – 50 wt. % ammonium nitride and hexogen were used as a explosives.

On the top side of explosive container placed the drilled disk – detonator seizer and after charging the set-up were detonated electrically. Pressure and high temperature on the front of shock wave configuration, in the Al – Ti system induce combustion syntheses and realized the *in situ* process of shock compaction + SHS (EC / SHS).

Results and discussions

Compacts of cylindrical geometry were obtained after EC/SHS consolidation and some of them followed by rolling 50 % deformation at 750 °C. The photographs of the compacts, cut from the long dimensional cylinders and rolled one of ellipse form are shown on Fig. 4.



Figure 4. Photograph of SC / SHS compacted Ti / Al / B samples of different shape.

It must be mentioned, that the central rods (4 on Fig. 3) prevents and decreases Mach stream effect influence in assembly, loaded by shock wave, induced ammonium nitride containing explosives. At the same time, in such conditions is formed special configuration of induced / reflected / unloading waves in ampoule preservation and increase impact time (as result, increase in the workability of explosive energy). Using more powerful explosive-hexogen, gives destructive effects in the bottom of the assembly.

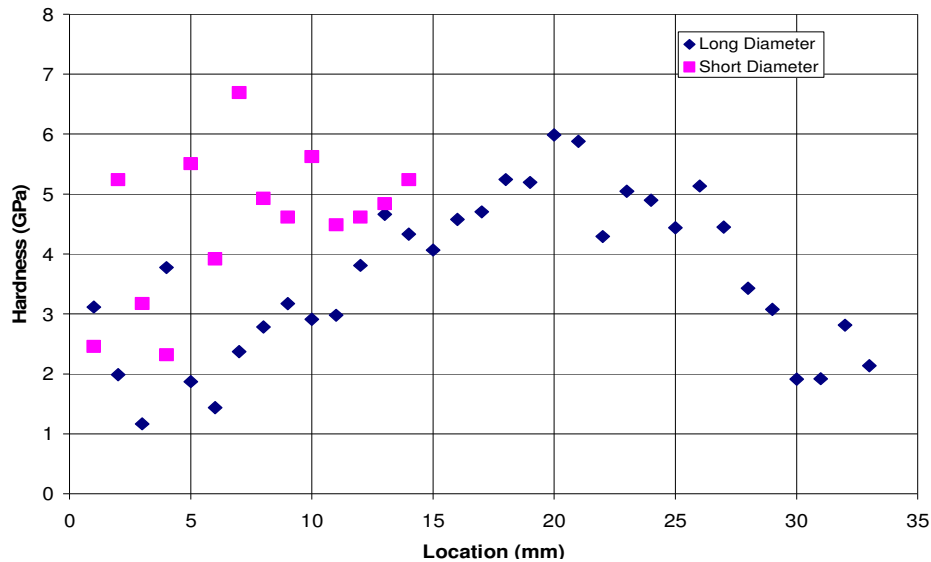


Figure 5. Hardness versus position from the line of indents on ellipse shape, obtained after 50 % rolling of compacted sample obtained by SC / SHS from Ti / Al / B composition.

Following SC / SHS, the compacts were recovered in different shapes and prepared for investigations. The density of specimens were determined (cut from different part of samples), by the Archimedeian method. Investigations on hardness distributions along the diameters were performed on samples 1 and 2 using a diamond Berkovich indenter probe. The line ran along the

radius from the edge to the center across the diameters (long and short in case of ellipse shape). Spacing of the indents was decreased near the interfaces of the intermetallics and steel. The loading function consisted of a five-second linear loading segment to a peak load of 10 mN. Character of microhardness distribution along the diameters of ellipse shape cross section of SC / SHS + 50 % rolled Ti / Al / B compact is shown on Fig. 5. As we can see the curve of distribution of above properties (between intermetallics and steel surfaces in the welding zones) is close to periodic function shape, the change is quite smooth, which is very important for stability and reliability of functioning in extreme conditions. The distribution of Al, Ti and B in the structure as well as type and sizes of pores in compacts were determined. The pore sizes are in range of (25 – 75) μm and total porosity of compacted samples is up to 2.25 % (Fig. 6).

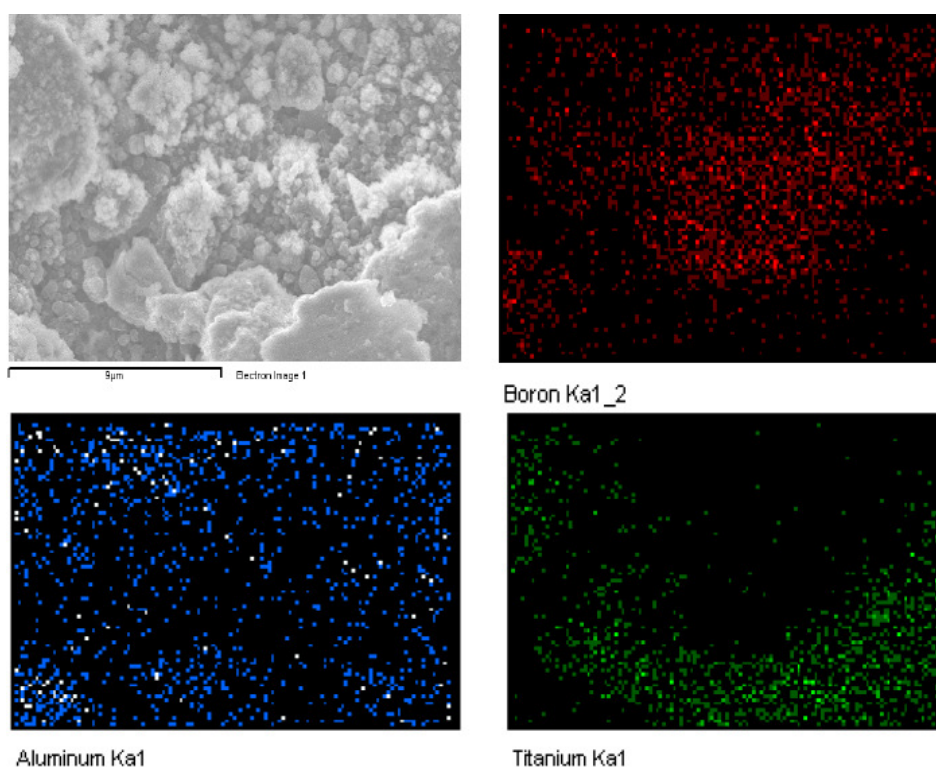


Figure 6. Distribution of Ti, Al and B in 0.5 Ti / 0.5 Al / 2 B compact.

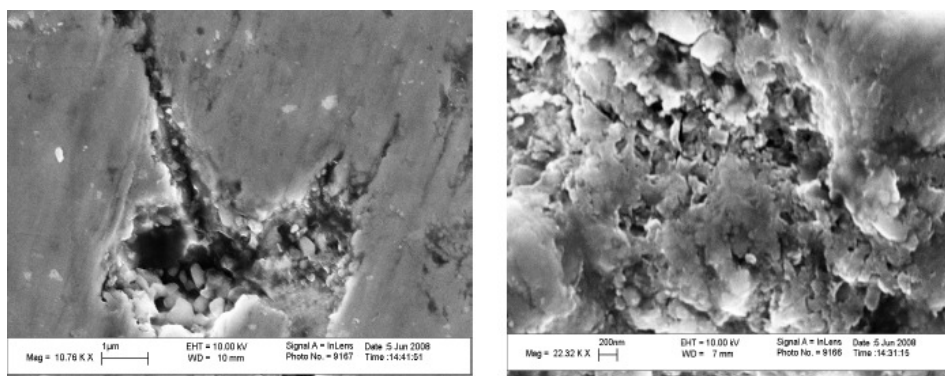


Figure 7. SEM images of bulk Al-Ti-B sample.

The recovered SW/SHS compacts were investigated using scanning electron microscopy (SEM) SEM-800. The formation of nanostructured bulk samples by shock induced / assisted SHS reaction SEM images was confirmed (Fig. 7).

Conclusions

The Investigations were carried out to explain formation of titanium aluminide intermetallics via reaction under shock wave compaction. Ti-Al-B powders of three different compositions were explosively loaded in cylindrical mode and successfully realized shock-wave induced SHS reactions. The stress components, generated by pressure impulse, propagated along the surface by constant rate velocity have been theoretically calculated. The calculated results were compared with experimental result and were confirmed. Microhardness distribution along the diameter was determined of synthesized samples. The SEM analyses were carried out for investigation of microstructure and phase composition. The porosity was estimated using the optical microscope and possibility of obtaining high dense nanostructured compacts was confirmed.

References

1. A. M. Limarga, D. S. Wilkinson. Creep-driven nitride scale growth in γ -TiAl. *Acta Materialia*, Inc. Actamat., 2006.07.024.
2. H. B. Lee, S. H. Kim, S. W. Kang, Y. H. Han. Characterization of mechanically alloyed Ti-Al-B nanocomposite consolidated by spark plasma sintering. *British Ceramic Trans.*, 2003 102, 6, 231.
3. D. Horvitz, I. Gotman. Pressure-assisted SHS syntheses of MgAl_2O_3 -TiAl in situ composites with interpenetrating networks. *Acta Materialia*, ISSN 1359-6454.
4. N. M. Chikhradze, L. J. Kecskes, I. Lomidze, L. A. Japaridze, A. B. Peikrishvili. Calculation of stress deformed conditions of explosive loaded powder materials. *PM² TEC*, 2002, Orlando.
5. F. A. Baum, K. P. Ctaniukovich, B. I. Shekhter. *Explosion Physics*. 1959, Moscow: GIFML.

Bulk nanostructured materials obtained by shock waves compaction of nanocrystalline Al and coarse Ti

N. Chikhradze^{1,2}, C. Politis³, A. Gigineishvili¹, M. Chikhradze¹, G. Oniashvili¹

¹Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia

²G. Tsulukidze Mining Institute
Tbilisi, Georgia

³University of Patras
School of Engineering
Patras, Greece
c.politis@des.upatras.gr

Theoretical and experimental Investigations of shock wave consolidation processes of Ti – Al nano sized and ultra-disperse powder compositions are discussed. For theoretical calculations of the shock wave loaded materials were used the hydrodynamic theory and experimental adiabatics of Ti and Al. The normal and tangential stresses in the cylindrical steel tube (containers of Ti – Al reaction mixtures) were estimated using the partial solutions of elasticity theory.

The mixtures of ultra-disperse Ti and nano sized ($\max \leq 50$ nm) Al powder compositions were consolidated to full or near-full density by explosive-compaction technology. The ammonium nitride based industrial explosives were used for generation of shock waves. To form ultra-fine grained bulk TiAl intermetallics with different compositions, ultra-disperse Ti particles were mixed with nano-crystalline Al. Each reaction mixture was placed in a sealed container and explosively compacted using a normal and cylindrical detonation set-up. Explosive compaction experiments were performed in range of pressure impulse (5 – 20 GPa) at elevated temperatures.

Structural investigations (SEM) and micro-hardness measurements were used to characterize the intermetallics structure composition and mechanical properties. The results of analysis revealing the effects of the compacting conditions and precursor particles sizes, affecting the consolidation and the properties of this new ultra high performance alloys are discussed.

Introduction

Properties of nanostructured materials, formed from nanopowders show that they are fundamentally differing in comparable of large grained materials, exhibit significantly increased wear and corrosion resistant properties, have ideal compatibility of strength and elasticity and characterized by super-plasticity. If the grain's sizes are less / or close with the visible light's wave-length than the materials have specific optic, thermal, electric and magnetic properties.

Composites obtained in Ti – Al systems and technologies of their fabrication are the subject of continuous intensive investigations due their practical applications. They are attractive materials

for aerospace, machine and chemical applications [1 – 5]. They have high specific strength under tensile and compression conditions, good high temperature corrosion, oxidation and wear resistant properties and widely used in chemical technologies. Improvement of above mentioned unique properties are expected if they will be prepared in nanostructured form.

There are several known methods for obtaining nanostructured materials, including: hot isostatic pressing (HIP), spark plasma syntheses (SPS), mechanical alloying (MA), laser engineered (LE) net shaping and etc., but they have limitations in shape and sizes, areas of applications and are low effective for production. Methods to produce dimensional and large quantities of nanostructured composites, applicable in practice are reduced. An attractive from them is a) method of controlled devitrification of amorphous solids (CDA) [1] and b) Self propagating high temperature syntheses (SHS) in thermal explosion mode (TE) [2]. The CDA requires the generation of the amorphous precursor and MA combined with appropriate consolidation techniques. SHS in TE modes needs to combine preheating, combustion syntheses and densification equipment and too difficult for controlling of structure formation and obtaining stable results.

The shock wave loading of high exothermic reactants allows generate *in situ process* of shock wave activated SHS + shock consolidation (SHS SC). It does not require additional power supply from outside sources. Because the dynamic compression is accompanied with adiabatic expansion the high rate cooling conditions is guaranteed and the high pressure structures are preserved.

The most simple and cheap technique for generation of high intensity shock waves (high pressure / energy) is blasting of condensed explosions. SHS SC technology became an attractive for obtaining of materials with metastable, amorphous and nanostructures, because above mentioned advantages. It is known [3] that the mode, mechanism and dynamic of SHS reactions strongly depended on the characteristics of reactants: particle sizes / free surface, green density, melting point end etc. The aluminum nanoparticles that have small grain size, high surface areas, high stored-energies and low melting point may significantly change the conditions of phase formation in intermetallides.

The aim of research was investigation of composites obtained from nanocrystalline aluminium and ultrafine titanium powders produced under shock wave compression.

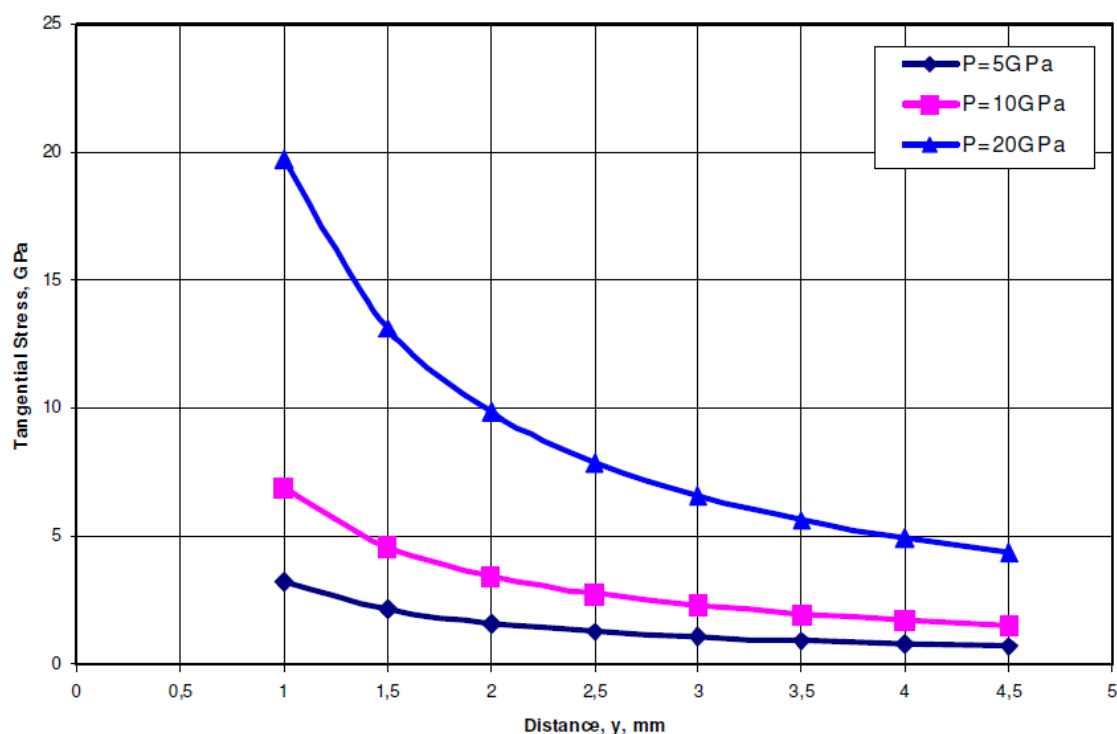
Theoretical investigations

Stress components in the Ti and Al under shock wave loadings, were calculated using the solutions of a dynamic model [6]. It was taking into account that the powder blend is situated into the ampoule, produced from low carbon steel. Pressure impulses generated by explosives (and propagated along the treated surface at the boundary explosive material-ampoule with the constant rate $V = V_{detonation}$) were estimated using the shock adiabatic. It is clear, that stresses will be determined in multitude of real numbers if the conditions $V < C_l$, where, C_l is the longitudinal sound speed in material.

Some characteristics of explosives, used for calculations are presented in Tab. 1. Distribution of normal stresses $\sigma_y = f(y, x_0, t_0)$, in loaded Fe (Ti / Al) assembly of cylindrical geometry are presented in Fig. 1.

Table 1. Composition and detonation characteristics of explosive materials [7].

Explosive Material	Density, $\rho \cdot 10^{-3} \text{ kg / m}^3$	Detonation rate $V, \text{ m / s}$	Pressure on St. 3, $P \cdot 10^{-9} \text{ N / m}^2$
79 % NH_4NO_3 + 21 % $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	1.0 – 1.2	3600 – 4800	10
95 % NH_4NO_3 + 5 % $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$	1.00	1700	5
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_6\text{H}_6$	1.0	6050	20

**Figure 1.** Distribution of normal stresses in the shock loaded Fe (Ti / Al) composition.

Taking into account the above presented calculations and phase diagrams of Ti–Al, we can determine the desired stress-deformed condition of Fe-ampoule and thermodynamic of Ti/Al composition for obtaining optimal results during explosive loadings.

Experiment procedure

Starting elemental powders used were coarse Ti (99.0 % purity) and nanocrystalline Al (of purity 99 %; APS: 18 nm, max < 50 nm; SSA: 40 – 60 m² / g; morphology: spherical; bulk density: 0.08 – 0.20 g / cm³; true density: 2.70 g / cm³) produced by MTI corporation, Richmond, USA. Initial compositions of reaction mixture consisting of Ti : Al elemental molar ratios of 1.00 : 1.00 (64 wt. % Ti : 36 wt. % Al) were prepared. In order to obtain ultrafine structure from Ti-coarse particles and activate surfaces of both type of particles as well as to reach homogenous distribution of components, the precursors were processed in ball mill before compaction. The treatment was

carried out in a high energy ball mill during 2 hours, in cemented carbide grinding media and ball to powder ratio 15 : 1. Shock wave compaction of the Ti–Al blend was performed in the axial-symmetric experimental set-up of cylindrical geometry. For shock wave generation the 100 % ammonite, mixture of 50 wt. % ammonite / 50 wt. % ammonium nitride and 100 % hexogen were used as explosives. Scheme of shock wave loading of assembly is shown in Fig. 2.

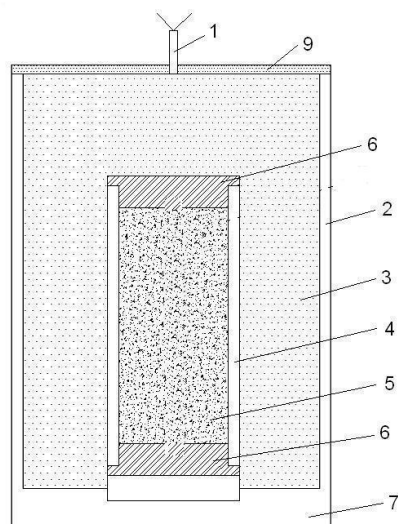


Figure 2. Scheme of EC / SHS setup: (1) electrical detonator, (2) explosive's container, (3) explosive, (4) steel tube, (5) reaction mixture, (6) steel plugs, (7) base table, (9) detonator seizer.

The powder was packed in a low carbon steel (St. 3) tube and pre-dandified up to 50 % of theoretical density. The powder container closed in top and bottom sides by steel plugs. The length of powder container was 120 mm, diameter – 22 mm, wall thickness – 4 mm. The assembly was placed in cardboard pipe (explosive container), 44 mm in diameter and 164 mm in length and surrounded with powdered explosive materials. On the top side of explosive container placed the drilled disk – detonator seizer and after charging the set-up were detonated electrically. Pressure and high temperature on the front of shock wave configuration, in the Al–Ti system induce combustion syntheses and realized the *in situ* process of shock compaction + SHS (SC / SHS).

Results and discussion

Compacts of cylindrical geometry were obtained after EC / SHS consolidation. Photographs of the container and compacts, cut from the long dimensional cylinders are shown on Fig. 3.



Figure 3. Photograph of loaded ampoule-container (b) and compacted samples (a, c).

Table 2. Some characteristics of SC / SHS compacts.

Density, g / cm ³	3.02
Specific thermal conductivity, W / cm · °C	$3.6 \cdot 10^{-2}$
Specific electrical resistivity, $\Omega \cdot \text{cm}$	$(67 - 94) \cdot 10^{-3}$
Average microhardness of gray phase H_v , kg / mm ²	204
Average microhardness of white phase H_v , kg / mm ²	145

High pressure (up to 10 GPa, developed by detonation of ammonium nitride based explosives, with detonation velocity ≤ 5000 m / s) generate the configuration of induced / reflected / unloading waves in ampoule preservation, initiate the SHS and simultaneously consolidate the formed phase composition. Using the more powerful explosive-hexogen gives destructive effects in the bottom side of the assembly. Following SC / SHS, the compacts were recovered in different shapes (Figs. 3a and c) and prepared for investigations. The density of specimens were determined (cut from different part of samples), by the Archimedean method. Investigations on hardness distributions along the diameters were performed under the loading 20 g. Spacing of the indents was decreased near the interfaces of the intermetalides and steel. The microstructure was investigated by microscope MIM-7. Besides the coefficient of thermal transition and specific electrical resistivity were measured for SC / SHS compacts. The results of measurements are presented in the Tab. 2 and microstructure on Fig. 4.

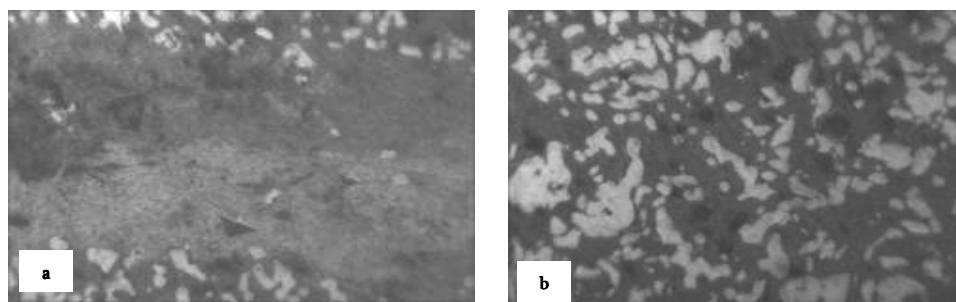


Figure 4. Microstructure of SC SHS compacts: a) transient zone, $\times 600$, b) central zone, $\times 750$.

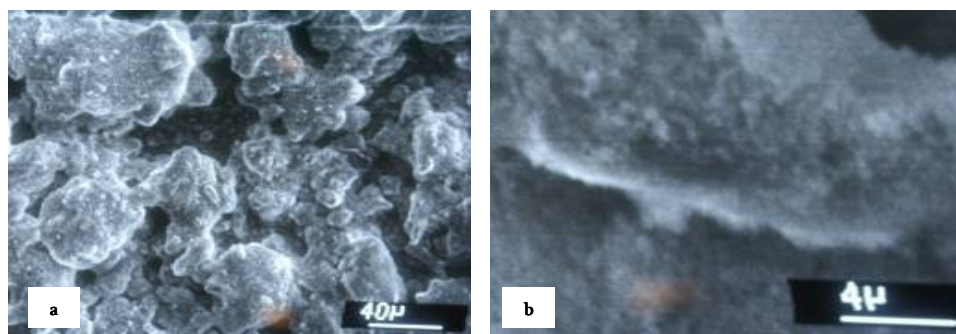


Figure 5. SEM micrographs: a) ball milled nano Al – Ti mixture; b) shock wave compacted bulk sample.

Besides the optical microscope, precursors and SC SHS compacts were investigated by SEM. The full cladding of Ti particles by Al during the milling is confirmed. SEM of the SEM micrograph

of sample, which was obtained in the *in situ* process (explosively induced SHS and shock wave compacting technology), show multi-phase structure, consisting from Ti, TiAl and Ti₃Al.

Conclusions

The Investigations of intermetallides obtained in explosively induced reaction of nanosized Al and coarse Ti powder were carried out. Powders of 64 wt. % Ti : 36 wt. % Al compositions were explosively loaded in cylindrical mode and successfully realized shock-wave induced SHS reactions. The stress components, generated by pressure impulse, propagated along the surface by constant rate velocity have been theoretically calculated. The calculated results were compared with experimental result and were confirmed. Density, specific thermal conductivity, specific electrical resistivity and microhardness of different phases of synthesized samples were measured. The X-ray, optical microscope and SEM analyses were used for investigation of microstructure and phase composition. The formation of bulk intermetallides near theoretical density, with critically low specific thermal conductivity was confirmed.

Acknowledgment

The designate paper has been fulfilled by the support of Georgian National Science Foundation (Grant # GNSF/PRES08/346). Any idea in this publication is possessed by the author and may not represent the opinion of Georgia National Foundation.

References

1. H. B. Lee, S. H. Kim, S. W. Kang, Y. H. Han. Characterization of mechanically alloyed Ti–Al–B nanocomposite consolidated by spark plasma sintering. *British Ceramic Trans.*, 2003, 102, 6, 231.
2. D. Horvitz, I. Gotman. Pressure-assisted SHS syntheses of MgAl[2]O[4]-TiAl in situ composites with interpenetrating networks. *Acta Materialia*, ISSN 1359-6454.
3. O. H. Jinkeun, S. G. Pyo, S. Lee. Fabrication of multilayered titanium aluminide sheets by self-propagating high-temperature syntheses reaction using hot rolling and heat treatment. *J. Mater. Sci.*, 2003, 38, 3647-3651.
4. A. M. Limarga, D. S. Wilkinson. Creep-driven nitride scale growth in γ -TiAl. *Acta Materialia*, Inc. actamat. 2006.07.024.
5. D. H. Kim, W. T. Kim. Formation and crystallization of Al–Ni–Ti amorphous alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, 385, 44-53.
6. N. M. Chikhradze, L. J. Kecskes, I. Lomidze, L. A. Japaridze, A. B. Peikrishvili. Calculation of stress deformed conditions of explosive loaded powder materials. *PM² TEC*, 2002, Orlando.
7. F. A. Baum, K. P. Ctaniukovich, B. I. Shekhter. *Explosion Physics*. 1959, Moscow: GIFML.

Geometry of all-boron nanotubes with reduced numbers of bonds

L. Chkhartishvili

Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
chkharti2003@yahoo.com

Using nanotubular boron in nanotechnology has an advantage over that of nanotubular carbon because of possibility to control the chirality mainly determining physical properties of the nanotubular material. There is available a number of technological applications for all-boron nanotubes – metallic wiring in nanoelectronics, protection against neutron irradiation and accompanying gamma-irradiation, etc.

The analytic geometric model previously developed for boron nanotubes with perfectly 6-coordinated chemical bonds, are extended to degenerate forms with reduced numbers of bonds between neighboring boron atoms. Based on this model, geometric parameters of some ultra-small-diameter nanotubes are estimated. Degenerated forms of all-boron nanotubes together can form ultra-nanoscale fibers, in which lacking bonds are restored. Besides, such a degenerate structure can serve as the core of a multi-walled boron nanotube.

Introduction

In three-dimensional structures of elemental boron and boron-rich solid-state compounds, boron atoms occupy sites with different coordination numbers. But, most of them have 6 nearest neighbors (see, e.g., [1]). For this reason, the average coordination number of boron atoms in such materials is always close to 6. Based on this fact and first principles calculations, Ihsan Boustani has predicted the existence of stable two-dimensional structures of boron – fragments of flat or convex sheets, surfaces of cylindrical nanotubes and spherical cage-molecules – in which all of atoms again are 6-coordinated being placed not only at the vertexes, but also in the centers of atomic rings in form of flat or broken regular hexagons [2 – 5].

Currently, there is available a number of theoretical and experimental evidences for the stability of boron, two-dimensional nanosystems as well as suggestions for their technological applications – metallic wiring in nanoelectronics, protection against neutron irradiation and accompanying gamma-irradiation, etc. (see references in the Review [6]).

For nanotechnology, it is especially important to control at the atomic level the structure of the material used. Due to a significant anisotropy in mechanical properties of all-boron sheet fragments which can be wrapped into cylinders, bundle of boron nanotubes is among materials allowing such control [7]. Thus, nanotubular boron has an important advantage over nanotubular carbon, the mostly used nanomaterial, for which it is difficult to control the chirality determining electrical conductance property.

In this paper, the geometric model previously developed for boron nanotubular structures with perfectly 6-coordinated chemical bonds, we extend to degenerate forms with reduced numbers of bonds between neighboring boron atoms.

Geometric models for boron nanotubes

An important step in structural identification of boron nanotubes, like any nanosystem, is construction the adequate geometrical model and its analysis.

Geometric characteristics such as the one-dimensional crystal lattice constant, the diameter of the cylindrical surface of atomic sites, the number of atoms in the unit cell, etc. can be found analytically in frames of the conventional model initially adapted for boron nanotubes [8]. Let emphasize that in the cited work two different types of achiral boron nanotubes were classified as zigzag and armchair tubes, according to the rule opposing the standard one adopted for carbon nanotubes and used by us for boron nanotubes as well here and in our previous studies.

Conventional model considers tubular structure as a result of the sheet fragment folding (Fig. 1). But, such “rolling up” model is not suitable for ultra-small-diameter nanotubes, for which the difference between real – faceted polyhedral and ideal – cylindrically curved shapes is quite sensible.

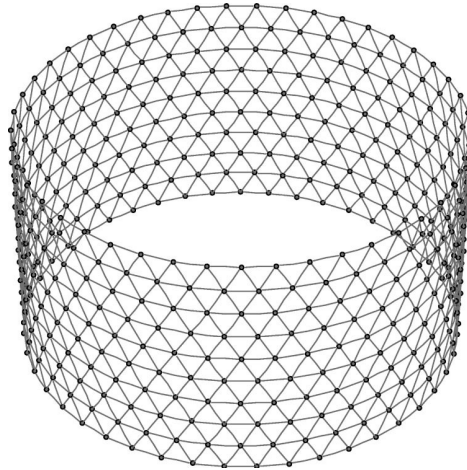


Figure 1. Rolling up geometric model for all-boron nanotubes.

Recently, based on the assumption that in boron nanotubes all the bonds are fully equivalent it was proposed so-called idealized polyhedral model [9, 10] leading to a system of explicit relations between above listed geometric parameters, on the one hand, and bonds lengths and tubular indices, on the other hand. However, these are the set of transcendental equations and their solution needs numerical calculations.

At the same time, we have introduced different version of the polyhedral model for boron nanotubes of achiral, i.e., zigzag and armchair, geometries [11-13]. Such model utilizing cylindrical symmetry demonstrates the possibility of the analytic representation of one-dimensional lattice constants $L_{(n,0)}$ and $L_{(n,n)}$, and diameters $D_{(n,0)}$ and $D_{(n,n)}$ by bonds lengths $d_{(n,0)}$ and $d_{(n,n)}$, and indices $n = 1, 2, 3, \dots$:

$$\frac{L_{(n,0)}}{d_{(n,0)}} = 1, \quad (1')$$

$$\frac{L_{(n,n)}}{d_{(n,n)}} = \sqrt{4 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2 \frac{\pi}{2n}}}, \quad (1'')$$

$$\frac{D_{(n,0)}}{d_{(n,0)}} = \frac{\sqrt{3}}{2 \sin \frac{\pi}{2n}}, \quad (2')$$

$$\frac{D_{(n,n)}}{d_{(n,n)}} = \frac{1 - \delta_{n1}}{\sin \frac{\pi}{n}}. \quad (2'')$$

Here, the Kronecker symbol δ_{n1} is introduced for the removal of divergences at $n = 1$.

In these cases, numbers of atoms per unit cell $N_{(n,0)}$ and $N_{(n,n)}$ are equal:

$$N_{(n,0)} = 2n, \quad (3')$$

$$N_{(n,n)} = 2n. \quad (3'')$$

For achiral boron nanotubes, atomic sites coordinates and interatomic distances also can be calculated in analytical form. For this reason our model we call the analytic polyhedral model.

To preserve the analyticity of expressions for geometrical parameters in the case of chiral boron nanotubes too, from above relations we have constructed interpolation formulas:

$$\frac{L_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \sqrt{1 - \frac{m}{n} \left(1 - \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2 \frac{\pi}{2n}} \right) \right)}, \quad (1''')$$

$$\frac{D_{(n,m)}}{d_{(n,m)}} \approx \frac{1}{2 \sin \frac{\pi}{2n}} \sqrt{3 - \frac{m}{n} \left(3 - \frac{(1 - \delta_{n1})^2}{\cos^2 \frac{\pi}{2n}} \right)}, \quad (2''')$$

where $L_{(n,m)}$ is the one-dimensional lattice constant, $D_{(n,m)}$ is the nanotube diameter, $d_{(n,m)}$ is the bonds length of the achiral boron nanotube, and $0 \leq m \leq n$ is the structural index measuring chirality of a tube.

One can easily see that interpolation formulas coincide with exact limits for both corresponding cases $m = 0$ and $m = n$.

It is clear that the number of atoms per unit cell of the boron nanotube of any chirality $N_{(n,m)}$ does not depend on the index m , but is fully determined by the index n :

$$N_{(n,m)} = 2n. \quad (3''')$$

Degenerated forms of boron nanotubes

For some of all-boron “nanotubes” with ultra-small diameters, the coordination number (C.N.) of atoms is less than 6. This fact contradicts the main assumption of any geometric model.

Actually, zigzag “nanotube” (1,0) is a flat zigzag atomic chain in which kink angles are exactly equal to $\pi/3$. Because of this, each atom in addition to 2 bonds with its neighbors possesses 2 parallel bonds directed along the tube axis. Consequently, the coordination number of atoms of this structure is 4. Essentially, it is a ribbon consisting of the close-packed pair of linear atomic chains.

The armchair “nanotube” (1,1) also can be imagined as the flat zigzag atomic chain, however, with kink angles exceeded $\pi/3$. In this case 2 additional bonds are not formed and, therefore, the coordination number of atoms remains 2. It is not hard to guess that the most stable state corresponds to the simple linear chain, i.e., with the limiting kink angle of π .

The armchair “nanotube” (2,2) is represented as a linear chain of regular tetrahedra with boron atoms at the vertices joined to each other with edges perpendicular to the tube cylindrical axis. The coordination number of atoms constituting this structure equals to 5.

Atoms of all other boron nanotubes are characterized by the right coordination number, i.e., 6.

Table 1. Geometric parameters of ultra-small-diameter all-boron nanotubes.

C.N.	n	m	$N_{(n,m)}$	$L_{(n,m)}, \text{\AA}$	$D_{(n,m)}, \text{\AA}$	$D_{(n,m)} + d_{(n,m)}, \text{\AA}$
2	1	1	2	3.08	0	1.78
4	1	0	2	1.78	1.54	3.32
5	2	2	4	1.78	1.78	3.56
6	2	1	4	2.52	1.99	3.77
6	2	0	4	1.78	2.18	3.96

Despite the fact that the coordination is reduced, above formulas “work” for degenerate all-boron nanotubes as well.

Using these formulas and equilibrium interatomic distance 1.78 $\text{\AA}$, according to the quasi-classical boron–boron pair interaction potential [14], for all $d_{(n,m)}$ bond lengths we have estimated geometric parameters of some ultra-small-diameter all-boron nanotubes. Results of calculations are shown in the Tab. 1.

The formula for $D_{(n,m)}$ determines the diameter of the cylindrical surface, where are placed nuclei of constituent boron atoms. In the calculation of complex geometries of nanotubular boron, one should keep in mind that the outer diameter of the nanotube is more on boron atomic diameter by $d_{(n,m)}$. This is reason why the table presents the sum $D_{(n,m)} + d_{(n,m)}$ as well.

Conclusions

Degenerate forms of all-boron nanotubes cannot be realized in isolated forms because of reduced numbers of bonds. But, together they can form ultra-nanoscale fibers, in which lacking

bonds will be restored. Besides, a degenerate structure can serve as the core of a multi-walled boron nanotube.

References

1. G. V. Tsagareishvili, M. E. Antadze, F. N. Tavadze. *Preparation and structure of boron*. Tbilisi: Metsniereba, 1991.
2. I. Boustani. Systematic LSD investigation on cationic boron clusters B_n^+ ($n = 2 - 14$). *Int. J. Quantum Chem.*, 1994, 52, 4, 1081-1111.
3. I. Boustani. Structure and stability of small boron clusters. A density functional theoretical study. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, 240, 1-3, 135-140.
4. I. Boustani. New convex and spherical structures of bare boron clusters. *J. Solid State Chem.*, 1997, 133, 1, 182-189.
5. I. Boustani. New quasi-planar surfaces of bare boron. *Surf. Sci.*, 1997, 370, 2-3, 355-363.
6. L. Chkhartishvili. Micro- and nano-structured boron. *Boron – Comp. Prod. Appl.* (Ed. G. L. Perkins), 2011, New York: Nova Sci. Publ. Inc., 221-294.
7. J. Kunstman, A. Quandt, I. Boustani. An approach to control the radius and the chirality of nanotubes. *Nanotechnology*, 2007, 18, 155703, 1-3.
8. Gindulyte A., Lipscomb W. N., Massa L. Proposed boron nanotubes. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 25, 6544-6544.
9. R. K. F. Lee, J. Cox, J. M. Hill. An exact polyhedral model for boron nanotubes. *J. Phys. A*, 2009, 42, 065204, 1-23.
10. R. K. F. Lee, J. Cox, J. M. Hill. The geometric structure of single-walled nanotubes. *Nanoscale*, 2010, 2, 6, 859-872.
11. L. Chkhartishvili. On quasi-classical estimations of boron nanotubes ground-state parameters. *J. Phys. CS*, 2009, 176, 012 013, 1-9.
12. L. Chkhartishvili. Molar binding energy of the boron nanosystems. *Proc. 4th Int. Boron Symp.* (Eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. İphar), 2009, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 153-160.
13. L. Chkhartishvili. Nanotubular boron: Ground-state estimates. *New Develop. Mater. Sci.* (Eds. E. Chikoidze, T. Tchelidze), 2011, New York: Nova Sci. Publ. Inc., 67-80.
14. L. Chkhartishvili, D. Lezhava, O. Tsagareishvili. Quasi-classical determination of electronic energies and vibration frequencies in boron compounds. *J. Solid State Chem.*, 2000, 154, 1, 148-152.

Morphology model for nano-powdered boron nitride lubricants

L. Chkhartishvili

Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
chkharti2003@yahoo.com

There is suggested a morphology model for nano-powdered hexagonal boron nitride h-BN that can serve as an effective solid-additive to liquid lubricant materials. The model allows the estimating surface specific area, the hard-to-measure morphology parameter, based on powder particles average size.

Hexagonal boron nitride as a solid lubricant additive

Lubricants are extensively used by industry to control friction and wear in a large variety of mechanical and tribological applications because without lubricants most moving parts of machines and engines fail or wear out and become useless. Most lubricants come in a liquid- or grease-consistency. But, liquid lubricants alone cannot meet the increasingly more stringent application conditions under very high and low temperatures, ultra-high vacuum, radiation, extreme contact pressure, very low and high sliding speeds, etc. It is a reason why the idea of combined uses of solid and liquid lubricants is becoming more popular. Solid additives in current liquid lubricants containing heavy metals, sulfur and phosphorus bearing substances, etc. are environmentally harmful and cause pollutions. They can be displaced by light boron-based nano-scale powders in oils and greases providing much better tribological performance.

The most part of boron compounds are the superhard materials. But, some of them stand out as very effective solid lubricants. In particular, boron compounds with layered structures possess high potential to provide various surfaces with low friction and wear under both dry and lubricated sliding conditions [1]. Among them powdered hexagonal boron nitride h-BN has a capacity to significantly reduce friction and wear when mixed at low concentrations (as little as ~ 1 wt. %) with liquid lubricants – oils, greasers, and fuels. Previously tribological interest in h-BN was limited to lubrication for metalworking processes where lubrication at high temperatures and / or cleanliness of working environments is of critical concern. However, later it was reevaluated as a “clean” lubricant which can be an alternative to above mentioned “dirty” ones (e.g., carbon C in graphite-structure or molybdenum disulfide MoS₂) in more general applications as a solid lubricant.

Hexagonal BN has a lamellar crystalline structure, in which the bonding between molecules within each layer is strong covalent, while the binding between layers is almost entirely by means of weak van der Waals forces. This structure is similar to that of graphite and MoS₂, which are highly successful solid lubricants too, and the mechanism behind their effective lubricating performance is understood to be owing to easy shearing along the basal plane of the hexagonal

crystalline structures. BN captured attention as a potential solid lubricant for general use because of this similarity. However, a number of results showed that, as a solid lubricant, BN was inferior to graphite and MoS_2 . From the fundamental investigations of h-BN lubricant properties performed in [2], h-BN in general was found less effective than other solid lubricants except for high-temperature applications. However, a series of sliding experiments showed somewhat curious behavior of BN when added into lubricating oil, e.g., in the case of sliding of bearing steel versus itself. BN slightly increased the coefficient of friction, but drastically decreased wear. In sliding of steel bearing, boron is present in small cavities on wear scars (Fig. 1). Not all boron is present there as h-BN, but in other forms too. Although boron nitride is known to have high thermal stability, the observation of the wear scars had shown coexistence of boron and oxygen at the same locations, evidence which suggests oxidation during sliding. BN introduced to the actually rubbing parts strongly adhered to steel surfaces, and works to decrease wear.

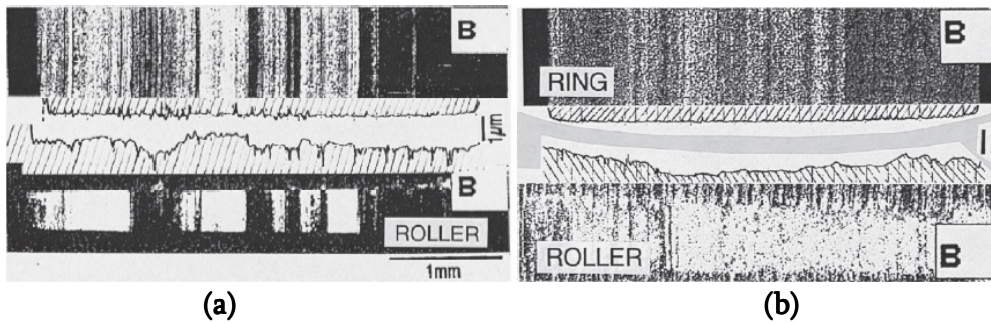


Figure 1. Distribution of B on wear scars (a) steel ring / steel roller and (b) steel ring / cast iron roller [2].

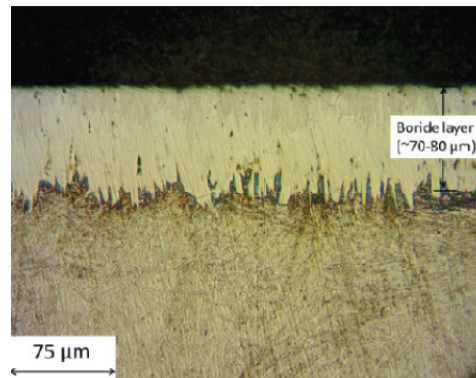


Figure 2. Cross section micrograph of the surface-treated (electrochemically borided) steel sample [3].

Different approach to modification of sliding surface by h-BN lubricant recently has been suggested for gears. Gears and other mechanical assemblies are some of the key components for conversion of wind energy to electrical energy in wind turbines, but their durability and efficiency are severely impaired by some tribological issues like micropitting, wear, scuffing, and spalling. To address these issues, in [3] a combinational approach was proposed to incorporate surface treatment in coordination with the use of nanocolloidal lubricant additives. In particular, boron nitride based

solid lubricants were manufactured and flat gear steel samples were borided using an electrochemical boriding process. The borided surfaces (Fig.2.) enhanced the mechanical properties of the surface layer, leading to improved wear resistance. As for the boron nitride itself, it was observed to be stayed well dispersed within the oil and formed a stable tribofilm which was important to achieve improved tribological performance.

It looks that h-BN particles interact with sliding surfaces and form low-friction boundary films protecting these surfaces against wear and providing low friction due to their low shear. Correspondingly, there was found a preferential orientation of h-BN nanocrystalline sheets of hexagonal boron nitride (formed from the tribochemical reaction between a borated additive and a nitrogenous compound using mineral oil containing a little amount of synthetic base as the base-oil) parallel to the sliding direction [4]. It was evidenced the formation of a lamellar solid from the tribochemical reaction of a borated additive and a succinimide additive. The result is the formation of h-BN in the tribofilm. The tribofilm was mainly composed of an amorphous borate matrix containing highly-dispersed h-BN nanoparticles in the form of sheets 10 nm wide and 5 nm thick. Thus, when present at sliding interface the atomic layers of hexagonal BN, the self-lubricated solid, align themselves parallel to the direction of sliding motion and then shear with relative ease to provide the levels of low friction.

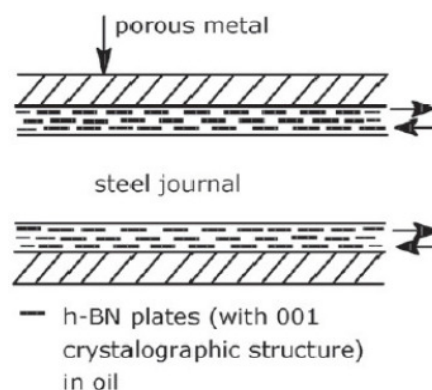


Figure 3. Schematic representation of the lamellar lubrication in journal bearing [5].

Such orientation of nanosheets (Fig. 3) has a favorable effect on friction – this statement was proved by the combination phospholipid molecules with h-BN. Phospholipid in vivo and hexagonal boron nitride in vitro are good examples of frictionless lubricants. Phospholipid molecules and BN have the ability to form multibilayer or layered structures similar to lamellate solid. It has been confirmed experimentally that phospholipid molecules as lamellar lubricants protect the surface of joints against wear while acting as frictionless lubricant. The experiment strongly suggested [5] that h-BN has the ability to lubricate under load with very low friction coefficient comparable to phospholipids. Relatively low surface energy and low adhesion between the crystallites are giving the additives low friction coefficient. The results of the experimental studies showed that h-BN as an additive in vaseline possesses friction reducing properties, and excellent antiwear properties.

It should be noted that hexagonal BN is a versatile ceramic material, with unique properties and a wide application area in industry. Because of complex of important properties – resistance to oxidation up to high temperatures, lubricity, high corrosion resistance, high thermal conductivity and high electrical resistivity – it is used mostly as a high temperature lubricant material. However, powdered h-BN when added into plastics not only reduces friction coefficient, but also increases their thermal conductivity, decreases thermal expansion and increases use temperatures. There are number of suggestions on practical utilizing BN-based lubricants useful for metallic, ceramic, polymer, etc. interfaces.

Although aluminum is one of the most prominent metals in the fabrication of metal matrix composites, frequently the oxidation of aluminum prevents the precisely measuring the wetting of ceramics. In [6], an improved sessile drop method was devised to prevent the oxidation of the aluminum. Using this method, the contact angle between h-BN and molten Al was measured in a purified He + H₂ atmosphere and in a very high vacuum at high-temperature. It was confirmed that AlN was produced at the solid / liquid interface and caused the contact angle to decrease to 0°. AlN had good structural properties, whereas h-BN did not. Accordingly, it was suggested that h-BN particles, which have good wetting, be inserted into the Al-melt. This causes the surface of the h-BN to be converted into AlN which has good structural properties. Using this process, a metal matrix composite, which has good structural properties, should be produced. In particular, since h-BN is lubricous, a material should be produced which has high wear resistance.

Results of friction force in small-size bearings lubricated with the amount of oil contained boron nitride additives were presented in [7]. The investigated bearings were porous journal bearing and thrust bearing of the type sphere-on-plane operating with low velocity under spinning friction regime. The comparison of the results obtained for oil with boron nitride additives with one without such additives, magnetically active lubricant and oil with other than BN additives showed a significant reduction of the friction coefficient and contact temperature.

The antiwear capacity of a borate containing nitrogen was evaluated in [8]. Rubbing surface analyses revealed that there were borate and boron nitride under high load in comparison to only borate found under low load. Therefore, it can be considered that, under mild conditions, the borate ester is absorbed physically and chemically on the rubbing surface providing antiwear function at low load, and under severe conditions some of absorbed borate films degrade and form boron nitride tribochemically developing antiwear performance at high load.

In [9], the modified borate powder also was synthesized as an oil additive. The results of studying its tribological properties showed that it had good extreme pressure, antiwear and friction reduction properties. The viscosity of base-oil and the water content in the modified borate had great effect on the wear resistance with extreme pressure. It can form a tribological mixed reaction-film on friction surface. Boron mainly existed in the form of BN on friction surface, while nitrogen content was higher than sodium content.

Thus, borate esters possess friction-reducing, antiwear, and antioxidant characteristics when blended in lubricating oils. However, they are susceptible to hydrolysis. The formation of a stable five-member ring structure in the ester molecules, involving coordination of nitrogen with boron, contributes substantially to the resistance to hydrolysis of borate esters. The susceptibility of borates to hydrolysis can be reduced by introducing N,N-dialkylaminoethyl groups with alkyl

radicals containing more than three carbon atoms [10]. It was revealed that the borate ester can be adsorbed on the rubbing surface, and some of the adsorbed borate film degrades and forms boron nitride. Wear tests indicated that the combination of oil-soluble metals (copper, tin, and cadmium) compounds with organoborates gives better antiwear properties than the components separately. An antiwear synergistic mechanism can be postulated, in which borates with electron-deficient boron *p*-orbitals catalyze the triboreduction of the metal compounds on the rubbing surfaces, producing elemental metals.

AISI – 1045 steel was duplex surface modified by deposition of a Si – B – N composite film and a MoS₂-based film [11]. It was found that composite film was composed of h-BN and c-BN which had much larger hardness than the steel substrate and were able to form interfacial transition layer with the steel substrate, and hence the tribological behavior of the steel was greatly improved. Moreover, the friction and wear behavior of the Si – B – N film was further significantly improved by the introduction of the Mo.

The tribological performance of grease lubricant plus h-BN micro-particles additive was studied on steel / steel tribopair under vibrating fretting and sliding fretting conditions [12]. The grease compounded with boron nitride was found to be the best for industrial applications.

In [13], it was performed a comparative study on the tribological behavior of hexagonal boron nitride as lubricating microparticles – an additive in porous sliding bearings for a car clutch. The main effect of h-BN microparticles lamellar lubricant plus oil in comparison to a standard Mobil-lubricant appears to be that the impregnation of h-BN microparticles in Cu – Fe porous bearings persists for a long period of time and the microparticles are gradually released, being supplied to the contact surfaces. In the bench test, porous bearings have demonstrated that such impregnation will satisfy up to ~ 10⁵ h of clutch operation in a real engine.

Ni-based alloy / nano-hexagonal boron nitride (nano-h-BN) self-lubricating composite coatings were successfully produced on medium carbon steel substrate by means of Nd : YAG laser cladding [14]. A novel high energy ball milling method was adopted to clad nano-Ni onto nano-h-BN with an aim to enhance the compatibility between the h-BN and the metal matrix during laser cladding process. It was found that nano-h-BN was hardly to be composed into Ni 45 matrix coating even if increasing the weight percentage of h-BN from 5 to 10 wt. % with a conventional mechanical mixing. The high energy ball milling of nano-Ni onto nano-h-BN significantly improved the interfacial compatibility between h-BN and Ni 60 matrix. The friction coefficient of the laser clad Ni 60 / nano-Ni-clad h-BN coating was reduced obviously.

The results of the recent experimental studies have demonstrated [15] the high potential of h-BN as an additive for preventing fretting sliding, and can very useful for application in grease-based compound lubrication of a steel surface in industrial equipment.

Cubic, amorphous and hexagonal boron nitride films were deposited onto a silicon substrate and a reciprocating tribometer was used to examine friction and wear properties for these three BN films [16]. The c-BN film showed the highest wear and peeling resistance of the tested films. The lubricating performance of the c-BN film proved significant with a long lubricating life and low friction. In contrast, the a-BN and h-BN films showed short lubricating endurance lives and large friction changes in spite of the fact that they are good, in general, as solid lubricants. These unexpected results were speculated to reflect the premature debonding of the h-BN and a-BN films

during sliding and the subsequent discharge of their flakes out of the nip between the substrate and the ball indenter, owing to their lower adhesion to the substrate.

The high-temperature friction and wear characteristics of ceramic matrix composites incorporated with various solid lubricants including hexagonal BN have been investigated from room temperature up to $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [17]. On the basis of general design considerations relevant to solid lubrication proposed for friction and wear data of self-lubricating composites, such optimized composites appear to be promising candidates for long-duration, extreme environment applications with low friction and small wear rate.

The results of investigation of the tribological behavior of Si_3N_4 – h-BN composites with different hexagonal boron nitride volume fractions under distilled water lubrication showed [18] that the addition of h-BN into Si_3N_4 matrix significantly decreased the friction coefficient for Si_3N_4 against Si_3N_4 pair under titrimetric water lubrication. The morphological analysis and chemical characterization of the worn surfaces via scanning reveal that under titrimetric water lubrication, the h-BN in Si_3N_4 – h-BN spalled off during the wearing tests and the spalled pits formed on the wearing surface of Si_3N_4 – h-BN, and then the debris dropped into the pits to react with water, thus a tribochemical film formed on the wearing surface. It facilitated smoothing the surfaces of Si_3N_4 – h-BN and Si_3N_4 to create a fine lubrication environment.

The recent ring compression tests of the interfacial friction and flow behavior of an Al_2O_3 -based ceramic composite have indicated [19] that boron nitride lubricant can be used effectively at elevated temperature range of $1400 - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

It is known that the processability of polymers by extrusion is related to the interface between the polymer melt and the die wall because the wall surface energy affects the flow of polymer melts in extrusion die. On the other hand, BN powders acting as a solid lubricant lower the surface energy. It is reason why the effects of BN powders on the rheological properties and the extrusion processability of metallocene-catalyzed low-density polyethylene were investigated [20]. Small crystal size and uniform size distribution were found to be more effective. Also, the influence of a hot-pressed BN die on the instability of capillary flow was found to be quite effective in delaying surface and sharkskin defects and postponing gross melt fracture. A synergistic effect of processability improvement could be obtained when both BN powder and die are used together.

During the die flow of metallocene polyethylenes, flow instabilities may occur. Namely, wall slip, “sharkskin”, and stick-slip (pressure oscillations) and gross fracture may be obtained depending on the volume flow rate and die geometry. Fluoroelastomers and boron nitride powders with hexagonal crystal structure can be used as suitable processing aids in melt extrusion processes. Fluoroelastomers at low concentrations act as die lubricants and may eliminate flow instabilities such as surface and stick-slip melt fracture. On the other hand, specific BN powders may not only eliminate surface and stick-slip melt fracture, but also postpone gross melt fracture to higher volume flow rates. In [21], it was shown a way for quantitative differentiation of the influence of polymer processing additives on rheological behavior.

Boron nitride as a solid lubricant was tested [22] as an additive to the lubricants used in the polytetrafluoroethylene paste extrusion in order to identify enhanced processing aids. It was found that the addition of boron nitride not only increases the extrusion pressure but at the same time improves the final mechanical properties of the final extrudates. This offers possibilities for

controlling these properties by controlling the degree of fibrillation, i.e., by adding a small amount of solid BN lubricant to adjust pressure, fibrillation, and thus the final mechanical properties.

Calcined petroleum coke and hexagonal boron nitride were used as the friction modifiers to improve the friction and wear properties of phenolic resin-based friction composites too [23]. It was found that the hybrid of the two friction modifiers was effective to significantly decrease the wear rate and stabilize the friction coefficient of the friction composites at various temperatures by forming a uniform lubricating and / or transferred film on the rubbing surfaces. The uniform and durable transfer films were also able to effectively diminish the direct contact between the friction composite and the cast iron counterpart and hence prevent severe wear of the latter as well. The effectiveness of the hybrid of calcined petroleum coke and h-BN in improving the friction and wear behavior of the phenolic resin-based friction modifiers could be attributed to the complementary action of the “low temperature” lubricity of calcined petroleum coke and the “high temperature” lubricity of h-BN. The optimum ratio of these two friction modifiers in the friction composites was suggested to be 1 : 1, and the corresponding friction composite showed the best friction-reducing and antiwear abilities.

Summarizing above brief overview on powdered h-BN lubricity, one should emphasize that in general the larger grain size and higher crystallinity lead to better lubricating properties and high temperature-stability of h-BN. However, there is a problem of sedimentation: micro-scale powders added into lubricating oil and other liquid materials may settle out unless very effective surfactants or dispersing agents are added too. In case of nano-scale particles, mainly because of their very large surface-to-volume ratio, as well as light weight (due to BN low specific gravity), these powders may stay in dispersion for a long time without the use of additional surfactants. Fortunately, boron nitride can be produced in nano-powders and, therefore, is easy to incorporate within liquid lubricants.

Particles morphology characteristics

There are two most important parameters characterizing powdered materials morphology – average particles size r (or sizes for non-globular particles) and surface specific area σ .

Microstructural parameters can be estimated by X-ray diffraction line profile analysis (XRD/LPA) using different model-based approaches like Scherer analysis, integral breadth method, Williamson–Hall and modified Rietveld techniques. Concerning XRD, it should be noted that these traditional methods are popular because they are relatively straight forward. In particular, the crystallite size can be calculated as well known Debye–Scherer ratio $K\lambda / B\cos\theta$, where B describes the structural broadening, which is the difference in integral profile width between a standard and experimental samples: $B(\text{size}) = B_{\text{obs}} - B_{\text{std}}$. In the range of 0 – 500 Å, the average h-BN crystals' thickness L_c in the c -axis direction (defined as the mean height of a pack of parallel and crystallographically connected hexagonal layers) calculated by the Scherer formula has to be considered as relatively crude value. In this calculation, full width at half maximum (FWHM) values of the peaks originating from (002) planes of h-BN ($2\theta = 26.7^\circ$) presented on the XRD patterns can be utilized. Average grain radius r of particles can be measured on scanning electron microscope (SEM). Such determination means the averaging at least tens of grains in the SEM

micrographs. The procedure provides radii of particles, large faces of which are in the observation direction in the micrographs. Consequently, this value may not reflect the average size of the whole product and should be regarded as approximate.

As for the specific surface area of powdered materials, it usually is determined by too complicated Brunauer–Emmet–Teller (BET) analysis. In addition, because the size and forms of particles affect the performance in powder's usage before the BET measurements the agglomerations in BN powders should be grounded. Usually, h-BN powders are subjected to ultrasonic vibrations in water-bath in order to break up these relatively soft self-agglomerates.

Surface specific area is the most important characteristic of powdered materials because it largely determines their physical and chemical properties. As it has been mentioned, measuring the σ values is a too complicated procedure, which in addition requires a prior breaking up the agglomerates. However, the specific surface is correlated with another basic geometric characteristic of the powder r , the average size of particles: the smaller the particles, the greater their total surface area per unit mass (or decrease in the specific surface area indicates larger particle size of the powder). However, the measuring of r is much easier. So it makes sense to build a morphology model of the particles, which will allow recalculating the specific surface from the experimental average radius. This problem, we decided to solve for nano-powdered hexagonal BN.

Morphology model

For the lubrication purpose, it is desirable to produce tailored h-BN particles which are having thin platelet morphology, but also somewhat higher surface area. A change in the particle size such as cutting the particle in half across the basal plane does not effectively change the specific surface area of the particles produced. A powder having thin platelets may be achieved, e.g., by dry milling. In such instances, a slight reduction in the particle diameter results in an increased surface area thereby increasing reactivity and improving the performance of powders.

Our model proposed for such h-BN powders is based on following assumptions:

1. Particles are of disk-shape, the bases of which are parallel to the layers of this lamellar crystal, i.e., the aspect ratio $\eta = r/h$, where h is the height of the disk of radius r , is much greater than one, $\eta \gg 1$;
2. Aspect ratio is almost independent of the dispersity of powdered h-BN samples;
3. Particles are too small to be textured and hence their density ρ well coincides with the value of 2.28 g / cm³ measured in single-crystalline h-BN.

In spite of the fact that disk-shape seems evident for h-BN particles, let cite some recent experimental data supporting this key assumption of the morphology model proposed. Particles of the BN sample studied in [2] had generally flat plate-like shapes, and the ratio of the thickness to the average diameter was around 0.07. Different investigations indicated [24] that, in the early stage of ball milling, the thick layers of h-BN are sliced into many thinner sheets because of cleavage along the basal planes. In the final stage of milling, the fiber-like tightly bonded sheets are broken and refined further, until a nanocrystalline mixture is formed. Grains of h-BN grown carbothermally from boron carbide also showed plate lamellar shapes with sizes about μm [25].

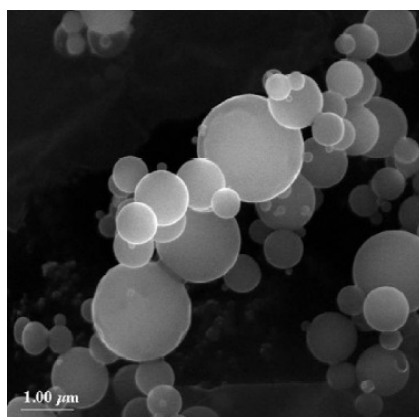


Figure 4. Boron nitride powder particles of platelet morphology synthesized from a borate precursor [26].

The thermal decomposition of guanidinium tetraborate, pentaborate, and nonaborate was characterized under ammonia atmospheres and defined for bulk powder transformations of these precursors to boron nitride. It was found [26] that the bulk pyrolyses under high-temperature ammonia produce micrometer- and sub-micrometer-sized platelet morphology particles (Fig. 4) with high oxygen contents; however, subsequent pyrolysis of these powders at 1600 °C under NH_3 reduces the oxygen contents to < 1 wt. %.

Microstructural parameters like crystallite size and the morphology and particle size of the boron nitride powders milled in a high-energy vibrational ball mill before and after ball milling were, evaluated, respectively from the XRD data and observed in a field emission scanning electron microscope (FESEM) [27]. According to FESEM observations each crystal of the unmilled BN powder has thin plate-like morphology (Fig. 5) having the particle diameter of the order of 400 – 600 nm. The ball-milled BN powders were not deformed uniformly and having different sizes and shapes. Morphology of BN powders was changed into much thinner plates having particle diameter range from ~ 90 to 200 nm after ball milling whereas the average crystallite size measured by XRD was 7.7 and 5.2 nm, respectively. In initial stage of milling, thick layers are sliced into several thinner sheets due to cleavage. Due to slip of basal planes, defects are introduced in the BN grains and after long time milling the thin sheets are broken and refined. It has been observed from FESEM a reduction in the platelet diameter and thickness which results in BN particle fracture.

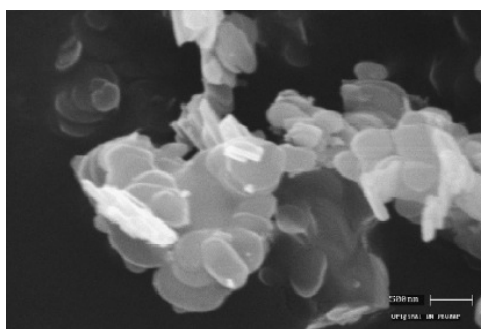


Figure 5. FESEM image obtained from an original, i.e. unmilled BN sample [27].

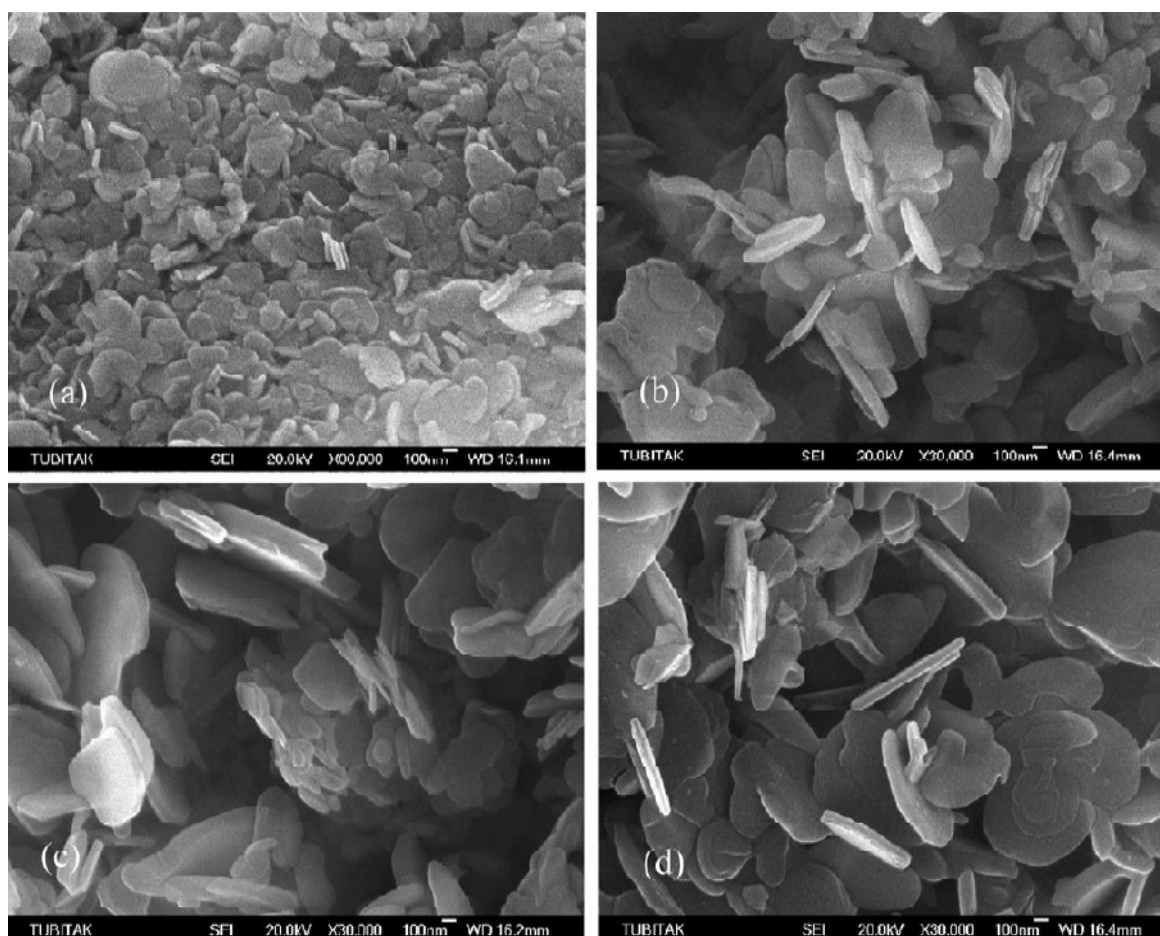


Figure 6. FESEM micrographs of h-BN powders obtained in from (a) plain mixture, and mixtures containing (b) MgO, (c) CaO and (d) BaO [28].

In [28], the effect of MgO, CaO and BaO on carbothermic formation of hexagonal BN from $B_2O_3 - C$ mixtures containing alkaline earth oxide additives reacting at high temperature in nitrogen atmosphere was investigated. Particle size and shape of h-BN powder formed with additives appear to be similar. The plate-like morphology of h-BN particles can be clearly seen in their micrographs (Fig. 6). The average particle size of h-BN powder obtained from plain mixture was 149 nm; and those obtained from MgO, CaO and BaO containing mixtures were 297, 367 and 429 nm, respectively. BET specific surface area measurements were performed on samples obtained from plain and CaO containing mixtures, where it was found that h-BN powder formed from plain mixes had a specific surface area of $31.7 \text{ m}^2 / \text{g}$, while that of the h-BN produced by CaO addition was $21 \text{ m}^2 / \text{g}$, confirming the increase in the grain size.

There was also studied [29] the effect of copper Cu (in form of cupric nitride) and calcium Ca (in form of calcium oxide CaO) on carbothermic formation of BN from the mixture of boron oxide B_2O_3 with a C-containing precursor. Such reactions yield plate-like particles, large faces of which can be characterized by the diameter. The plate-like h-BN particles are found to have more pronounced effect on the thermal conductivity of the polymer composites [30]. Raw boron nitride produced in [31] by nitriding of boron oxide was composed of plates which form agglomerates.

Model parameters

The model described in previous section leads to the relation $\sigma = 2(1 + \eta) / \rho r$. There are available experimental data, which should help us in estimating the aspect ratio η for nano-powdered boron nitride.

The description of some procedures and results of a laboratory-scale production of boron nitride powder using carbothermic method in the tube furnace was given in [32]. Specific surface area of graphite-like BN in powder form used in Pt / BN catalyst in a steady-state-flow reactor for conducted the deep oxidation of methanol was $49 \text{ m}^2 / \text{g}$ [33]. Boron nitride powders can be also produced by reaction of boric acid with ammonia at high temperatures [34]. In [35], characterization of raw boron nitride produced by reaction of boron oxide with ammonia and heat-treated at high-temperatures was conducted using specific area BET measurements and crystalline size calculations on the basis of Debye–Scherer equation and SEM data. Effect of CaCO_3 on formation of hexagonal boron nitride was investigated [36] by holding CaCO_3 free and CaCO_3 added activated carbon–boric oxide mixtures under nitrogen atmosphere at high temperatures. Products were characterized by BET specific surface area analysis. It was observed that calcium carbonate addition led to an increase in the amount and the grain size of hexagonal boron nitride. Addition of CaCO_3 into the starting mixture yielded h-BN powder with high crystallinity and low specific surface area. Average crystal thickness L_c values of h-BN formed from plain and CaCO_3 added mixtures were 22.02 and 23.85 nm, respectively. On the other hand, from the SEM micrographs average grain diameter of h-BN formed from plain mixtures was found to be $0.36 \pm 0.08 \text{ }\mu\text{m}$ and addition of CaCO_3 increased the grain diameter to $0.70 \pm 0.14 \text{ }\mu\text{m}$. The results of the BET specific surface area measurements were in accord with the observations made on the SEM micrographs. The specific surface area of the h-BN powder formed in the experiments conducted with plain mixtures was determined as $31.7 \text{ m}^2 / \text{g}$; whereas that of the h-BN powder obtained in the same experimental conditions with CaCO_3 added mixture was $21 \text{ m}^2 / \text{g}$.

In our calculations we rely on data presented [29] for the powder carbothermally formed from the mixture of boron oxide and a C-containing precursor without any catalytic additives: $r \approx 0.175 \text{ }\mu\text{m}$ и $\sigma \approx 31.7 \text{ m}^2 / \text{g}$. These data provide an empirical evaluation of the aspect ratio, $\eta \approx 5.32$, which is close to the square of the ratio 5.31 of inter- ($3.3306 \text{ }\text{\AA}$) and intralayer ($1.4457 \text{ }\text{\AA}$) bonds lengths measured in h-BN crystals and practically coincides with the theoretical value $9(3 + 2\sqrt{2}) / \pi^2 \approx 5.32$, which follows from the geometric model [37] for boron nitride layered nanosystems. This coincidence seems not to be accidental since, according to the Harrison’s well-known interpolation scheme [38], in crystals any energy-parameter has to be inversely proportional to the square of the corresponding length-parameter. So, the aspect ratio for h-BN nanoparticles equals to the ratio of inter- and intralayer binding energies of this layered crystal.

Assuming that $\eta \approx 5.32$, we finally have: $\sigma[\text{m}^2 / \text{g}] \approx 5.54 / r[\text{ }\mu\text{m}]$. The minimal size of the h-BN particles chemically produced by us [39] was $r \approx 0.05 \text{ }\mu\text{m}$. From this formula, it corresponds to the specific surface area $\sigma \approx 110 \text{ m}^2 / \text{g}$, i.e., significantly exceeds that for globular model. Thus, according to the proposed morphology model, the deviation of the particle shape from the sphere substantially increases surface specific area of nano-powdered hexagonal boron nitride.

References

1. A. Erdemir. Advances in boron-based lubricants and lubricant additives. *Proc. 4th Int. Boron Symp.* (Eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. İphar), 2009, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 3-9.
2. Y. Kimura, T. Wakabayashi, K. Okada, T. Wada, H. Nishikawa. Boron nitride as a lubricant additive. *Wear*, 1999, 232, 2, 199-206.
3. A. Greco, K. Mistry, V. Sista, O. Eryilmaz, A. Erdemir. Friction and wear behavior of boron based surface treatment and nanoparticles lubricant additives for wind turbine gearbox applications. *Wear*, 2011, 271, 9-10, 1754-1760.
4. R. Ladavière, J. M. Martin, T. le Mogne, B. Vacher, B. Constans, S. Iovine. Tribochemistry: Friction-induced lamellar solids from lubricant additives. *Trib. Ser.*, 2003, 41, 15-22.
5. Z. Pawlak, R. Pai, E. Bayraktar, T. Kaldonski, A. Oloyede. Lamellar lubrication in vivo and vitro: Friction testing of hexagonal boron nitride. *Bio Syst.*, 2008, 94, 3, 202-208.
6. H. Fujii, H. Nakae, K. Okada. Application of wetting to fabrication of boron nitride / aluminum composites. *Proc. Int. Conf. Adv. Composite Mater.*, 1993, 1001-1007.
7. J. Burcan, K. Krzeminski. Effect of lubricant additives on operation of machine friction pairs. *Sci. Bull. Lodz Tech. Univ. Mech. Eng.*, 1996, 85, 31-36.
8. J. Yao. Antiwear function and mechanism of borate containing nitrogen. *Trib. Int.*, 1997, 30, 6, 387-389.
9. Y. Qiao, B. Xu, Sh. Ma, Sh. Liu, W. Liu, Q. Xue. Investigation on tribological properties of modified borate as oil additive. *Trib. (Mocaxue Xuebao)*, 1998, 18, 1, 25-31.
10. J. B. Yao, Q. L. Wang, S. Q. Chen, J. Z. Sun, J. X. Dong. Borate esters used as lubricant additives. *Lubr. Sci.*, 2002, 14, 4, 415-423.
11. X. Yu, C.-B. Wang, G.-W. Jiang. Structure and tribological behavior of Si – B – N composite film. *Trib. (Mocaxue Xuebao)*, 2004, 24, 2, 119-122.
12. Z. Pawlak, T. Kaldonski, M. Lisewski, A. Oloyede. Fretting of a steel surface in the presence of grease compounded with boron nitride (h-BN). *Proc. World Trib. Cong.*, 2009, 814.
13. Z. Pawlak, T. Kaldonski, R. Pai, E. Bayraktar, A. Oloyede. A comparative study on the tribological behavior of hexagonal boron nitride (hBN) as lubricating microparticles – An additive in porous sliding bearings for a car clutch. *Wear*, 2009, 267, 5-8, 1198-1202.
14. H. Yan, A. H. Wang, X. L. Zhang, Z. W. Huang, W. Y. Wang, J. P. Xie. Nd : YAG laser cladding Ni base alloy / nano-h-BN self-lubricating composite coatings. *Mater. Sci. Technol.*, 2010, 26, 4, 461-468.
15. Z. Pawlak, T. Kałdoński, M. Lisewski, W. Urbaniak, A. Oloyede. The effect of hexagonal boron nitride additive on the effectiveness of grease-based lubrication of a steel surface. *Ind. Lubr. Trib.*, 2012, 64, 2, 84-89.
16. S. Watanabe, S. Miyake, M. Murakawa. Tribological properties of cubic, amorphous and hexagonal boron nitride films. *Surf. Coat. Technol.*, 1991, 49, 1-3, 406-410.
17. J.-H. Ouyang, T. Murakami, S. Sasaki, Y.-F. Li, Y.-M. Wang, K. Umeda, Y. Zhou. High temperature tribology and solid lubrication of advanced ceramics. *Key Eng. Mater.*, 2008, 368-372, 2, 1088-1091.

18. W. Chen, Y. Gao, F. Ju, Y. Wang. Tribochemical behavior of Si_3N_4 – h-BN ceramic materials with water lubrication. *J. Xi'an Jiaotong Univ.*, 2009, 43, 9, 75-80.
19. H. G. Wang, F. Wang, Y. P. Song, K. F. Zhang. Friction and flow behavior of ceramics in ring compression test. *Adv. Mater. Res.*, 2011, 154-155, 1752-1756.
20. S. M. Lee, G. Nam, J. W. Lee. The effect of boron nitride particles and hot-pressed boron nitride die on the capillary melt flow processing of polyethylene. *Adv. Polymer Technol.*, 2003, 22, 4, 343-354.
21. R. Vogel, S. G. Hatzikiriakos. Rheological evaluation of metallocene polyethylenes with processing aids by multi-wave oscillations. *Polymer Eng. Sci.*, 2004, 44, 11, 2047-2051.
22. I. Ochoa, S. G. Hatzikiriakos, E. Mitsoulis. Paste extrusion of polytetrafluoroethylene: Temperature, blending and processing aid effects. *Int. Polymer Proc.*, 2006, 21, 5, 497-503.
23. G. Yi, F. Yan. Effect of hexagonal boron nitride and calcined petroleum coke on friction and wear behavior of phenolic resin-based friction composites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 425, 1-2, 330-338.
24. J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori. HRTEM and EELS studies on the amorphization of hexagonal boron nitride induced by ball milling. *J. Am. Cer. Soc.*, 2000, 83, 2, 403-409.
25. H. E. Çamurlu, Y. Topkaya, N. Sevinç. Investigation of the role of boron carbide during carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Proc. 2nd Int. Boron Symp.* (Eds. H. Özdağ, H. Akdaş, V. Bozkurt, M. İphar), 2004, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 189-194.
26. G. L. Wood, J. F. Janik, M. Z. Visi, D. M. Schubert, R. T. Paine. New borate precursors for boron nitride powder synthesis. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 7, 1855-1859.
27. J. Ghosh, S. Mazumdar, M. Das, S. Ghatak, A. K. Basu. Microstructural characterization of amorphous and nanocrystalline boron nitride prepared by high-energy ball milling. *Mater. Res. Bull.*, 2008, 43, 4, 1023-1031.
28. H. E. Çamurlu, Y. Topkaya, N. Sevinç. Catalytic effect of alkaline earth oxides on carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Ceram. Int.*, 2009, 35, 6, 2271-2275.
29. H. E. Çamurlu. Effect of copper and calcium oxide on carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *Proc. 4th Int. Boron Symp.* (Eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. İphar), 2009, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 117-121.
30. Ş. Kemaloğlu, G. Özkoç, A. Aytaç. Effect of particle size and structure of boron nitride on the physical properties of SEBS / EVA based thermal conducting polymer composites. *Proc. 4th Int. Boron Symp.* (Eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. İphar), 2009, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 291-301.
31. T. Altinoğlu, N. Ay. Utilization of attritor mill in boron nitride production. *Proc. 4th Int. Boron Symp.* (Eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. İphar), 2009, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 309-314.
32. Ö. Ermullahoğlu, C. B. Ermullahoğlu. Production of boron nitride. *Proc. 1st Int. Boron Symp.* (Ed. K. Erarslan), 2002, Kütahya: Dumlupınar Univ. Press, 124-128.
33. J. C. S. Wu, Y.-Ch. Fan, Ch.-A. Lin. Deep oxidation of methanol using a novel Pt / boron nitride catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42, 14, 3225-3229.

34. B. Tokmak. Boron end products and experiences of BM boron technologies. *Proc. 2nd Int. Boron Symp.* (Eds. H. Özdağ, H. Akdaş, V. Bozkurt, M. İphar), 2004, Eskişehir: Osmangazi Univ. Press, 105-108.
35. N. Ay, İ. Töre. The effect of thermal process on the crystallization of hexagonal boron nitride. *Proc. 3rd Int. Boron Symp.* (Eds. T. Güyagüler, S. Karakaş, Z. Özdemir, A. Karakaş, A. Bükülmez, O. Sönmezer), 2006, Ankara: Boren, 359-365.
36. H. E. Çamurlu, N. Sevinç, Y. Topkaya. Effect of calcium carbonate addition on carbothermic formation of hexagonal boron nitride. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2008, 28, 3, 679-689.
37. L. Chkhartishvili. Boron nitride nanosystems of regular geometry. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2009, 176, 012014, 1-17.
38. W. A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*, 1, 1980, San Francisco: Freeman.
39. B. G. Margiev, R. V. Chedia, A. A. Gachechiladze, L. S. Chkhartishvili, I. L. Kupreishvili, A. G. Mikeladze, D. L. Gabunia, O. A. Tsagareishvili. Production of nanocrystalline boron nitride by chemical synthesis. *Abs. 3rd Int. Samsonov Memorial Conf. Mater. Sci. Ref. Comp.*, 2012, Kiev: IPMS – KPI, 204.

Removal of gold and silver ions from aqueous solution using *Spirulina platensis*

*E. Gelagutashvili, E. Ginturi, N. Bagdavadze,
N. Kuchava, A. Rcheulichvili, M. Janjalia, L. Tugushi*

I. Javakhishvili Tbilisi State University
E. Andronikashvili Institute of Physics
gelaguta@yahoo.com

Removal of gold and silver ions from aqueous solution using *Spirulina platensis* for neutral pH was studied at simultaneous application dialysis and atomic absorption analysis. The biosorption constants, nature of interaction and biosorption capacity for Ag(I) – *Spirulina platensis* and Au(III) – *Spirulina platensis* were determined. The biosorption constants for Ag(I) – *Spirulina platensis* and Au(III) – *Spirulina platensis* equal to $13.0 \cdot 10^{-4}$ and $2.1 \cdot 10^{-4}$, respectively.

Introduction

Nanotechnology is one of the most exciting areas of recent years that involves the interaction between inorganic materials and biological structures [1]. One of the major developments in nanotechnology is the production and application of nanoparticles in biology. Concerning the biological application of nanoparticles it has been emphasized that those are methods of synthesis through biological systems, such as microorganisms including bacteria. Gold and silver nanoparticles have significant role in nanotechnology due to their potential utilization in nanoelectronics, DNA labeling and development of biosensors [2]. In [3], biosorption of gold were investigated using various microorganisms. *Shewanella* algae, a Fe(III)-reducing bacterium, produces gold nanoparticles in anaerobic conditions [4]. *Ureibacillus thermosphaericus* showed high potential for silver nanoparticle biosynthesis with extracellular mechanism and selective for the biosynthesis optimization [5]. Interaction of single-cell protein of *Spirulina platensis* with aqueous AgNO₃ and HAuCl₄ was investigated for the synthesis of Ag, Au and Au core – Ag shell nanoparticles [6]. The form, when metal partition from aqueous solution onto the mineral surface, a process generally referred to as sorption when the details of the adsorption mechanism are not fully known. However, there is little information on which kind of microorganisms has a high gold and silver adsorbing ability.

In this paper biosorption of gold and silver ions with cyanobacteria *Spirulina platensis* were studied using equilibrium dialysis and atomic-absorption analysis.

Materials and methods

Analytical grade reagents were used in all experiments: AgNO₃ and HAuCl₄ hydrogen tetrachloroaurate (III). The study of biosorption of Ag(I)- and Au(III)-*Spirulina platensis* was

carried out by the methods of dialysis and atomic absorption analysis. *Spirulina platensis* was dissolved in phosphate buffer, pH 7. The experiments of dialysis were carried out in 5 ml cylindrical vessels made of organic glass. A cellophane membrane of 30 μm width (type – “Visking” manufacturer – “serva”) was used as a partition. The duration of dialysis was 72 hours. The experiments were carried out at temperature 23 °C.

In all mentioned cases, the concentration of *Spirulina platensis* was 400 mg / 100 ml. The metal concentration ranged from 10^{-3} to 10^{-5} . The metal concentration after the dialysis was measured by atom-absorption analysis at the wavelength of $\lambda_{\text{Ag}} = 328.1 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{Au}} = 242.8 \text{ nm}$. Each value was determined as an average of three independent estimated values $\pm$ the standard deviation. Several models for the apparent Ag and Au dissociation constant were fit to the observed binding isotherm. The best fit was obtained for binding of silver and gold to *Spirulina platensis* by using Freundlich [7] and for cooperative binding Hill [8] models.

Data analysis

The isotherm data were characterized by the Freundlich equation $C_b = K C_t^{1/n}$, where C_b is metal concentration adsorbed on dried cells of *Spirulina platensis* in mgg^{-1} dry weight. C_t is the equilibrium concentration of metal (mg l^{-1}) in the solution. K is an empirical constant that provides an indication $\log C_b$ as a function of $\log C_t$ of the adsorption of dry cells, $1/n$ is an empirical constant that provides an indication of the intensity of adsorption. The adsorption isotherms were obtained by plotting $\log C_b$ as a function of $\log C_t$.

The linear form of the Hill equation is $\text{Log } Y / (1 - Y) = \text{Log } K + (1 / n_H) \text{Log } m$, where $Y = C_b / n$, where n , the number of active centers (capacity), is determined as the maximum value of C_b , and m is the concentration of free metal ions. K (biosorption constant) and n_H (Hill coefficient) are empirical constants and have been calculated from intercept and slope of the plots.

Table 1. Biosorption characteristics for gold- and silver-*Spirulina platensis* at 23 °C.

	Biosorption constant K	Biosorption capacity n	Hill coefficient n_H	Standard deviation (SD)	Correlation coefficient R
Ag(I)- <i>Spirulina platensis</i> , pH 7.0	$13.0 \cdot 10^{-4}$	5.27	4.34	0.045	0.97
Au(III)- <i>Spirulina platensis</i> , pH 7.1	$2.1 \cdot 10^{-4}$	1.39	–	0.04	0.97

Results and discussions

Fig. 1 shows the biosorption isotherms by using the fitted Freundlich model. Each dot is the average of three independent values, and the standard deviation < 10 % of average value. The coefficient of determination (R) is greater than 0.9. By means of Freundlich isotherms the biosorption constants (K) and the capacity (n) were determined for Au(III)-*Spirulina platensis*. The results are presented in Tab. 1. They are equal to $K = 2.1 \cdot 10^{-4}$ and $n = 1.39$.

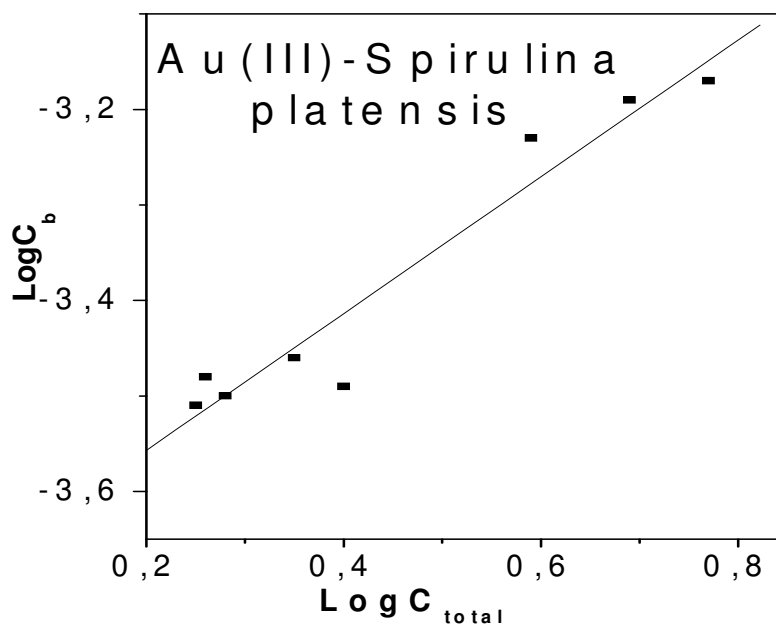


Figure 1. The linearized Freundlich adsorption isotherm for gold(III)-*Spirulina platensis*.

Fig. 2 shows the biosorption isotherm for Ag(I)-*Spirulina platensis* in the case, when the cyanobacteria is dissolved in phosphate buffer pH 7.0. The dots on the figure show the experimental data, and the solid line, (A) case, is the hypothetical theoretical curve chosen by χ^2 criterion ($\chi^2 < 0.002$, $R > 0.97$) in $Y = C_b / n$ vs $\log m$ coordinates. The type of Y versus $\log m$ dependence is nonlinear – S-shape, means that there exists positive cooperation of interaction of metal ions bound with *Spirulina platensis*, i.e. binding of the first metal ion increases affinity of the site for the second one.

For more argumentation, as an additional criterion of cooperativity, the Hill plot (dependence $\log Y / (1 - Y)$ vs $\log m$) was used, the line deviation of which is the Hill coefficient (n_H). Taking this into account, the same data are presented in Hill coordinates in Fig. 2(B), where the parameters are the same, as in previous case, in Fig. 2(A). By using Hill equality, the following values of K and n_H (Tab. 1) were obtained: $K = 12.0 \cdot 10^{-4}$ and $n_H = 4.34$, i.e. $n_H > 1$ denoting that the binding of silver with *Spirulina platensis* is cooperative process. As it can be seen from the Tab. 1, $n_H / n < 1$ showing the incomplete cooperativity of the interaction between the silver ions and *Spirulina platensis*.

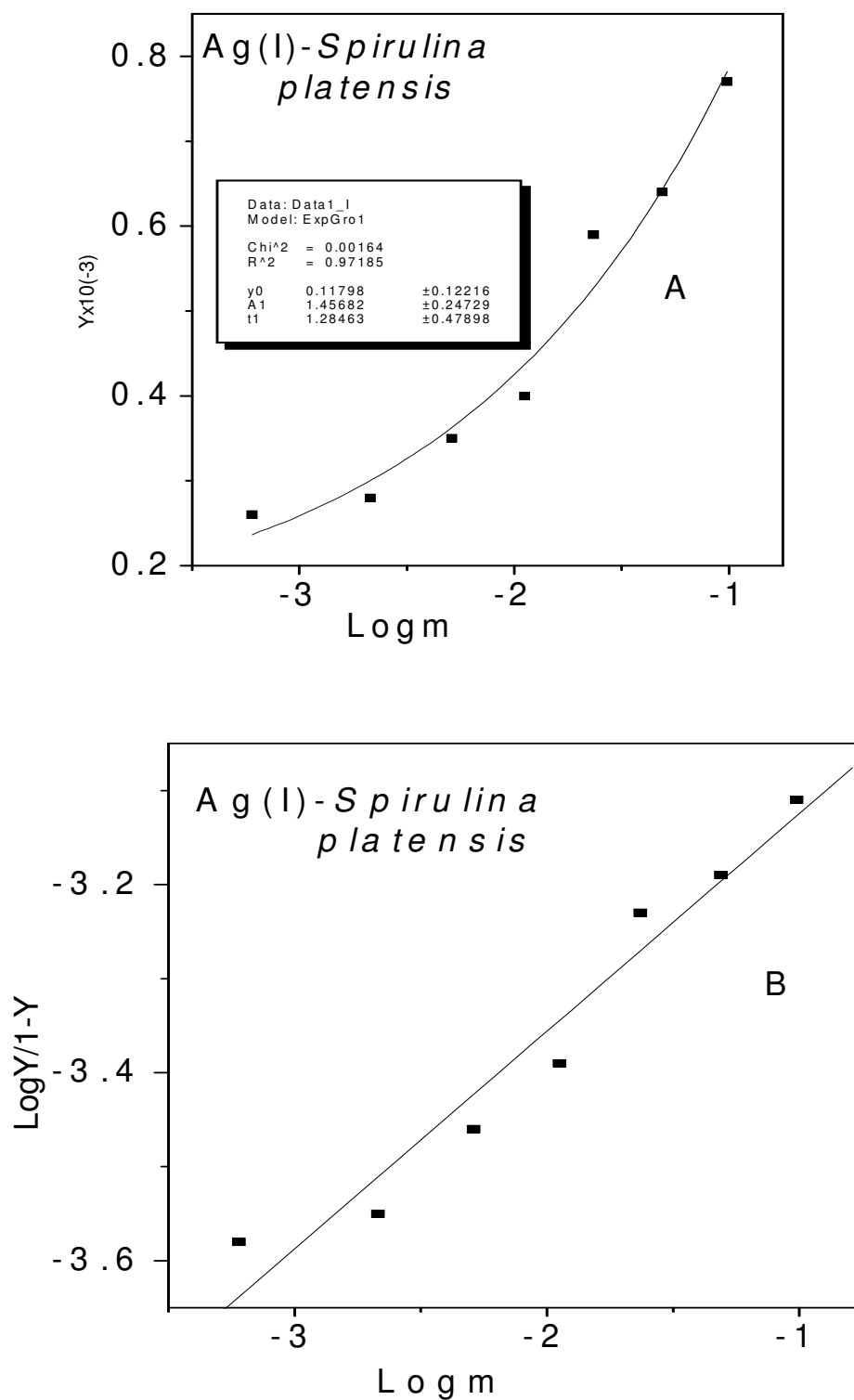


Figure 2. Biosorption isotherms for Ag(I)-*Spirulina platensis* for neutral pH. (A) shows the hypothetical theoretical curve chosen by χ^2 criterion ($\chi^2 < 0.002$). (B) shows the same parameters in Hill coordinates.

In all cases, the correlation between the experimental and the theoretical data is obvious (R is more than 0.9).

From experimental results and from table 1 it is clear, that significant difference between the biosorption constants for Au(III)-*Spirulina platensis* and Ag(I)-*Spirulina platensis* are observed. Biosorption of silver ions is cooperative process and more effective than for gold ions.

The cell wall consists of variety of polysaccharides and proteins and hence offers a number of active sites capable to bind metal ions. Difference in the cell wall composition of different groups of microorganisms causes significant difference in the type and amount of metal ion binding to them. In our case if one takes into account, that gold(III) exists as a negatively charged complex and silver(I) exists as a positively charged complex ions in solution, it is clear that cyanobacteria *Spirulina platensis* are potential enough to remove high amount as gold, as silver from the solution.

Acknowledgment

This work was supported by grant STCU #4744.

References

1. Southam & Beverage. The in vitro formation of placer gold by bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 4527-4530.
2. W. P. Mc Connell, J. P. Novak, L. C. Brousseau. Electronic and optical properties of chemically modified metal nanoparticles and molecularly bridged nanoparticles. *J. Phys. Chem.*, 2000, 104, 8925-8930.
3. T. Tsuruta. Biosorption and recycling of gold using various microorganisms. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 2004, 50, 221-228.
4. Y. Konishi, T. Numura, T. Tsukiyama, N. Saitoh. Microbial preparation of gold nanoparticles by anaerobic bacterium. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 2004, 29, 2341-1343.
5. M. Juibari, S. Abbasalizadeh, Gh. S. Jouzani, M. Noruzi. Intensified biosynthesis of silver nanoparticles using a native extremophilic *Ureibacillus thermosphaericus* strain. *Mater. Lett.*, 2011, 65, 1014-1017.
6. K. Govindaraju, S. Kh. Basha, V. G. Kumar, G. Singaravelu. Silver, gold and bimetallic nanoparticles production using single-cell protein (*Spirulina platensis*) Geitler. *J. Mater. Sci.*, 2008, 43, 5115-5122.
7. H. Freundlich. Adsorption in solutions. *Phys. Chem.*, 1906, 57, 384-410.
8. A. V. Hill The possible effects of the aggregation of the molecules of hemoglobin on its dissociation curves. *J. Physiol.*, 1910, 40, iv.

Mineral processing for nano-scientists

F. Habashi

Laval University
Quebec City, Canada
Fathi.Habashi@arul.ulval.ca

Metals and industrial minerals were used since ancient times. In modern times nano-scientists introduced a new concept for materials that permitted the production of novel products. Such nano-materials have enhanced our civilization. Main stages of the mineral processing, such as crushing, grinding, and beneficiation play an important role in preparing the optimum particle size of the ore concentrate that will be suitable for further processing. Ore processing is conveniently divided into three sectors: pyrometallurgy, the most ancient technology, deals with high temperature processes, hydrometallurgy deals with aqueous methods, and electrometallurgy the most recent technology, is devoted to the use of electric current to effect a chemical reaction. A short outline of these technologies is given below.

Introduction

Nano-scientists produce extremely fine materials having special properties and therefore are used for special applications. The raw material obtained from the Earth's crust must undergo many steps of processing before the nano-scientist can do his work. Up to the Middle Ages, seven metals were only known and used. These were gold, silver, copper, iron, lead, tin, and mercury. Then the metalloids arsenic, antimony, and bismuth were isolated as well as zinc that was imported from the East. In the 18th century mineral specimens were continuously supplied and analyzed, which resulted in the discovery of about a dozen new metals.

With the discovery of electric current at the beginning of the 19th century the alkali metals were isolated and these were responsible for the isolation of new metals that were not possible to isolate before, such as aluminum, zirconium, titanium, etc. Once aluminum became available it was used to liberate other metals from their compounds. The industrial revolution in England introduced the Age of Steel while the discovery of X-rays towards the end of the century resulted in many more discoveries that changed our world in the 20th century.

Shortly after the discovery of uranium fission in 1939, the possibility of harnessing atomic energy was realized. Since no rich deposits of the metal were known at that time, only poor ores had to be processed. This introduced the large scale application of ion exchange and solvent extraction in metallurgy. Also, the need for metals having special properties for their use in nuclear reactors resulted in the sudden interest in previously rarely used metals such as beryllium, zirconium, cadmium, sodium, potassium, thorium, and the rare earths. Thus, novel methods of extraction were devised and applied on a large scale, for example, chlorination, fluorination, and fused-salt electrolysis.

The improvement in the design of the jet engine, and the suitability of titanium and its alloys to meet the strains imposed by ultra-high speed flight, resulted in the fast development of the commercial production of titanium. The discovery of the semi-conductive properties of germanium led not only to commercial production of this metal but also to the preparation of related metals such as silicon, selenium, and tellurium on a commercial scale.

Further, the use of such metals for the electronic industry, called for very high purity, not known before. This resulted in the invention of new methods for metal refining like zone refining. If high purity had to be achieved, laboratory methods for determination of impurities, at such previously unknown low levels had to be devised. Polarography, activation analysis, atomic absorption spectroscopy, etc., were therefore either improved or invented to cope with the situation. The competition in sending men to the moon was a strong reason to develop new alloys, new rocket fuels, and new materials of construction.

Mineral processing

Mineral processing involves the treatment of ores to get metals (Fig. 1). It involves two distinct operations: the first is physical called *beneficiation* the second is chemical called *extractive metallurgy*. Both operations are overlapping since, in some cases, a physical method of separating the components of the material processed is inserted in the scheme of metal extraction. In few cases the mineral raw material is directly subjected to chemical treatment without being beneficiated.

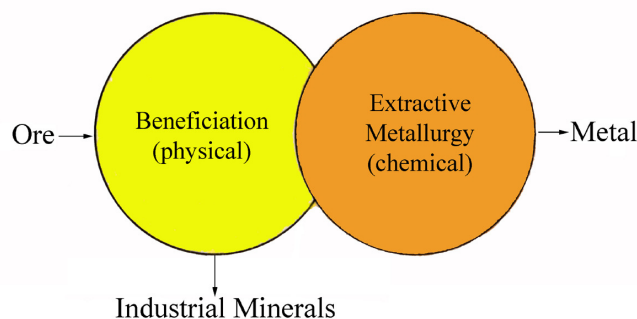


Figure 1. Mineral processing: metals from ores.

Mineral beneficiation

Beneficiation is concerned with the enrichment of ores and separation of unwanted gangue minerals so that the subsequent treatment to get the metals by the extractive metallurgist is more efficient. The beneficiation engineer uses only mechanical, physical, and physico-chemical methods for conducting his operations which are all done at normal temperature and pressure. These operations can be divided into two distinct steps:

- *Liberation.* In this operation the rock is broken down by mechanical means so that the individual mineral components become independent of each other, i.e., each is detached or liberated.

- *Separation.* In this operation the valuable minerals are separated from the rest by means of physical and physico-chemical methods making use of differences in specific gravity, magnetic properties, etc.

Liberation of minerals by comminution is an expensive operation; the cost increases proportionally with decreased particle size of the product. On the other hand, the cost of any subsequent metallurgical operation, e.g., heating, leaching, etc., decreases with decreased particle size of the solid treated because of the increased surface area. Therefore, there must be a compromise between the cost of grinding and the ideal particle size required for a subsequent process. A relation between particle size and surface area is given in Fig. 2. Excessive grinding may also be undesirable since it may cause problems in a subsequent step, e.g., during filtration if the ore or concentrate is treated by hydrometallurgical methods. Comminution of ores is usually done in machines as shown in Figs. 3 and 4.

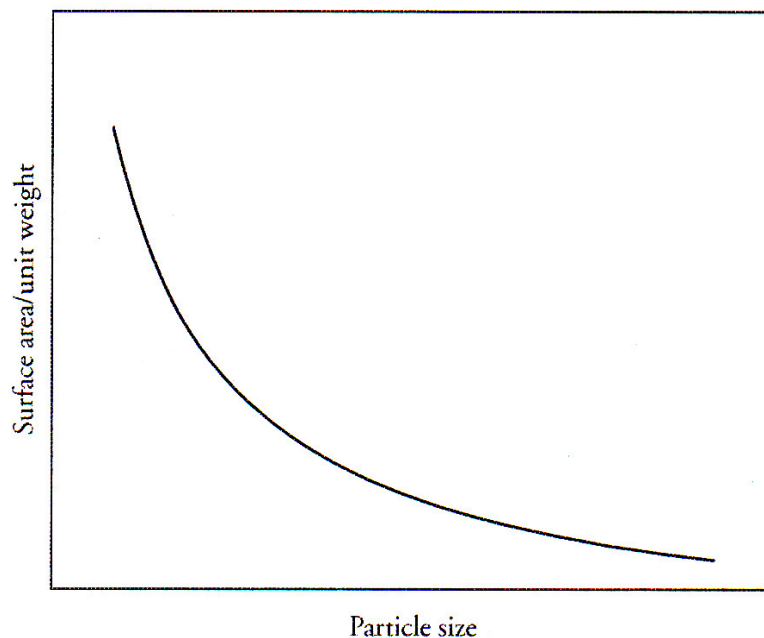


Figure 2. A relation between particle size and surface area.

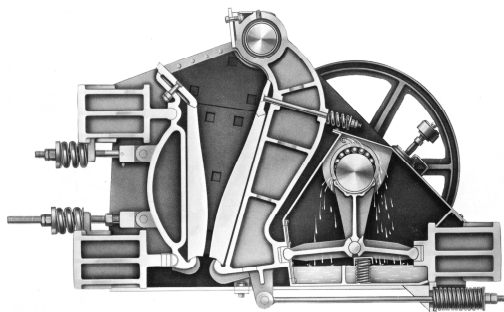


Figure 3. Jaw crusher.

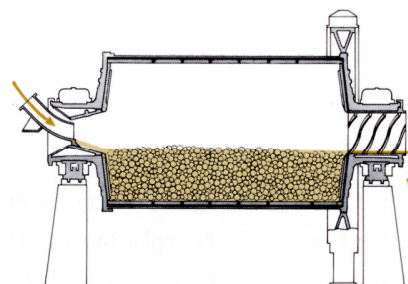


Figure 4. Ball mill.

Separation of minerals is based on differences in their physical or physico-chemical properties. Among the physical properties that are extensively exploited are the specific gravity, magnetic and electrostatic properties, and radioactivity. Physico-chemical methods are based on the surface properties of the minerals. These methods are not very effective, but they are cheap and rapid.

Separation based on the surface properties of minerals is the basis of the flotation process which is now the most important concentration method; more ores are treated by this method than by any other. The process depends upon the ability to selectively render some minerals un-wetted by water while others remain wetted. The un-wetted particles adhere to air bubbles which float to the surface and are removed as a concentrate in the froth (20 – 40 % solids) as shown in Fig. 5, while the wetted particles do not adhere to the air bubbles and remain behind. The particles in the froth (Fig. 6) are then subjected to filtration to get a “flotation concentrate”. The specific gravity of the minerals is not the determining factor, for the minerals floated are usually heavier than the minerals which are not floated.

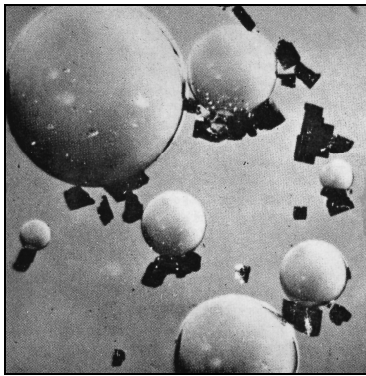


Figure 5. Photomicrograph of fine mineral particles floated by tiny air bubbles.

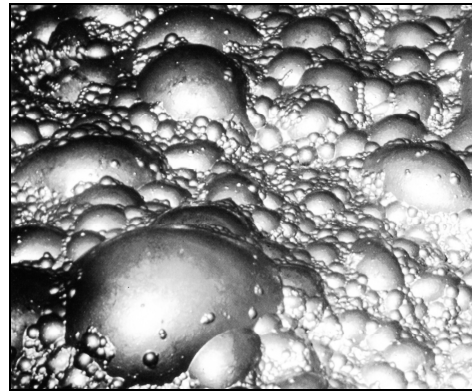


Figure 6. Foam from a flotation cell containing a mineral concentrate. Tiny mineral particles, about 40 μm , are adhering to air bubbles.

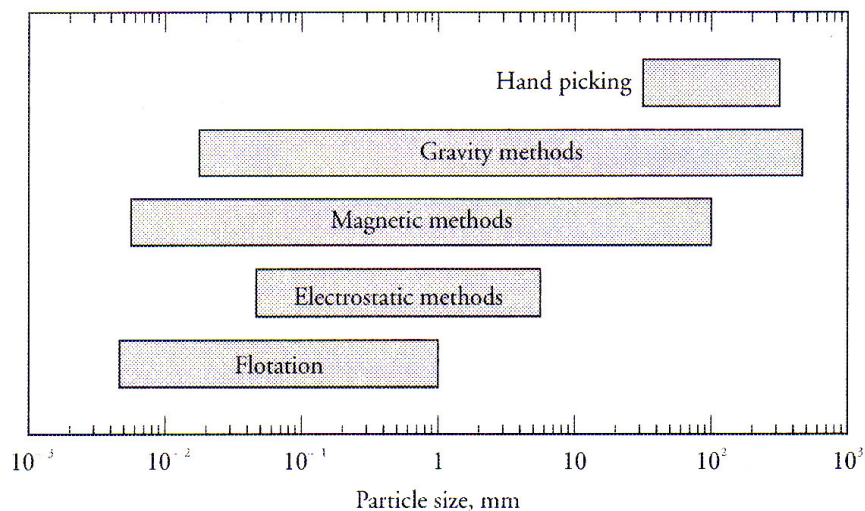


Figure 7. Optimum particle size for separating minerals.

For each property on which a separation process is based there is an optimum particle size of the feed at which the process functions most effectively. Fig. 7 gives the optimum range of particle size for various methods. For example, flotation can be most effectively conducted when the mineral particles are 1 to 0.01 mm; particles larger than 1 mm will be too heavy to be lifted by the air bubble and all particles smaller than 0.01 mm will be floated because at this small size loose agglomeration takes place. Usually, more than one process is used to effect a separation. In magnetic methods, both low and high magnetic fields are used.

Extractive metallurgy

While the beneficiation engineer uses only mechanical, physical, and physico-chemical methods, the extractive metallurgist uses chemical methods. Another difference is that while all beneficiation operations are conducted at normal temperature and pressure, extractive metallurgical processes are usually conducted at high temperature, and sometimes also at high pressure. In its modern form extractive metallurgy is broadly divided into three areas: pyro-, hydro-, and electrometallurgy.

- *Pyrometallurgy.* This is the oldest sector of extractive metallurgy and involves dry methods usually conducted in furnaces at high temperature, such as oxidation, reduction, chlorination, melting, slagging, etc., and often involving the melting of the minerals and the separation of the valuable components in the liquid state. Typical ores treated by this technology are those of iron, copper, and lead. The blast furnace (Fig. 8) is a typical reactor for reducing iron oxides to metallic iron.

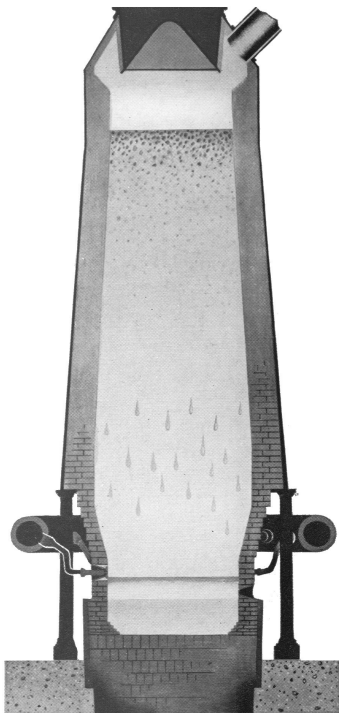


Figure 8. A blast furnace for iron production.



Figure 9. Mechanically-agitated tank for a leaching process

- *Hydrometallurgy*. This is a relatively new sector of extractive metallurgy and involves the wet methods, usually conducted in agitated tanks (Fig. 9). It includes the leaching of ores or the precipitation of a metal or its compounds from aqueous solutions, as well as methods of isolation and purification such as ion exchange and solvent extraction. Typical ores treated by this technology are those of gold, uranium, and aluminum.
- *Electrometallurgy*. This is the newest domain of extractive metallurgy and involves processes based on the use of electric current for metal recovery or refining either in aqueous solution or in a fused salt. Typical metals produced by this technology are aluminum, copper, and zinc. Fig. 10 shows a plant for the electrowinning of zinc from leach solution.



Figure 10. Zinc electrowinning plant.

These areas, however, cannot be considered isolated one from the other, because a combination of these processes is generally used in the production of a single metal.

Pyro- versus hydrometallurgy

Pyrometallurgy was most successful when high grade massive ores were treated in a blast furnace, because such a furnace has maximum heat economy being itself a heat exchanger: the cold charge descending from the top is preheated by the hot gases ascending in the furnace. Dust problems were also minimum because the ore was in the form of lumps. With the exhaustion of such raw material, metallurgists turned their attention towards the treatment of low-grade ores. This necessitated extensive grinding and flotation, which resulted in finely divided concentrates. These, naturally, could not be charged to a blast furnace because if charged they will block the movement of the ascending gases hence the introduction of the agglomeration process for transforming finely divided concentrated into pellets (Fig. 11) suitable for charging in the blast furnace.

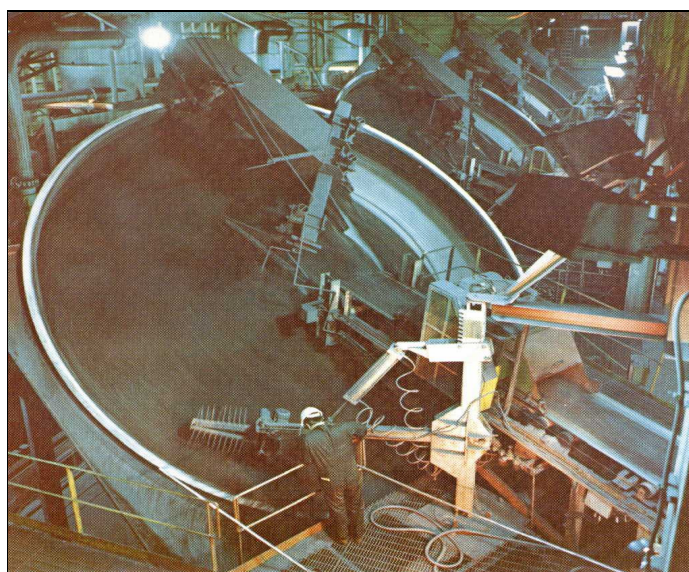


Figure 11. Rotating disc pelletizing machine.

Treatment of sulfide ores. Pyrometallurgical treatment of sulfide ore is plagued by the problem of sulfur dioxide generation. If it is in high enough concentration, it must be used for making acid and a nearby market for this acid must be found. If the sulfur dioxide concentration is too low for making acid, disposal methods must be found. These are available but expensive. As a result, in many cases, sulfur dioxide is simply emitted to the atmosphere. On the other hand, sulfides can be treated by hydrometallurgical methods without generating sulfur dioxide thus eliminating the need to manufacture sulfuric acid. The sulfur can be recovered in the elemental form which can be easily stock-piled, or transported at low cost.

Material handling. In pyrometallurgical processes, the metallurgist is forced to transfer molten slags and matte from one furnace to the other in large, heavy, refractory-lined ladles. Besides the inconvenience and the cost of handling these materials, there is also the inevitable gas emission from them because they are usually saturated with sulfur dioxide and during transfer they cool down a little, resulting in decreased gas solubility and emission, hence the inconvenient working condition. In hydrometallurgical plants, solutions and slurries are transferred by pipelines without any problem.

Energy. Because of the high temperature involved in pyrometallurgical processes, usually around 1500 °C, the reaction rates are high but much fuel is needed. To make a process economical, heat recovery systems are essential. Heat can be readily recovered from hot gases, but rarely from molten material like slag or metal. Thus, a great deal of energy is lost. Further, the equipment needed for heat economy is bulky and expensive. Further, in a horizontal furnace heat is mainly transferred from the ceiling of the furnace by radiation and has to penetrate a thick layer of slag which has a low thermal conductivity; that is why it is inefficient. In hydrometallurgical processes, on the other hand, less fuel is needed because of the low temperature involved (usually below 100 °C). Heat economy is usually no problem.

Dust. Combustion of fossil fuels in a horizontal furnace results in the formation of a large volume of gases that carry over large amounts of dust. This must be recovered to abate pollution

and because the dust itself is also a valuable material. The technology of dust recovery is well established but the equipment is bulky and expensive. In hydrometallurgical processes this is no problem because wet material is usually handled.

Treatment of complex ores. Treatment of complex ores by pyrometallurgical method is unsuitable because separation is difficult; complex ores can be treated more conveniently by hydrometallurgy.

Treatment of low-grade ores. Treatment of low-grade ores by pyrometallurgy is unsuitable because of the large amount of energy required to melt the gangue minerals. On the other hand it is especially suitable to use hydrometallurgy since a selective leaching agent that can solubilize the valuable minerals, and not the gangue, is usually available.

Economics. The economics of a pyrometallurgical process is usually suitable for large scale operations and this requires a large capital investment. On the other hand, hydrometallurgical processes are suitable for small scale operations and low capital investment. The hydrometallurgical units can be increased in number when the need arises without any economic disadvantage.

Residues. Many residues of pyrometallurgical processes are coarse and harmless. For example, slags which are a silicate phase can be stored in piles exposed to air and rain without the danger of dissolution and contaminating the streams. They are just unacceptable from the aesthetic point of view. On the other hand most residues of hydrometallurgical processes are finely divided solids. If they are dry, they create dust problems when the wind blows and when wet they will gradually release metal ions in solution which will contaminate the environment. Hence well prepared storage sites must be created.

Pyro- versus electrometallurgy

The competition between pyro- and electrometallurgy is mainly between metallothermic reduction processes for producing metals, i.e., liberating a metal from its compounds by heating with another more reactive metal, and the electrolysis of fused salts. While both routes require using pure materials and their handling under strict anhydrous conditions, the metallothermic reduction usually involves more handling steps than the electrolytic route. On the other hand, electrolytic processes require cheap electric power.

The first metallic aluminum produced commercially was prepared by a pyrometallurgical route, namely, by the reduction of aluminum chloride with metallic sodium. The process, however, gave way when the electrolytic reduction of Al_2O_3 process was invented. While the choice between pyro- and electrometallurgy has been settled for the aluminum industry long time ago, this is not the case for other metals like beryllium and magnesium. For these two metals, both routes are used. On the other hand, the production of titanium by metallothermic reduction is still unchallenged by the electrometallurgical route.

Progress and problems in mineral processing

The present tendency in mineral processing is focused towards solving the following problems:

Processing of low-grade ores

It is evident that rich ores will first be exploited. These have been practically exhausted and the metallurgist is now faced with deposits containing low metal content from which the metal has to be recovered by economical means.

Processing of complex ores

Extractive metallurgists are also faced with ores containing numerous valuable metals thus making difficult their separation and recovery. For example, pyrite-containing disseminated lead, zinc, and copper sulfides, or pyrrhotite containing nickel, cobalt, and copper sulfides. These ores also contain gold, silver, and platinum group metals.

Preparation of high-purity metals

At one time a metal 99.9 % pure was sufficient for many applications. Today to meet the demands of the more specialized industry such as the electronic or the nuclear industry, the extractive metallurgist is now preparing metals 99.999 % pure. New techniques have to be developed and new methods of chemical analysis have to be devised. Electrolytic methods, for example, are used to prepare the common metals copper, nickel, zinc, gold, and silver, in a pure form. High purity nickel is produced on large scale by the carbonyl process while zirconium and hafnium are usually purified by the iodide process.

To produce a reactor-grade uranium, the yellow cake (sodium or ammonium uranate) produced at the mine has to be dissolved in nitric acid and purified by organic solvents until a very pure uranyl nitrate is obtained which can then be processed further to metal. To prepare germanium for the electronic industry, germanium tetrachloride is thoroughly purified by fractional distillation before reduction to metal and the preparation of single crystals of germanium. Zone melting is used to purify low melting point metals while electron beam melting is used for high melting point metals. Polarography, spectrophotometry, and emission spectrography were at one time the most sensitive methods for analysing impurities in metals. Now, atomic absorption and neutron activation methods have taken over.

Increased demand for metals

As a result of the growing population, there is an increased demand for metals, hence the necessity for increased production. This requires the design of larger reactors of unprecedented size capable of satisfying the increased demand. Today a blast furnace produces 10 000 t/d iron. To produce this amount of iron, about 17 000 tons of ore, 5000 tons of coke, 2500 tons of limestone, 20 000 tons of air, 3000 tons of slag, 500 tons of dust, and 30 000 tons of blast furnace gas must be handled daily. The engineering problems associated with handling this material are no doubt enormous. In 1960, the production of aluminum exceeded that of copper for the first time. Aluminum is now the first nonferrous metal in terms of tonnage produced which exceeds 20 million tons / year.

Conservation of mineral resources

Natural resources are limited and it is necessary to conserve them. This can be only achieved by:

Utilization of scrap metal. Processing of scrap metal not only conserves the metal but utilizes much less energy. Production of steel from scrap consumes only 25 % of the energy that

would be used to produce the same steel from an iron ore. In the case of aluminum the energy consumed is even much less (about 4 %).

Recovery of metals that would be otherwise lost during processing. For example phosphate rock contains on the average 100 ppm uranium. During processing the rock for the production of fertilizers, the major part of uranium goes into the phosphoric acid produced as an intermediate product. Since about 100×10^6 tons of rock are processed every year, about 10000 tons of uranium would therefore be lost in the fertilizers. Some plants are recovering this uranium from the acid before manufacturing the fertilizers. This is usually done by extraction with organic solvents.

Converting mineral waste into useful products. The metallurgical industry produces large amounts of tailings, slags, and residues which accumulate through the years. While some tailings are returned to the mine as a filling in case of underground exploitation, in case of open pit mining the tailings is usually piled in the neighbourhood. For example, in the asbestos producing areas in Quebec about 20 million tons are rejected every year. These tailings are mainly magnesium silicates. At present, there are about 600 million tons of tailings that have already accumulated and is a source of pollution when the wind blows. Efforts are under way to recover magnesium from this source, however, the problems have not yet been solved.

Metallurgical slags may be used in road construction, and in cement manufacture. However, much slag piles are still accumulating around metallurgical plants for a variety of economical, technological, or transportation reasons. Some slags may be radioactive if the ore contains uranium or thorium. For example, niobium ores usually contain some uranium and thorium; in the production of ferroniobium the slag contains the radioactive metals.

In the production of alumina from bauxite a red mud is produced which contains principally Fe_2O_3 , SiO_2 , and TiO_2 . For every ton Al_2O_3 produced about one ton of red mud is produced. A small amount is used for making refractory bricks but the great part is usually piled occupying large areas of land. While this residue may be relatively harmless, other residues, for example those from zinc or uranium ore treatment may contain traces of metals that may be solubilized by the combined action of air and rain causing contamination of surface waters.

Pollution abatement

At one time the metallurgical industry cared less about emitting its waste products in rivers and lakes or in the atmosphere. Now, with increased government regulations, it is no longer acceptable to dump waste solutions in rivers or lakes, or emit sulfur dioxide or fluorine-containing gases in the atmosphere. The extractive metallurgist is now trying to cope with this problem by adding new equipment in existing plants that would abate pollution. He is even forced in some cases to develop new costly processes but less polluting than the conventional processes.

Decreasing expenditure of energy

Fuel, heat, and electricity are costly items in a metallurgical process and should be used with great efficiency to decrease production costs. To this end, the recent trend is focused towards the following goals:

An increased use of heat recovery systems

Heat from an exhaust fluid is to be used for preheating the entering fluid. For example, exhaust hot gases from a furnace can be used to preheat the air and/or the fuel (gas or liquid) used in the furnace, or to generate steam in a waste heat boiler. This steam can be used in the plant for

various purposes or for generating electricity. Recently, gases leaving a steelmaking converter have been collected to recover their calorific value. A 200 tons steel converter contains about 8.4 tons of carbon which are oxidized during oxygen blowing to CO. At one time this gas was left to burn to CO₂ at the mouth of the converter. Introducing air-tight hoods prevents this combustion, and CO can now be cleaned of its dust content and directed to a gas holder, from which it can be used on demand as a fuel.

An increased use of oxygen instead of air

It has been realized that the cost of separating oxygen from the air is less than the cost of using large equipment utilizing air either in hydro- or in pyrometallurgy. Air contains only 21 % oxygen and the rest is nitrogen which plays no useful role in metallurgical processes; on the opposite, nitrogen must be heated before entering the reactor and then as much as possible of this heat must be recovered when it gets out of the reactor. The increased use of oxygen resulted in a tremendous decrease in its price. It also resulted in a parallel increase in production of argon which is present in air to the extent of 1 %. New applications for argon were thus created, for example, in the refining of steel.

Improved equipment design

Electric heating is more efficient than heating by burning carbonaceous material. There is no flue gases to worry about recovering their sensible heat or remove their dust content. That is why more electric furnaces are being used in extractive metallurgy. Improved furnace design may also be achieved by using direct instead of indirect heating. For example, zinc and magnesium were once produced by the reduction of their oxides in retort furnaces where heat was supplied to the charge in the retort from the outside. Naturally this is not an efficient way of heating because of the slow rate of heat transfer and the rapid deterioration of the retorts. These processes were later abandoned in favour of direct heating, i.e., heat is generated directly inside the charge, for example, by electric heating or by burning the carbonaceous fuel in direct contact with the charge.

Improved process design

Copper, lead, and nickel sulfides concentrates are common in one respect: the molten sulfide can be treated by air to produce the metal in a single step; the process is exothermic. However, until recently these metals were produced by a multi-step process, including one that is endothermic. It was therefore thought that if all the operations were conducted in one reactor instead of two or three then there will be great saving in energy. For the production of copper this concept was applied, using reactors in which one region is a strongly oxidizing atmosphere to permit partial oxidation and melting of the sulfide, slagging of the iron, and converting the copper sulfide, and another region where the slag is tapped is a reducing atmosphere to permit decreasing the copper content in the slag. The same principle is applied to lead sulfide. For nickel sulfide the situation was slightly different but it was possible to solve the standing problems.

Improved methods of operation

Operating a vertical furnace is usually susceptible to channelling, i.e., the ascending gases penetrate unequally through the bed due to the presence of channels. This causes inefficient operation because certain parts of the bed undergo reaction while others, where the gas does not penetrate, descend without reaction. The main reason of channelling is the unequal particle size of

the charge. Agglomeration of the charge and sieving to a narrow range results in preventing channelling. This has been demonstrated and applied in iron blast furnace.

Efficient process control

Metal production suffered from the difficulty of controlling the quality of the product because of fluctuations in raw material processed. Nowadays, with the advent of computer systems and physical methods of chemical analysis, it became possible to improve the quality and to control its composition. For example, steel samples are taken and transported pneumatically to the laboratory where X-ray fluorescence analysis or emission spectrographic analysis is conducted for a large number of elements, results of which are conveyed in a printed form via a computer to the operator within minutes.

In electrolytic plants it is essential to make sure that the designed anode–cathode distance is respected otherwise the voltage will change and will result in excess energy consumption and/or electrodeposition of undesirable impurities. In aluminum reduction cells sensors have been introduced to automatically control this variable. In copper and zinc electrolytic plants this was formerly checked by workers using a voltmeter. Nowadays, scanning infrared cameras are used to photograph the cells from the top. Any hot zones due to a narrow anode–cathode distance will be revealed and at once corrected.

Minimum utilization of manpower

Many metallurgical processes are conducted batchwise. This needs a large number of operators. To decrease the manpower operating a plant, the process should be conducted on continuous basis. This proved sometimes to be not only a saving in manpower but also a saving in energy. For example, steel was at one time cast in ingots and when solidified it was removed and put in a furnace to be heated to a certain temperature before transporting it to the rolling mills. Naturally, this meant many times handling a batch as well as loss of heat during the cooling step. Introducing continuous casting where the molten metal is directly cast solved this problem. Few years later the same technique was introduced in the nonferrous industries. The production of copper was for many years a batch process: the sulfide concentrate was melted in a furnace to separate the gangue then the matte is transferred to another reactor to remove the iron, and to get the copper. In recent years a Japanese process was introduced in which the molten material is continuously transferred from one furnace to the other by gravity, thus saving manpower.

Summary

In the past centuries pyrometallurgy was the only route to extract metals from ores and this required a large capital investment many countries could not afford to raise. This situation encouraged marketing of concentrates.

Today, metallurgists have the option to use the hydrometallurgical route to process ores and concentrates at a reasonable capital investment. This opened the way to the possibility of processing ores locally. When need arises to increase production new units can be added economically. This is not possible with pyrometallurgical processes because one large furnace is more economical than a number of small furnaces with the same capacity due to heat radiation losses.

In summary, mineral processing has made great progress in the past decades but there are still some standing problems that need to be solved.

Suggested readings

1. F. Habashi (Ed.). *A History of Metallurgy*. 1994, Québec: Métallurgie Extractive.*
2. F. Habashi. *Extractive Metallurgy Today. Progress and Problems*. 2000, Québec: Métallurgie Extractive.*
3. F. Habashi. *Metals from Ores. An Introduction to Extractive Metallurgy*. 2003, Québec: Métallurgie Extractive.*
4. F. Habashi. Mineral processing for nano-scientists. *Nano Studies*, 2011, 3, 25-114.

* Distributed by Laval University Bookstore "Zone". www.zone.ul.ca

A novel method to increase the photosensitivity of spiropyran-containing systems

*K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, I. Mzhavanadze,
N. Sepashvili, Ts. Zurabisvili, G. Petriashvili*

Georgian Technical University
V. Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia
devadze2005@yahoo.com

Spiroyrans are an important class of organic photochromic, bistable compounds. Bistable molecules and molecule ensembles can exist in two thermodynamic stable states divided by a certain energy barrier. Switching from one state to another occurs via external stimulation (light, heat, mechanical stress, electric and magnetic fields, etc.). An uncolored spiropyran molecule with a bulky structure by the influence of ultraviolet light (UV) is transformed into a coplanar, colored merocyanine form with a high dipole moment. Such bipolar molecules under certain circumstances easily selforganize, i.e. create nanoparticles. The merocyanine, coplanar, bipolar molecules originated at inducing the spiropyran molecules with UV rays, in case of presence of a long alkyl radical at nitrogen atom may be considered as a diphyll particle, with a head with a high dipole moment and a long alkyl radical tail.

Such a molecule with its structure is similar to the surfactant molecules with micelle-originating capability what makes us suppose that a merocyanine form of a spiropyran when placed in the matrix with a certain order, e.g. in a liquid crystal, may be structured as micelle. A trigger of micelle or nanoreactors origination in this case is the UV light ($\lambda = 365$ nm). At the given temperature, prior to irradiation, the solution is made up of the matrix and spiropyran and merocyanine-form molecules, which are in thermodynamic equilibrium with spiropyran. The constant of thermo-dynamic equilibrium K_T is less than the constant of photo-chemical equilibrium K_{PH} ($K_T < K_{PH}$). In case of exposition with the UV light, the thermo-dynamic equilibrium of the composition is violated and inclines to the merocyanine-form molecules, and the solution gets colored. The processes of photoinduction and micelle formation are noninertial, i.e. they are initiated as soon as the trigger is started. There is one more pseudophase – the micelle originated at the microlevel in the base solution. In the process of micelle formation, the base solution is depleted with merocyanine molecules and the spiropyran molecules start to transform to the merocyanine ones to restore the thermodynamic equilibrium. The merocyanine molecules, which are originated in a photochemical manner, are added by the merocyanine form molecules originated to restore the thermodynamic equilibrium. The given process increases the number of absorbing centers in the composition what in the final account increases the effective photosensitivity of the system.

The morphology of vapor–liquid–solid grown nitride nanowires

*D. Jishiashvili, L. Kiria, Z. Shiolashvili,
N. Makhatadze, A. Jishiashvili, D. Sukhanov*

Georgian Technical University
V. Chavchanidze Institute of Cybernetics
Tbilisi, Georgia
d_jishiashvili.gtu.ge

The morphology of NWs strongly depends on the growth methods, process parameters and substrates. The purpose of this work was to study the shape and tapering of nitride NWs grown by vapor–liquid–solid (VLS) mechanism on Ge, Si and glass substrates, located in different zones of the pyrolytic reactor tube.

The single-crystalline germanium nitride (α -Ge₃N₄) nanowires were chosen as model material. They were grown directly on the surface of a crystalline Ge source, together with glass and Si substrates located at 200 – 500 μ m above it. During the first 15 min the temperature of Ge source was raised up to 500 – 585 °C and then stabilized, while the temperature of substrates above was kept by 100 – 150 °C lower. The nitration was carried out in the hydrazine (N₂H₄) vapor containing 3 mol. % of water. The mass transfer was performed by volatile GeO molecules formed by the interaction of Ge source and water. The nitration of GeO ensured the growth of Ge₃N₄ nanowires.

The VLS growth mechanism of Ge₃N₄ nanowires was confirmed by the presence of Ge catalyst droplets at their tips. The decomposition of two GeO molecules into GeO₂ and Ge together with their reduction in hydrogen were the main reactions which caused the formation of catalyst droplet at the initial stage and then supplied the growing NW with Ge atoms.

However, the types of tapering, catalyst droplet sizes and diameters were different for nanowires formed at the surface of Ge source and substrates above it. For nanowires grown on Ge the typical lengths were several micrometers and the diameters were shrinking along the growth axes from hundred nanometers down to several nanometers. The Ge catalyst droplet diameters were rather small (10 – 20 nm). Contrary to these results the opposite type of tapering was observed for NWs grown on glass and Si. They have higher catalyst droplet sizes (1 – 2 μ m) and diameters enlarging along the growth direction from ~ 100 nm up to micrometers.

The differences were explained by temperature and time dependences of GeO fluxes which were different for the Ge surface placed in the “hot” zone and glass and Si substrates located in the “cold” one. After cooling down the catalyst droplets were crystallized forming Ge nanoparticles with unusual tetragonal structure.

Boron isotopes doped germanium and silicon based gamma and neutron radiation nanosensors

P. J. Kervalishvili

Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
kerval@global-erty.net

Concern over the consequences of harsh environmental pollution rise to an increasing demand for suitable means of monitoring a number of radioactive sources: radioactive pollutants generated directly or indirectly, as a result of nuclear waste influence on different substances working in nuclear power stations (water, gases, metals, etc.) or existing nearby radioactive materials places. The development of new range of sensor materials has provided devices with enhanced selectivity and sensitivity for both gamma and neutron electrical radiating by number of substances of harsh sites.

The best sensor material for gamma radiation sensors were, and still are, the ultra pure Ge and Si or Ge and Si nanostructures doped by Ga impurities with acceptor concentration up to 10^{16} cm^{-3} . Using Boron – 11 which is transparent for neutron radiation as acceptor impurity for Ge and Si is giving the possibility for preparation nanosensors more effective than Ge(Ga) and Si(Ga) gamma radiation sensors.

Nanostructured films of Germanium and Silicon contained Boron isotope B – 10 are naturally the best materials for novel high effective and sustainable neutron radiation sensors preparation. Boron, originally shallow acceptor for Germanium and Silicon changes their charge because of n, α nuclear reaction on Boron – 10 stimulated by neutron irradiation bears Lithium, which is a shallow donor for Germanium and Silicon. Charge carrier concentration changes (1 neutron reverses 1 charge) are easy to fix by electrical measuring instrument very precisely. These give us opportunity to measure neutron fluence up to neutrons very high density.

Novel sensors should rely on one or more sensing mechanisms and produce a signal that indicates the nuclear / ionizing radiation value. For them it is also convenient to operate by so called smart or intelligent sensory systems.

Publications

1. П. Кервалишвили, Г. Гаврилов. Германий для детекторов ядерных излучений достижения и проблемы. Докл. Всесоюз. конф. “Новые физические принципы в аналитическом приборостроении”, 1980, Москва.
2. П. Кервалишвили, Ш. Шавелашвили. Принцип регистрации нейтронов при помощи чувствительных элементов на основе бора. Атомная энергия, 1987, 62, 5, 17-25.

3. P. Kervalishvili, G. Karumidze. Semiconductor sensor for neutrons. *Sensors & Actuators A*, 1993, 36, 43-45.
4. Yu. A. Bykovskii, P. Kervalishvili, I. N. Nikolaev. Neutron Fluence Sensors. *Tech. Phys. Lett.*, 1993, 19, 7, 457-458.
5. P. Kervalishvili. Some neutron absorbing elements and devices for fast nuclear reactors regulation systems. *Nucl. Power & Energy Sec., NATO Sci. Ser. B: Phys. & BioPhys.*, 2010, 147, 147-155.

Competitive nano- and microtechnologies for fabrication of piezoengineering devices, photomasks and powder-like particles using the electroless metallization

T. Khoperia^{1,2}, R. Gakhokidze³

¹Georgian Technical University

Tbilisi, Georgia

teimurazkhoperia@yahoo.com

²I. Javakhishvili Tbilisi State University

E. Andronikashvili Institute of Physics

Tbilisi, Georgia

³I. Javakhishvili Tbilisi State University

Tbilisi, Georgia

The paper contains new data on nanotechnologies for fabrication of fine-grained particles, films, bulk materials, nanocomposites, nanochips and photocatalysts. In the result of application of the developed technology, Au, Ag and Pd were adequately replaced with non-precious metal alloys. For development of the optimum technology, we improved the entire cycle of the electroless metallization: the preliminary treatment of various substrates (sensitization and activation), the composition of solutions and the parameters of electroless deposition, the parameters of heat treatment after deposition, the conditions of photolithography and selective etching. The developed methods of metallization of various materials have been widely used at the enterprises for production of quartz resonators and filters, monolithic piezoquartz filters, photomasks, piezoceramic devices for hydroacoustics (several hundreds million devices were produced), casings of integrated circuits, ceramic microplates, precise microwire and film resistors, capacitors, catalysts etc.

Results and discussion

The proposed technology for the first time provides high adhesion of Ni deposited by the electroless method to polished nonmetallic substrates and high ductility, deposition of thick films on polished piezoquartz being the most important for obtaining the monolithic quartz filters, in which the effect of energy capturing is necessary.

As a result of usage of the developed technology, Au, Ag and Pd were adequately replaced with non-precious metal alloys, the time for production of piezoquartz and piezoceramic devices was reduced by a factor of 4 (in the case of fabrication of piezoquartz devices) and by a factor of 20 in the case of fabrication of piezoceramic devices [1 – 22].

A method of electroless nickel deposition on polished quartz, glass and other nonmetallic polished materials was developed [1 – 6]. The optimal conditions of metallization were established.

This technology for the first time provided high adhesion of Ni deposited by the electroless method to polished nonmetallic substrates and high ductility.

Electrical characteristics of quartz resonators with the deposited Ni – P coating are better than when gold and silver were used as electrode layers. It is owing to the fact that:

- 1) For assembling the quartz oscillator at Ni – P plating, preliminary fusing of the silver sublayer (made from paste), causing undesirable changes in piezoquartz physical properties, is not necessary.
- 2) The improvement in the frequency characteristics of piezoquartz resonators is owing to the fact that the specific weight of the Ni – P alloy (7.8) is less than that of Ag (10.5) and Au (19.3). Therefore, the Ni – P electrode film does not deteriorate the oscillation properties of the piezoelement.
- 3) Adhesion between Ni – P electrode and piezosubstrate is higher than that between Ag or Au and the piezosubstrate. This decreases the electrical resistance between the electrode and the piezosubstrate and consequently the quality of the resonator increases.

The basic advantages and innovations of the developed technologies in the field of electroless nickel deposition on piezoquartz, lithium niobate and glass as compared to silver and gold plating are the following [1 – 20]:

1. The frequency stability of piezoquartz devices increased 1.8 times (the change in the piezoelectric resonator frequency decreased from $15 \cdot 10^{-6}$ for the silvered piezoquartz element to $8 \cdot 10^{-6}$ for the nickel-coated one for the first year of operation).
2. The absolute value of dynamic resistance of piezoquartz resonators decreased by 30%, and the resistance scattering decreased by about 40 – 50 % as compared to the resonators with silver-plated piezoelements.
3. Good quality and long-term stability of piezoquartz devices increased.
4. Reduction of dynamic capacity of piezoquartz devices provides better conditions for the formation of radio circuits. Owing to the abovementioned improvements, the process of radio circuit optimization was simplified, and narrower-band quartz resonators were obtained.
5. Amplitude-frequency characteristics (spectral characteristics) were improved.
6. Labor intensity and energy consumption decreased sharply, hazardous chemicals and expensive materials being excluded.
7. The output of final products increased.
8. High adhesion reliability (2 times higher than that of silver films deposited by vacuum sputtering).
9. High mechanical reliability of resonators with piezoelements manufactured by the proposed methods.
10. The time of the metallization process of piezoquartz reduced by a factor of 4.
11. The production volume per square meter of the production increased 8 times as compared to metallization by fusing the silver paste.
12. The articles metallized by this method are blanching by means of acid-free fluxes with lead-free solders by the group method and can be subjected to thermocompression and microwelding.

At adding HCl (1 milliliter of concentrated acid per gram of $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), chloropalladic acid is formed according to the reaction:

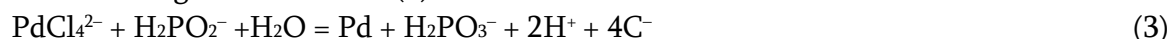


which affects favorably the activation process. The mechanism of sensitization and activation was established, involving the concept of an equilibrium shift towards formation of complex palladium anions and predominance of the number of palladium ions over tin ions on the surface.

It was established that part of palladium ions were not reduced by sensitization-activation:



can be partially reduced at subsequent interaction with hypophosphite in the solution of electroless deposition according to the reaction (3)



The investigation results showed for the first time that, when the aqueous-alcoholic solution was used as a solvent for tin chloride at the sensitization, at subsequent activation the amount of adsorbed palladium ions increased as compared with the application of the aqueous solvent for tin chloride. This could be referred to the fact that the addition of the organic compound to water changes the solvent configuration and the solvation degree of dissolved substances. Under these conditions, dissolution of Sn ions is simplified, because the ion-solvent (dipole) interaction is stronger in a water solvent than in a water-spirit solvent. Besides, it is more difficult for ethyl alcohol molecules, than for water molecules, to displace the tin ions at the interface. The small size of water molecules makes their presence at the interface energetically favorable.

A new mechanism of sensitization and activation in the mixed solvent, the effect of the solvent and the possibility of obtaining the nanometer-scale pore-free films can be explained by the interpretation with consideration of the reduction in the ionic strength in the mixed solvent and the increase in the ionic-activity coefficient.

Industrial applications of electroless Ni for fabrication of two-layer photomasks with semitransparent edges of masking elements in the lower layer of the photomasks

It should be noted that the well-known methods of fabrication of metalized photomasks cannot guarantee completely a faultless structure of the pattern because of at least the defects of photolithography. In this connection, there was stated the problem of the possibility of fabrication of practically faultless and, at the same time, wear-resistant photomasks meeting the up-to-date requirements due to semitransparency of masking elements in the visible region and opacity in the UV region of spectrum.

A method of production and a new design of defect-free two-layer (*Si-Ni*) photomasks with semitransparent edges of the *Si* masking elements in the lower layer of the pattern based on single conventional optical UV photolithography is proposed.

This photomask has a number of advantages over the existing ones:

- 1) much less porosity; higher optical density; less thickness and higher wear resistance of the masking elements; and

- 2) semitransparence of the masking elements, which simplifies and enhances the alignment precision.

The proposed invention provides visual observation of the alignment both of the IC pattern on the substrate and the photomask (prior exposure). It also provides the increase in the alignment accuracy and packing density due to transparency of the edges of photomask element in the visible region.

These photomasks were widely introduced in the microelectronic industry with a large economic effect. The abovementioned goal was achieved by using the double-layer coating from silicon and nickel.

As a result of overlapping of nickel and silicon layers healing the defects, virtually defect-free photomasks were obtained. Hence, the product yield of ICs raised in comparison with the application of single-layer photomasks. The two-layer photomask is shown in Fig. 1.

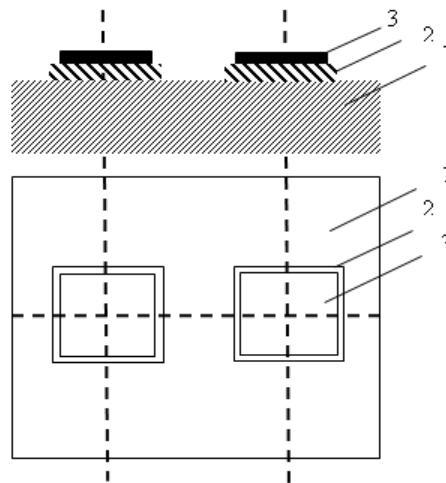


Figure 1. Two-layer photomask metallized by the electroless method:
1 – glass substrate; 2 – selectively semitransparent Si layer; 3 – opaque
masking layer of Ni – P alloy deposited by the electroless method..

At application of such a photomask, there is excluded the friction of selectively semitransparent pattern edges, which determines the precision of reproduction of the specified copy on the exposed surface of IC substrate. This provides high wear resistance of the photomask.

Fabrication of the photomasks with nano-sized semitransparent elements on the basis of single conventional optical photolithography

The proposed patentable nanomethod for fabrication of photomasks with nano- sized elements using UV optical photolithography is much more advantageous and simpler than other expensive and complicated methods such as e-beam and X-ray lithography or fabrication of nano-sized elements by a light phase shift photomasks. The proposed method allows us to eliminate surface treatment by e-beam. It can save about \$4 000 000 (the price of e-beam exposure equipment). It also eliminates the application of X-ray masks with gold masking elements [7, 17].

Fabrication of nano-sized magnetic particles

The competitive electroless method of fabrication of thermo-absorbing micro- and nano-sized magnetic particles was developed. Applications of high-dispersive magnetic particles could include information storage systems, biomedical fields, targeted delivery of drugs for cancer treatment, sensors, etc. In the magnetic field with specific frequency, the magnetic nanoparticles can absorb energy. As a result, an increase in the local temperature around the high-dispersive powder-like particles takes place. This effect could be applied for selective destruction of cancer tumors at 42°C by means of irradiation (their selective heating) with infrared light or with an alternating magnetic field, while leaving nearby tissues unharmed.

The possibility of electroless deposition of metals on nonmetallic, high-dispersive dielectric and semiconductor particles without their preliminary activation by palladium chloride was developed.

By means of selective local electroless deposition of nanocrystals having specified properties on high-dispersive powder-like semiconductor photocatalysts, many problems of solar energy applications and photocatalytic splitting of water can be overcome or mitigated:

- I. Recombination of the photoexcited electrons and holes.
- II. Simultaneous course of oxidation and reduction reactions at the same sites of photoelectrodes.
- III. The possibility of using the low-energetic visible-light irradiation.
- IV. Low quantum efficiency of energy conversion.
- V. Difficulty in deposition of nano-sized clusters on nano-sized particles.

The developed a local electroless method of deposition of amorphous and crystalline quantum dots, nanocrystals on powder like nanoparticles. The method provides both low and high degree of covering of nanoparticle surfaces. The high-dispersive particles with low surface covering with nanocrystals are characterized by high catalytic activity.

It was established for the first time that the irradiation with γ -rays increased sharply the light absorption ability of semiconductor powders [8].

It was demonstrated that the selection of optimal sizes of powder particles could also enhance the optical absorption over the specified wavelength range.

By using purposefully the abovementioned factors, it is possible to shift the optical absorption spectra of high-dispersion NiB / TiO₂ (anatase) powders to the visible light region, i.e. to the wavelength range of 400 – 800 nm. It is worth noting that the visible spectral region makes up 47 % of the sunlight, while high-energy UV waves, which are usually used in photocatalysis, make up only 4 % of the sunlight. This allows bringing the optical properties of NiB / TiO₂ powders closer to the requirements of photocatalytic reaction, which will promote the production of hydrogen and oxygen from water by using the light energy, the conversion of light energy into electric power, the destruction of undesirable bacteria, cancer treatment, etc.

The photocatalysts having the peak of optical absorption spectra 3 times higher than that of ordinary TiO₂ photocatalysts (St-01 and P-25) were obtained.

Competitive ductility tester

The principle of operation of ductility tester is based on the detection of cracks formed in the sample because of bending.

The developed ductility tester by bending automatically makes possible:

- 1) To observe the appearance of cracks and their development during bending, from start to finish, with the help of the microscope.
- 2) To observe (to photograph) the shape of cracks, their density and geometry, to measure the crack length and width, and to detect the moment of formation of a continuous crack grid (merging of cracks).
- 3) To observe in-situ the cracks initiation, their growth and propagation rate at different rates of specimen deformation (bending).
- 4) The suggested ductility tester enables us to determine in-situ the ductility at different temperatures, i.e. in-situ investigation of temperature dependence of ductility. The working drawings of the tester can be presented. The above-mentioned peculiarities of the suggested device for determination of ductility by bending automatically can help to overcome several cracking problems and particularly some problems of micro-mechanics as well as flip-chip technology [6, 11].
- 5) The devices manufactured using the developed methods were installed on artificial satellites, aircraft, used in the equipment for Navy fleet and special communication, installed on space systems "Luna", "Mars", "Venus" and etc.

Conclusion

1. A new method of production of precise piezoelectric quartz resonators and monolithic piezoquartz filters with electrodes made of electroless Ni-P and Ni-B alloys for spacecraft, hydroacoustics and communication devices was developed. Unique metallized piezosensors for gas analysis were developed.
2. As a result of usage of the developed technology, Au and Ag were adequately replaced with non-precious metal alloys. Electrical characteristics of quartz resonators with the deposited Ni-P coating are better than when gold and silver were used as electrode layers.
3. A method of production and a new design of defect-free two-layer (Si – Ni) photomasks with selectively semitransparent edges of the Si masking elements in the lower layer of the pattern based on single conventional optical UV photolithography is proposed. This photomask has a number of advantages over the existing ones:
 - a) much less porosity; higher optical density; less thickness and higher wear resistance of the masking elements and
 - b) selective semitransparence of the masking elements, which simplifies and enhances the alignment precision. These photomasks were widely introduced in the microelectronic industry with a large economic effect.

4. The proposed patentable nanomethods for the first time allow one to produce nano-sized adjacent elements of different thickness made of various materials (particularly of Si) by single optical UV photolithography.
5. The devices manufactured using the developed methods were installed on artificial satellites, aircraft, used in the equipment for Navy fleet and special communication, installed on space systems “Luna”, “Mars” and “Venus” etc.

References

1. T. N. Khoperia. *Electroless Nickel Plating of Nonmetallic Materials* (Monograph). 1982, Moscow: Metallurgia.
2. T. N. Khoperia. Electroless plating method with Ni – P alloy instead of gilding and silvering. *The 10th World Congr. Metal Finishing*. 1980, Tokyo, 147-151.
3. T. N. Khoperia, T. J. Tabatadze, T. I. Zedginidze. Formation of microcircuits in microelectronics by electroless deposition. *Electrochim. Acta*, 1997, 42, 3049-3055.
4. T. N. Khoperia. Electroless deposition in nanotechnology and ULSI. *Microelectr. Eng.*, 2003, 69, 2-4, 384-390.
5. T. Khoperia, T. Tabatadze, T. Zedginidze. The development of the new direction of submicron technology for ULSI and substitution of Au and Ag. *Int. Conf. Micro Mater.*, 1997, Berlin, 818-823.
6. T. N. Khoperia. Investigation of the substrate activation mechanism and electroless Ni – P coating ductility and adhesion. *Microelectr. Eng.*, 2003, 69, 2-4, 391-398.
7. T. N. Khoperia, N. T. Khoperia. *Georg. Patent*, 2009, P 4788 (Int. Publ. Number WO 106903, Eur. Patent Appl. No. 2009 / 713937.2).
8. T. Khoperia, T. Zedginidze, G. Mamniashvili, A. Akhalkatsi. Competitive methods of nano- and microcoatings and clusters deposition for electronics and conversion of solar energy. *Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.*, 2008, 2, 4, 92-99.
9. M. Nadareishvili, K. Kvavadze, G. Mamniashvili, T. Khoperia, T. Zedginidze. The vacuum thermal treatment effect on the optical absorption spectra of the TiO₂ coated by Ni – B nano-clusters photocatalyst powders. Deposited as *E-print arXiv*. Cond-mat 0903.5104.
10. T. N. Khoperia, T. I. Zedgenidze, T. O. Gegechkori. Magnetic and catalytic properties of electroless nickel, Ni – P and Ni – P – Re Thin Films. *ECS Trans.*, 2009, 25, 24, 97-110.
11. T. N. Khoperia. Electroless metallization of nonmetallic materials and ductility of Ni – P coatings. *Int. Conf. Micro Mater.*, 2000, Berlin, 771-787.
12. T. N. Khoperia, R. G. Kharati. Electron microscopic and electron diffraction study of the initial stages of formation and distribution of chemically reduced nickel. *J. Plating*, 1972, 59, 3, 232-235.
13. T. N. Khoperia. Electroless deposition of Ni – P alloy in electronics. *Thin-Film Transistor Technologies*, 2000, Pennington: Electrochem. Soc. Inc., PV 2000-31: 182-197.
14. T. N. Khoperia. Adhesion of Ni – P coating to dielectric and electroless plating for piezoengineering. *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution including Modeling*. 2000, Pennington: Electrochem. Soc. Inc, PV 99-33: 147-155.

15. T. N. Khoperia, T. I. Zedginidze. Competitive nanotechnologies for nanoelectronics, piezoengineering, photocatalysis and composites particularly using electroless deposition. *Nano Studies*, 2010, 2, 127-138.
16. T. N. Khoperia, T. I. Zedginidze, T. G. Petriashvili. The development of competitive nano- and microtechnologies for fabrication of piezoengineering devices and catalysts. *1st Int. Conf. Nanochem. Nanotechnol.*, 2010, Tbilisi, 121-125.
17. T. N. Khoperia, N. T. Khoperia. Electroless deposition for new challenges in nanoelectronics and microelectronics. *ECS Trans.*, 2011, 35, 10, 1-10.
18. T. N. Khoperia, T. I. Zedginidze, N. T. Khoperia. Competitive nanotechnology for deposition of films and fabrication of powder-like particles. *ECS Trans.*, 2011, 35, 10, 17-30.
19. T. N. Khoperia. Replacement of Au and Ag with the Ni – P and Ni – B alloys in electronics. *ECS Trans.*, 2011, 35, 28, 95-102.
20. G. I. Mamniashvili, T. O. Gegechkori, T. N. Khoperia, T. I. Zedgenidze, F. K. Akopov, A. M. Akhalkatsi, T. A. Gavasheli. Spectra of the magnetic video-pulse influence on the nuclear spin echo in multidomain magnets. *New Develop. Mater. Sci.* (Eds. E. Chikoidze, T. Tchelidze), 2011, New York: Nova Sci. Publ. Inc, 35-42.
21. T. N. Khoperia. Investigation of the mechanism and kinetics of activation for electroless plating and competitive submicron and LIGA technologies. *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution*, 2000, Pennington: Electrochem. Soc. Inc., PV 99-33: 251-262.
22. T. N. Khoperia. Replacement of Au and Ag in radio electronics and new submicron, LIGA and additive technologies. *ULSI Fabrication and Interconnect and Contact Metallization*, 1998, Pennington: Electrochem. Soc. Proc. Ser., PV 98-6: 122-134.

New biodegradable triblock-copolymeric micelles – promising nanocarriers for pharmaceuticals

S. Kobauri^{1,2}, D. Tugushi², V. P. Torchilin³, R. Katsarava^{1,2}

¹Georgian Technical University
Centre for Medical Biotechnology and Bioengineering
Tbilisi, Georgia
kats@gtu.ge

²I. Javakhishvili Tbilisi State University
Institute of Medical Polymeric Materials
Tbilisi, Georgia
sophokobauri@yahoo.com

³Northeastern University
Center for Pharmaceutical Biotechnology and Nanomedicine
Boston, USA

The use of various pharmaceutical nanocarriers has become one of the most important areas of nanomedicine. Polymeric micelles demonstrate a series of attractive properties as drug carriers, such as reasonable stability both in vitro and in vivo, and can be successfully used for the solubilization of various poorly soluble pharmaceuticals.

These micelles can also be used as targeted drug delivery systems. It is also desirable to have nano-carriers that can be cleared from the body after their function is fulfilled.

The present paper deals with the synthesis of a new class of biodegradable micelle-forming polymers, namely ABA triblock-copolymer in which A-blocks represent poly(ethylene glycol) (PEG) and B-block is biodegradable amino acid-based poly(ester amide). The copolymer forms stable micelles of 5 nm size in water at a concentration 2 mg / mL.

Introduction

Polymeric micelles (micelles formed by amphiphilic block-copolymers) are gaining an increasing popularity as pharmaceutical carriers for poorly soluble drugs [1]. Although, quite a few amphiphilic block-copolymers are described capable of forming stable micelles with good solubilization properties, the search for new micelle-forming polymers is still topical. While the poly(ethylene glycol) (PEG) still represents the most popular biocompatible hydrophilic block, various hydrophobic blocks (polymers) can be attached to it. Among these hydrophobic blocks the most promising are nontoxic and biodegradable ones. The biodegradation of the block-copolymers is highly desirable to provide the clearance of nano-carriers from the body after their function is fulfilled.

In the present paper we report the preliminary data on the successful synthesis of a new class of biodegradable micelle-forming block-copolymers composed of PEG, amino acids and other

nontoxic building blocks like fatty diols and dicarboxylic acids. For constructing this new class of biodegradable block-copolymers, we decided to use amino acid-based biodegradable poly(ester amide)s (PEAs) as hydrophobic blocks since these polymers showed reasonable biodegradation rates and excellent biocompatibility [2, 3]. In the present study, the hydrophobic PEA block composed of adipic acid, L-leucine and 1,4-butanediol was exploited.

Materials and methods

The starting monomers – activated di-N-oxysuccinimide adipate, SIA [5] and di-*p*-toluenesulfonic acid salt of bis-(L-leucine)-1,4-butylene diester, Leu-4 (See Ref. [2] and Refs. cited therein) were obtained as reported previously. Amino-PEG-2000 was purchased from Laysan Bio, Inc. and used as received. DMSO and triethylamine (TEA), both from Aldrich, were purified using standard procedures. Micelles size was determined using the nanosizer Nano ZS ZEN3600, Malvern Instruments, Malvern, UK, equipped with “red” laser (633 nm).

Results and discussion

Our synthetic strategy is based on the preparation of oligomeric PEAs, terminated with activated ester groups as an intermediate electrophilic building block for constructing block-copolymers, with subsequent covalent attachment of hydrophilic PEG-block *via* the amide bond using amino-PEGs. A high stability of the activated ester groups in polar aprotic solvents [4] is considered as a guarantee of the successful synthesis of electrophile-terminated oligomers (“living oligomers”) and manipulation with them in solution without substantial complications.

Among various schemes, we have examined for the synthesis of micelle-forming block-copolymers, the best was found to be the two-step method comprising the synthesis of intermediate oligomeric PEA with two activated N-oxysuccinimidyl ester terminal groups (Step 1 in Fig. 1 below) with subsequent interaction with 2 moles of amino-PEG-2000 (Step 2 in Fig. 1) that results in ABA tribloc-copolymer. The intermediate oligomeric PEA was prepared by solution polycondensation of di-*p*-toluenesulfonic acid salt of bis-(L-leucine)-1,4-butylene diester, Leu-4, with the excess of di-N-oxysuccinimide adipate, SIA. The mole ratio Leu-4/SIA = 6/7 was selected to obtain oligomeric PEA with an average MW of 4245.8 Da close to the molecular weight of 2 moles of amino-PEG-2000.

The polycondensation (Step 1) was carried out in DMSO at room temperature (r.t.) for 18 h using TEA as a *p*-toluenesulfonic acid acceptor. An aliquot was removed from the resulting solution and poured into water, in which the oligomer precipitated. Afterwards (Step 2), 2 moles of amino-PEG-2000 was added to the resulting reaction solution at r.t. and stirred for additional 24 h. The “aliquot-in-water” test showed no precipitate formation, i.e. the final product was water soluble that indicated the successful conjugation of amino-PEG-2000 to the intermediate functional oligomer. The anticipated ABA triblock-copolymer was separated by precipitation in diethyl ether, filtered off, washed with diethyl ether and dried in a dessicator at r.t. A hydrophilic paste-like product was obtained.

This ABA triblock-copolymer was tested for the micelle-forming property. For this, 20 mg of the polymer was dissolved in 10 mL of distilled water and analyzed using DLS. According to this preliminary study the micelles size at the given concentration was 5 nm. We assume that the micelles are formed by the folded molecules as shown in the Fig. 2 above.

A systematic study (that includes the measurements of CMCs and zeta-potentials) of the micelle-forming properties of the new block-copolymer depending on the size of the hydrophobic PEA block is in progress now.

Conclusion

A new biodegradable micelle-forming amino acid-based ABA triblock-copolymer, having a potential for biomedical applications as drug delivering nanocarriers, is obtained.

References

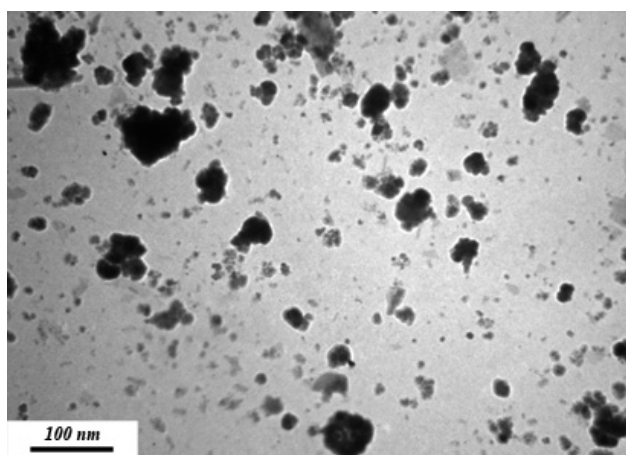
1. V. P. Torchilin. Micellar nanocarriers: pharmaceutical perspectives. *Pharm Res.*, 2007, 24, 1, 1-16.
2. R. Katsarava, Z. Gomurashvili. Biodegradable polymers composed of naturally occurring α -amino acids. *Handbook of Biodegradable Polymer* (Eds. A. Lendlein, A. Sisson), 2011, Weinheim: Wiley-VCH, 107-131.
3. A. Rodriguez-Galan, L. Franco, J. Puiggali. Biodegradable polyurethanes and poly(ester amide)s. *Handbook of Biodegradable Polymer* (Eds. A. Lendlein, A. Sisson), 2011, Weinheim: Wiley-VCH, 133-152.
4. R. Katsarava, D. Kharadze. The study of the stability of active phenyl esters of carboxylic acids in polar aprotic media. *Zhurn. Obshsh. Khimii*, 1991, 61, 11, 2413-2418.
5. R. D. Katsarava, D. P. Kharadze, L. M. Avalishvili. Synthesis of polyamides using activated bis-N-oxysuccinimide esters of dicarboxylic acids. *Vysokomolek. Soed. A*, 1984, 26, 7, 1489-1497.

The obtaining of the spinel ferrite nanoparticles on the steel surface and their treatment for inclusion into Langmuir–Blodgett films

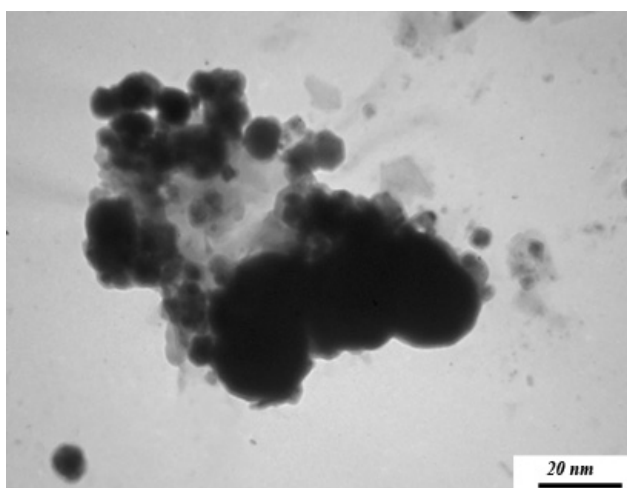
O. M. Lavrynenko

F. D. Ovcharenko Institute of Bio-Colloid Chemistry
Kyiv, Ukraine
alena-lavry@yandex.ru

Langmuir–Blodgett (LB) films and their composites with nanoparticles of a different chemical composition belong to the most interesting 2D objects that are widely used for creating the range of the new functional materials such as biosensors, magnetic films, coatings of surfaces.



(a)



(b)

Figure 1. The spinel ferrite aggregates in the arachidic acid in chloroform solution: a – cobalt ferric spinel ferrite, b – zinc ferric spinel ferrite.

The obtaining of LB films containing different nanoparticles in their structure can be realized due to the non-epitaxial nanoparticle growth in the bottom of the LB layer, electrochemical growth of the complicate LB-films and spreading SAS stabilized nanoparticles on the film surface.

The aim of the present work is to obtain a few kinds of spinel ferrite nanoparticles on the steel surface in the open-air system and their chemical processing for including the nanoparticles into LB films.

The formation of the spinel ferrite nanoparticles on the steel surface in the open-air system is based on the electrochemical processes of the anodic dissolution of the iron compound from steel and cathodic oxygen depolarization. The products of such red-ox reaction (ferric and ferrous ions, hydroxyl, oxygen, carbonates) react with each other and form a thin green rust layer on the steel surface. The contact of green rust phase with the water solution containing the salts of the divalent metals (zinc, cuprum, cobalt) leads to forming spinel ferrite nanoparticles on the steel. The mineral nanoparticles are homogenous; the average particle size is 10 – 12 nm.

The spinel ferrite nanoparticles were removed from the steel surface for their future hydrofobization. The processing of the nanoparticles included a few stages, i.e. their treatment in NH_4OH water solution, in lauric acid ethanolic solution, in chloroform and hexane. We used the arachidic acid in chloroform as an organic phase for the LB films. According to TEM images, in such solution spinel ferrite nanoparticles form small aggregates of average size ~ 100 nm (Fig. 1).

The preliminary investigation of the spinel ferrite nanoparticles formed on the steel surface when they contact with air oxygen and water solution shows the possibility of their usage for inclusion into LB films.

Theoretical investigations of adsorption processes on zeolites

T. Marsagishvili, M. Machavariani, G. Tatishvili, R. Khositashvili

I. Javakhishvili Tbilisi State University

R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

tamaz.marsagishvili@gmail.com

Theoretical investigations of adsorption processes on the walls of the channels of zeolites are conducted. Purpose of theoretical investigations is development of models for description of researched processes. Models for particle's motion process in channel of zeolites are developed. Theoretical models for processes of physical and chemical adsorption on the walls of the channel of zeolites are developed. Models allow consideration of effects of frequency and spatial dispersion of zeolites and liquid in channel.

1. Introduction

Natural and synthetic zeolites have wide application in the gas separation installations, gas generators, purification plants, for creation of ionistors, super-condensers, accumulators. Their wide application is connected with specific structure of zeolites, form of their nanopores provide unique sorption properties. Surface of zeolites is very active with that, so they are fine catalysts for many processes. Size, form and properties of the surface of nano-size materials may be adapted and optimized for special application. Placing different ions in the pores of natural and synthetic zeolites we obtain modified materials, which have unique properties. For determination of realization possibility of the process with participation of zeolites, first of all, must be conducted transfer processes in capillaries.

2. Motion of the particles along the channels in amorphous solid

Transfer processes in channels of zeolite are similar to transfer processes in capillaries. Such processes were studied in detail and results of investigations are presented in the form of numerous articles and monographs [1, 2]. Transfer processes in capillaries are considered in frames of different concrete models as a rule. So, for example, processes of diffusion, filtration, convection, impregnation, displacement, etc. were studied. Most substantial specificity, at description of particle's motion in inhomogeneous medium (channel of amorphous solid with liquid, is possible consideration of electrical condition (distributed charge) of the system. Conditions of electroneutrality are observed usually for particle's motion along the channel in volume of liquid.

However, special attention must be devoted to thin layers close to interface, where condition of electroneutrality is strongly disturbed. In theory of diluted solutions this problem may be solved by introduction of electrostatic potential, which ensures ordered motion (migration) of charged particles. Detailed systematical statement of theoretic models for transfer processes in capillaries in solid is too much volumetric solution. Results of model calculations, which allow

consideration of influence of distributed charges in channels of zeolite with liquid on the process of particle's motion are added below. Two models are considered: 1. Motion of the particle in viscous medium under the influence of electrochemical potential; 2. Motion of the particle in viscous medium under the influence of quasi-static field.

In the first model equation of motion of particle has the form (one-dimensional case is considered for simplicity):

$$m \frac{\partial v}{\partial t} = q \frac{\partial \mu}{\partial x} - kv,$$

where m is particle's mass, q is its charge, v is rate of motion, t is time, x is coordinate, μ is electrochemical potential, under influence of which motion takes place. k is friction coefficient, which may be expressed through characteristic Debye time of viscous liquid τ :

$$\tau = mD/kT,$$

where D is diffusion coefficient. Taking into account connection of diffusion coefficient with friction coefficient of liquid we have:

$$k = m/\tau.$$

Solution of motion equation leads to result:

$$v(x, t) = \frac{q \frac{\partial \mu}{\partial x} \tau}{m} (1 - \exp(-t/\tau)).$$

Subsequent calculations may be carried out for concrete systems.

In frames of the second model motion equation may be written as:

$$m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = q\vec{E} - k\vec{v}.$$

It is assumed, that potential acting upon particle, in general form may consist of two components. First one describes static field, and second component describes variable (depending on time) field. Consideration of static field only leads to first case, therefore simultaneous action of both fields is considered.

Analytic calculations for rate of particle's motion and its coordinates is possible to adduce in few models only. Let's consider particle's motion in the field, strength of which has the form:

$$E_x(x) = E_1(x) + E_2(x) \cos(\omega t),$$

$$E_y = E_z = 0.$$

Solution for the rate of particle's motion has the form:

$$v_x = q((k/m)D_1(x)(1 - \exp(-(k/m)t)) + D_2(x)(m/k)^2((k/m)\cos(\omega t) - \omega \sin(\omega t) - (k/m)\exp(-(k/m)t))),$$

$$v_y = v_z = 0.$$

Here $D(x)$ is induction of field in liquid in capillary. Naturally connection of induction with electric field strength in condensed medium has non-trivial character. Most general solution of this question is possible with the help of Green's functions [3]. However, it must be taken into account, that on atomic scales generally accepted correlation ratios between strength and induction through dielectric permeability are not correct as a rule. If as initial conditions for particle's coordinates will be taken, at $t = 0$, $x = x_0$, $y = y_0$, $z = z_0$, then solution of motion equations leads to result:

$$x = x_0 + q(D_1(x)((k/m)t + \exp(-(k/m)t) - 1) + D_2(x)(m/k)^2((k/m)\omega \sin(\omega t) + \cos(\omega t) + \exp(-(k/m)t))).$$

If static field is absent, i.e. $E_1 = 0$, then expressions for coordinates and rate of particle's motion have the form:

$$v_x = qD_2(x)(m/k)^2((k/m)\cos(\omega t) - \omega\sin(\omega t) - (k/m)\exp(-(k/m)t)),$$

$$x = x_0 + qD_2(x)(m/k)^2((k/m\omega)\sin(\omega t) + \cos(\omega t) + \exp(-(k/m)t)).$$

It is natural, that obtained expressions concern to defined forms of particle's motion. Depending on real process of motion in capillary, obtained expressions must be supplemented with corresponding analytic results and numerical calculations.

3. Adsorption of the particles in the channels of zeolites

Modelling of processes connected with the problem of water purification from radiation impurities considerably depends on materials, with the help of which purification is carried out. Structure of material and pores in this material must be specified first of all. It is assumed, that material of filter is amorphous material. As for shape of pores, it will be assumed, that pores have shape of cylindrical channels, inside of which may be electrostatic field of charges distributed on walls of the channel. Diameter of the cylinder (characteristic size of pore) may be different, as quite small, slightly more than diameter of particles, which move along channels, so big enough, with radius much bigger than diameter of particles.

4. Model Hamiltonian

Problem of adsorption for polyatomic charged particle is of interest theoretically. System's Hamiltonian in initial state can be written in form:

$$H = H_m^i + H_{sol}^i + H_p^i + H_{m,p}^{int} + H_{p,sol}^{int} + H_{m,sol}^{int},$$

where H_m^i is Hamiltonian of medium (liquid), where is located adsorbed particle; H_p^i – Hamiltonian of this particle; H_{sol}^i – Hamiltonian of zeolite; $H_{m,p}^{int}$ – interaction of particle with liquid medium; $H_{p,sol}^{int}$ – interaction of particle with zeolite; $H_{m,sol}^{int}$ – interaction Hamiltonian of liquid medium with of zeolites. Hamiltonian in final state has the form:

$$H = H_m^f + H_{sol}^f + H_{m,sol}^{int}.$$

In frames of this model, the particle is adsorbed on channel's wall of amorphous solid in final state. Amorphous solid can be characterized by additional intramolecular vibration (one or several) appeared as a result of adsorption in final state.

5. Physical adsorption on the channel's surface of zeolites

First of all let's consider the process of physical adsorption of the particle on the channel's surface of zeolite from liquid. It will be assumed at that, that additional vibrating degree of freedom doesn't appear in the system in adsorption state. It is assumed that number of vibrating degrees of freedom in the beginning and at the end of the process is equal. Even at this assumption general expression for rate constant has rather bulky character. For simplicity we'll be restricted with the case when intramolecular oscillations may be considered as classical.

Rate constant of adsorption process can be expressed as:

$$K_a = \frac{|V_{fi}(\vec{R}^*, \psi^*)|^2}{\sqrt{|\psi''_{\theta\theta}|}} \Phi(\vec{R}^*, \psi^*) U(\vec{R}^*, \psi^*) \exp\{-\beta\theta^* \Delta F - \Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta) -$$

$$- \beta \sum_{n=1}^N E_m \frac{\theta^* (1 - \theta^*) \omega_n^i \omega_n^f}{(1 - \theta^*) (\omega_n^i)^2 + \theta^* (\omega_n^f)^2} - \theta \sum_{k=1}^N \ln(\omega_n^f / \omega_n^i) - \theta^* \ln \left[1 + \beta \sum_{k=1}^N (G_k(\vec{R}^*, \psi^*) + \right.$$

$$+ \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*)) \frac{\sqrt{2E_{rk} \omega_k^i}}{\omega_k^f} \left. \right] \left\} (2\pi)^{1/2} \left[\prod_{s=1}^N \frac{\omega_s^i}{\sqrt{(1 - \theta^*) (\omega_s^i)^2 + \theta^* (\omega_s^f)^2}} \right] \left\{ 1 + \right.$$

$$\sum_{k=1}^N \left[G_k(\vec{R}^*, \psi^*) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*) \right] (\beta\theta^* - F_\omega(\theta^*)) \sqrt{2E_{rk} \omega_k^i \theta^* (\omega_k^f)^2} [(1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 +$$

$$\theta^* (\omega_k^f)^2]^{3/2} \left. \right\}$$

where $1/\sqrt{|\psi''_{\theta\theta}|}$ is width of integral over θ , and point of inflection θ^* may be found from equation:

$$\beta \Delta F + \frac{\partial \Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=1}^N \beta E_{rk} \frac{\theta(1 - \theta) \omega_k^i \omega_k^f}{(1 - \theta) (\omega_k^i)^2 + \theta (\omega_k^f)^2} + \ln \prod_{k=1}^N \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} +$$

$$\ln \left\{ 1 + \beta \sum_{k=1}^N \left[G_k(\vec{R}^*, \psi^*) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*) \right] \frac{\sqrt{2E_{rk} \omega_k^i}}{\omega_k^f} \right\} = 0.$$

In these formulas V_{fi} is resonance integral of interaction of adsorbing particle with the surface (with some particle or group of particles) of zeolites. Matrix element is calculated with use of wave functions in frames of concrete model for amorphous solid. Resonance integral V_{fi} can be considered as some phenomenological parameter. Arguments of this resonance integral characterize geometric characteristics of the process, distance to surface, spatial orientation of the particle at adsorption. Function $\Phi(\vec{R}^*, \psi^*)$ is distribution function of adsorbing particles. Model function may be selected as this function. If geometric dimension of the channel is big enough for motion of the particles along the channel, distribution of particles will be approximately uniform. If channel dimension doesn't allow free passing of particles, then distribution will be determined by mechanism of transfer of particles along the channel (see above previous part). $\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)$ is function of medium reorganization. It includes reorganization of two subsystems: zeolite (amorphous solid), on wall of which takes place adsorption, and liquid, where is placed adsorbing particle. Its formal expression is:

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = \frac{1}{\pi} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}^*, \psi^*) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}^*, \psi^*) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \frac{\sinh(\beta\omega(1 - \theta)/2) \sinh(\beta\omega\theta/2)}{\omega^2 \sinh(\beta\omega/2)}.$$

For charge transfer processes medium reorganization energy is determined by formula:

$$E_r^m(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}, \psi).$$

Here $\Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi)$ is change of system's electrostatic field strength during transfer process and Green's function g^R is temporal function of polarization fluctuations operators of amorphous solid and liquid at finite temperature. In factorization approximation for function g^R we have:

$$g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) f(\omega).$$

Reorganization function of medium can be expressed as:

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = E_r^m \frac{2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{\sinh(\beta\omega(1-\theta)/2) \sinh(\beta\omega\theta/2)}{\omega^2 \sinh(\beta\omega/2)}.$$

At taking of integrals over $\vec{r}$ and $\vec{r}'$ it is necessary to consider geometry of channel and that circumstance, that as effects of spatial dispersion of medium (function $g(\vec{r}, \vec{r}')$), so effects of frequency dispersion (function $F(\omega)$) must be described by different model functions for amorphous solid and liquid.

E_m is reorganization energy of n th intramolecular degree of freedom of adsorbing particle [4], and is correspondingly frequency of intramolecular vibration in the beginning and at the end of the process.

Reorganization functions G and $\bar{G}$ are defined from the formulas:

$$G(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\partial E_i}{\partial Q}(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}, \psi),$$

$$\bar{G}(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \frac{\partial E_k}{\partial Q}(\vec{r}'; \vec{R}, \psi).$$

Q is normal coordinate of intramolecular vibration of the system.

Everything that is concerned to medium reorganization must be considered at their calculation. Functions adduced in [4] were used as model functions for description of effects of frequency and spatial dispersion of medium. As conducted calculations have shown, carrying out of analytical calculations to the end is impossible, and it is necessary to conduct numerical integration. Activation energy of the process is determined by formula:

$$E_a = \theta^*(1 - \theta^*) E_r^m \Delta F \theta^* + \sum_{k=1}^N E_{rk} \theta^*(1 - \theta^*) \omega_k^i \omega_k^f \left[(1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 + \theta^* (\omega_k^f)^2 \right]^{-1} +$$

$$+ kT \theta^* \ln \left[1 + \beta \sum_{k=1}^N (G_k + (\omega_k^f / \omega_k^i) \bar{G}_k) \right] \left[(2E_{rk} \omega_k^i)^{1/2} (\omega_k^f)^{-1} + \theta^* \sum_{k=1}^N \ln(\omega_k^f / \omega_k^i) \right].$$

Expression of rate constant will be considerably simplified, if we'll neglect interaction of intramolecular vibrations of the particle with fluctuations of medium polarization:

$$E_a = \theta^*(1 - \theta^*) E_r^m - \Delta F \theta^* + \sum_{k=1}^N E_{rk} \theta^*(1 - \theta^*) \omega_k^i \omega_k^f \left[(1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 + \theta^* (\omega_k^f)^2 \right]^{-1}.$$

Equation for determination of θ^* correspondingly will have the form:

$$\beta \Delta F + \frac{\partial \Psi^m(R^*, \psi^*; \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=1}^N \beta E_{rk} \frac{\theta(1 - \theta) \omega_k^i \omega_k^f}{(1 - \theta) (\omega_k^i)^2 + \theta (\omega_k^f)^2} = 0.$$

If intramolecular reorganization of particle may be also neglected, or if the particle is monoatomic, then:

$$E_a = \theta^*(1 - \theta^*) E_r^m - \Delta F \theta^*$$

and for determination of θ^* we have equation:

$$\beta \Delta F + \frac{\partial \Psi^m(R^*, \psi^*; \theta)}{\partial \theta} = 0.$$

6. Chemical adsorption on the surface of the channel of zeolites

The following functional equation is obtained for rate constant of the process:

$$K_a = \frac{|V_{fi}(\vec{R}^*, \psi^*)|^2}{\sqrt{|\psi''_{\theta\theta}|}} \Phi(\vec{R}^*, \psi^*) \exp\{-\beta\theta^* \Delta F - \psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta) - \Psi^v(\vec{R}^*, \psi^*; \theta) - \Psi^{mv}(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)\} \\ * N(\vec{R}^*, \psi^*; \theta; \omega_n).$$

Functions $\Psi^v(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)$ and $\Psi^{mv}(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)$ have rather complex form and are reorganization functions of vibration subsystem. Electron resonance integral $|V_{fi}(\vec{R}^*, \psi^*)|$ is calculated as non-diagonal matrix element of interaction of adsorbed particle by electron wave-functions of initial and final states of the system. Function $N(\vec{R}^*, \psi^*; \theta; \omega_n)$ is calculated for concrete processes with consideration of geometry of channel and particles.

7. Conclusion

In the Laboratory of Quantum Chemistry (Joint Inst. Catalysis, SB RAS, 2002) was suggested cluster model of zeolite fragment ZSM-5 with two Al ions in zeolite lattice. It was shown, that bivalent cation in such structure (calculations were carried out for Zn^{2+}) has heightened adsorptive capability, manifestative in big shifts of vibrational bands H_2 and CH_4 during adsorption. Such cation has high chemical activity, which brings to dissociation of H_2 and CH_4 at increase of temperature. Such effects are of interest at realization of photolysis.

During photolysis, substance subject to decomposition is irradiated by light of specified wave length, which must correspond or be near to maximum of light absorption by the substance. Under influence of such irradiation vibration of atoms in molecule become stronger, stimulating bond breakage between them. For example, for molecule of hydrogen sulfide such wave lengths are in the interval of wave lengths of mercury lamp emission spectrum (250 – 600 nm), at that, most intensive line in this spectrum (254 nm) has wave length near to vibration frequency of hydrogen atoms in molecule H_2S . Selection of corresponding modified zeolite will allow realization of hydrogen sulfide, methane, etc. photolysis process more economically.

References

1. A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*, 1975, New York: Dover Publications Inc.
2. R. R. Dogonadze, T. A. Marsagishvili. *The Chemical Physics of Solvation*, Part A (Ed. R. Dogonadze), 1985, Amsterdam: Elsevier Publ. Co., 39.
3. P. M. Platzman, P. A. Wolff. *Waves and Interactions in Solid State Plasmas*, 1973, New York – London: Acad. Press.
4. T. A. Marsagishvili. Heterogeneous process of charge transfer and phototransfer with participation of dipole particles. *J. ElectroAnal. Chem.*, 1998, 450, 47-53.

From atomic clusters to nanostructured bulk materials

C. Politis^{1, 2, 3}

¹University of Patras
Patras, Greece,
politis@upatras.gr

²University of Tehran
Tehran, Iran

³University of Texas
Arlington, USA

Research and development of ultra fine atomic clusters, nano-scale, and nanostructured materials is a fast growing discipline of basic and applied sciences. Tremendous opportunities for many advanced technologies are anticipated to introduce many new high technology products that could activate the economy, revitalize existing industries, create entirely new businesses in materials, photonics, bioengineering, medicine and pharmacy, reduce the cost of national defence, accelerate the future exploration of deep sea and deep space, reduce significantly the energy consumption and therefore solve major social problems.

Nuclear and atomic clusters, nanostructured and nano-crystalline materials compose a new promising class of disordered solids. The study of alpha clustering has a long history in nuclear physics and will not be described in this lecture. A group of a few of atoms bound together by interatomic forces is called an atomic cluster. Atomic cluster of assembled materials constitute a new class of solids with unique nanostructured morphology and related properties. The properties of atomic clusters are in general quite different from the corresponding bulk states. This is mainly due to the fact that with decreasing number of atoms a relative increase of the numbers of surface atoms is accompanied; in the case of nano-clusters the structure and dynamics is already dominated by the surface atoms. These cluster-effects are essentially influenced by anharmonicities, which are distinctly larger at the surface than in the bulk: The surface particles are, in general, less bonded than the bulk particles and, therefore, the mean-square amplitudes of the particles at the surface are significantly larger than in the bulk, a fact leading to enhanced anharmonicities. Therefore the phonon density of states in nano-clusters has been studied theoretically using molecular dynamics; in this way anharmonic effects could be fully considered.

The world of atomic clusters, are in fact loosely bound arrangements of atoms ranging from a few atoms to up to several ten thousands of them. These objects are characterized by many surprising properties that are not yet all of them understood. For instance, the chemical reactivity of a cluster can change by several orders of magnitude when just one single atom is added or removed. Clusters are promising candidates for novel applications, from catalysts to magnetic storage devices and optoelectronic circuits. Clusters often show strongly size dependent physical and chemical properties. These size-dependent properties are not only of fundamental interest but also of practical relevance to heterogeneous catalysis and to nanotechnology.

Many characteristics of a metal cluster are determined by its geometric structure, making structure determination an important step in understanding cluster properties; in particular, equilibrium structures commonly deviate significantly from simple segments of the bulk lattice. Even before the discovery of C₆₀ and C₇₀ fullerenes, predictions and indirect experimental inferences of high-symmetry closed-shell structures for specific metal cluster sizes have fuelled efforts to develop size-specific experimental structure determination methods for free mass-selected clusters. Nanostructured Silicon (n-Si) and its oxides and nitrides are novel photo luminescent materials for applications such as optoelectronics and next generation photovoltaic cells.

Ultra fine grained and nanostructured W and B₄C as advanced engineering materials are also suggested as protective armours against neutrons and alpha-particle radiation on the plasma-facing first wall of future D – T fusion power plants.

In this lecture we review the synthesis of atomic clusters, ultra fine grained particles and nanostructured materials preparation by high energy repeated deformation processing of alloys, transition and actinides metal compounds, nano-W, nano-Graphite, and ultra fine grained B₄C and their morphological and structural characterization by optical metallography, XRD, DSC and HRTEM.

The understanding of nanoscale interactions of nuclear materials under extreme conditions such as in deep space applications or also in common nuclear reactors applications help to mastering the complex behaviour of actinides and of fission products, the chemical interactions, the activation of new phase transitions triggered by the grain size with atomic length scale, swelling, the dominate role of the thermal conductivity, the precipitations and solutions behaviour under extreme conditions of high radiation, pressure and temperature, and also the interfacial behaviour of fuel cladding under such extreme environmental conditions.

We conclude that, micro-chemical interactions and large scale production save control at nano-scale and characterization of ultra fine grained and nanostructured nuclear fuels, photovoltaic and nanostructured advanced engineering materials are disciplines of nanotechnology witch will surmount the existing social, scientific and technical barriers for large scale advanced energy applications in the future.

References

1. C. Politis, W. L. Johnson. Preparation of amorphous Ti_{1-x}Cu_x (0.10 < x < 0.87) by mechanical alloying. *Appl. Phys.*, 1986, 60, 1147.
2. W. Schommers, C. Syros, C. Politis, N. Athanasiou. Phonon density of state in nano-clusters. *Atomic and Nuclear Clusters* (Eds. G. S. Anagnostatos, W. von Oertzen), 1995, Springer, 279.
3. C. Politis. Nanostructured and amorphous materials by mechanical alloying. *Chinese Phys.*, 2001, 10, S31.
4. G. S. Anagnostatos, C. Politis, C. Syros, P. K. Kakanis, J. Giapitzakis. Alpha clustering in 4n nuclei from ⁴He to ⁴⁰Ca. *Phys. Atomic Nuclei*, 2002, 65, 583.

5. V. Kapaklis, C. Politis, P. Pouloupoulos, P. Schweiss. Photoluminescence from silicon nanoparticles prepared from bulk amorphous silicon monoxide by the disproportionation reaction. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 123114.
6. V. Kapaklis, C. Politis, P. Pouloupoulos, P. Schweiss. Photoluminescent Si nanoparticles embedded in silicon oxide matrix. *Mater. Sci. Eng. B*, 2005, 124-125, 475.
7. V. Kapaklis, P. Schweiss, C. Politis. Bulk amorphous and nanocrystalline reinforced Pd-based alloys: Formation, structural, thermal and elastic properties. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, 7, 123.
8. D. Jishiashvili, V. Kapaklis, X. Devaux, C. Politis, E. Kutelia, N. Makhatadze, V. Gobronidze, Z. Shiolashvili. Germanium nitride nanowires produced by thermal annealing in hydrazine vapor. *Adv. Sci. Lett.*, 2009, 2, 40.
9. P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, P. E. Jönnson, E. Th. Papaioannou, A. Delimitis, S. D. Pappas, D. Trachylis, C. Politis. Positive surface and perpendicular magnetic anisotropy in natural nano amorphous Ni / NiO multilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96, 202503.
10. S. D. Pappas, P. Pouloupoulos, V. Kapaklis, S. Grammatikopoulos, D. Trachylis, M. J. Velgakis, E. I. Meletis, C. Politis. Growth and experimental evidence of quantum confinement effects in Cu₂O and CuO thin films. *J. Nano Res.*, 2011, 15, 69.

Effect of concentrated light on transformation of surface modified boron nitride

L. L. Sartinska

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science
Kiev, Ukraine
sart@ipms.kiev.ua

Surface modification of initial h-BN powders was made by KOH, HCl, H₂SO₄, acetone and alcohol to obtain new structures of boron nitride under concentrated light in an optical furnace. It was demonstrated that KOH, HCl, H₂SO₄ purify h-BN from oxygen impurity, acetone and alcohol do not effect at all. SEM and TEM investigations have shown preferential formation of two dimensional BN nanostructures along with equiaxed or plate nanostructures due to presence of H₂O after heating. "Gaseous theory" developed for nanotubes formation based on evolution of the bubble was confirmed by fullerene-like structures growth directly on the surface of samples and stepwise transformation of these fullerene-like structures into threads by their pulling.

Introduction

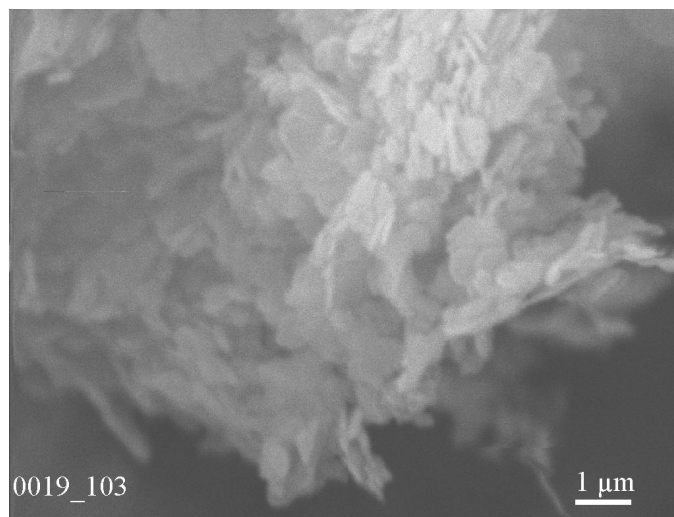
It is known that graphite boron nitride (h-BN) powders is inert to acids and alkali solutions at the boiling temperatures and can oxidize with atmospheric oxygen or react with chlorine at a temperature of 750 – 800 °C. BN also reacts with fluorine (giving BF₃ and N₂) and with HF (forming NH₄BF₄). Hot solutions of alkalis decompose it, yielding NH₃. h-BN is stable to decomposition in temperatures up to 1000 °C. Moreover, the chemical stability of h-BN treated at high temperatures increases as compared to the chemical stability of untreated powders due to a decrease in the reactive surface and more perfect crystal structure. The chemical stability of h-BN to corrosive media substantially depends on the surface impurities formed during the synthesis and the structure of the compound. The degree of decomposition of h-BN upon interaction with acids and alkali solutions increases with decrease in the size of sample grains.

Experimental

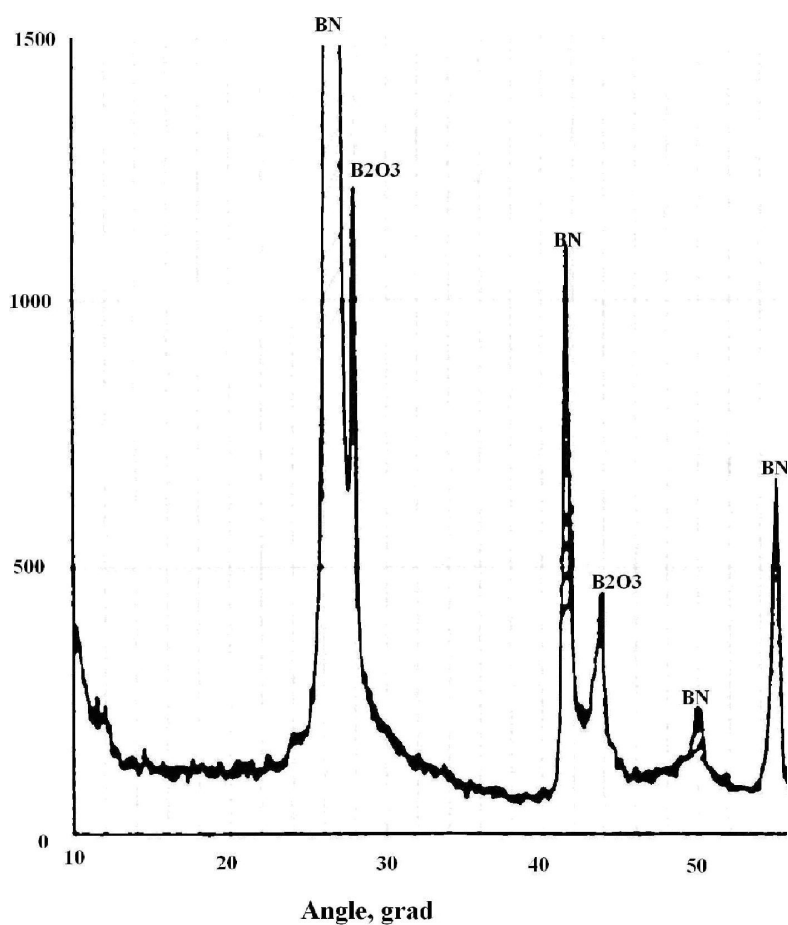
The compacted platelet fine-grained powders of boron nitride (Chempur, CH070802) have been used as a initial sample of material (Fig. 1a). The origin powders are graphite-like h-BN textured on 002 with impurity of B₂O₃ (Fig. 1b). The mean size of h-BN platelets is about ~ 0.3 μm, their thickness ~ 0.01 μm.

A quartz chamber was used for the process of sublimation and evaporation of h-BN. Heating of the surface of the initial powders was done in high power optical furnace with xenon sources of exposure in the flow of nitrogen. The compacted sample of initial h-BN powders was tablets (diameter 50 mm and height 20 mm). The last was placed on a copper water-cooling screen of the

quartz chamber. The chamber was positioned in the centre of focal zone of three xenon emitters. Sublimation and evaporation of h-BN was carried out at the low density of energy in focal zone of set-up $\sim 0.7 \cdot 10^4 \text{ kW} / \text{m}^2$. Time of experiment was 30 min.



(a)



(b)

Figure 1. Initial powders of h-BN: a – SEM image; b – phase composition.

The chamber was flowed by purified and dried nitrogen under pressure ~ 1.2 atmospheres. The nitrogen was purified from oxygen by copper chips at 500 °C. Pellets of KOH made drying of nitrogen from water. Produced BN powders precipitated on a copper screens and on a quartz surface of the chamber.

Structures of produced BN powders were examined by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Results and discussion

One of the conditions for formation of nanotubes and fibers from the initial graphite-like h-BN under concentrated light (CL) is a presence of a liquid phase in the process of synthesis [1].

An appearance of a liquid phase in h-BN at extremely high temperatures is a complicated task because of the installation has to work at the maximum capacity. Thus, decreasing of the temperature for formation of the liquid phase was proposed by means of modification of the surface by the following reagents: KOH, HCl, H₂SO₄, acetone and alcohol. Contrary to generally accepted ideas studies have demonstrated that surface of initial h-BN powders actively reacts with sulfuric and hydrochloric acids, and a little bit less with KOH even before the exposure of CL. It can be explained by presence of impurity of B₂O₃ (Fig. 1b) and because h-BN powders are fine-grained.

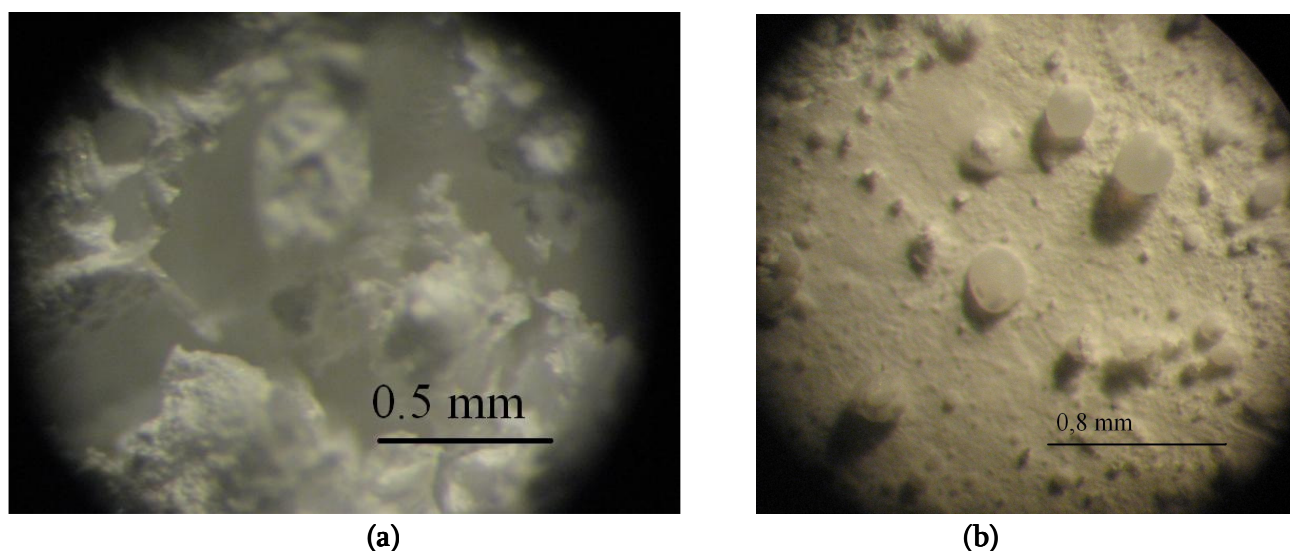
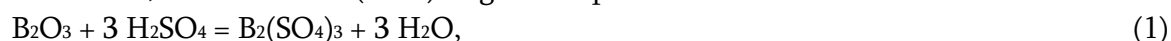


Figure 2. Optical microscopy of structures formed on the surface of a sample of the initial compacted h-BN powders modified by KOH (a) and H₂SO₄ (b) after heating by concentrated light.

As a result, next reactions (1 – 3) might take place:



Being evaporated at low temperatures, an acetone and alcohol have not demonstrated their influence on the process of h-BN structures transformation at all.

Heating of the initial compacted powders of h-BN in an optical furnace at low temperatures and presence of KOH on the surface result in formation of two-dimensional (2D) structures on the surface of the initial powders in the purified nitrogen flow (Fig. 2a).

An effect of sulfuric and hydrochloric acids on the surface of the initial samples was approximately the same because of their reaction with B_2O_3 and H_2O formation (1, 2). Being heated by CL, a surface of the sample treated with H_2SO_4 has demonstrated an appearance of new structures. Fullerene-like structures have grown directly from the surface of the sample around the crater (Fig. 2b). Such effect of surface modification with sulfuric acid once more has confirmed the “gaseous model” proposed in [1] for the formation of nanotubes and threads based on bubble evolution.

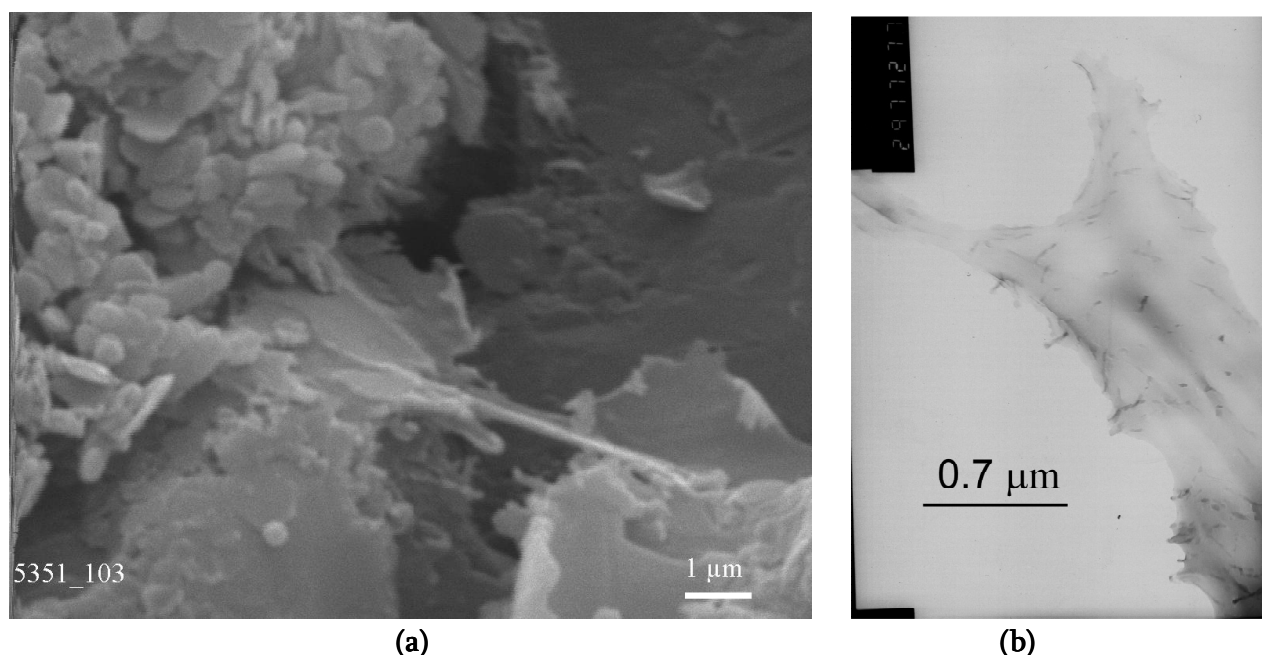


Figure 3. SEM (a) and TEM (b) images of structures formed after heating the sample of initial compacted h-BN powders modified by KOH, H_2SO_4 , HCl on the surface of quartz chamber: a – two-dimensional and equiaxed or plate nanostructures; b – two-dimensional structures.

2D graphene-like structures and equiaxed or plate nanostructures were precipitated on the surface of a quartz chamber after heating of initial compacted powders of h-BN modified with KOH, HCl, H_2SO_4 because of H_2O formation (1, 2) and presence of H_3BO_3 and K_2O (3) (Fig. 3).

Some separate thick (about 6 – 8 μm) and long threads (Fig. 4a) have been found on the surface of the initial samples after heating. Higher magnification demonstrated the formation of threads due to stepwise evolution of the bubble (Fig. 4b). These threads are not transparent, because of alteration of gaseous and liquid phase composition which was formed during heating. Since obtained threadlike structures are different from previous one presented in [1], which were formed without surface modification using just seeding at elevated temperatures, it is logical to assume that the presence of water (1, 2) or H_3BO_3 promote the fabrication of two-dimensional structures and influence negatively on the formation threadlike structures in large scale.

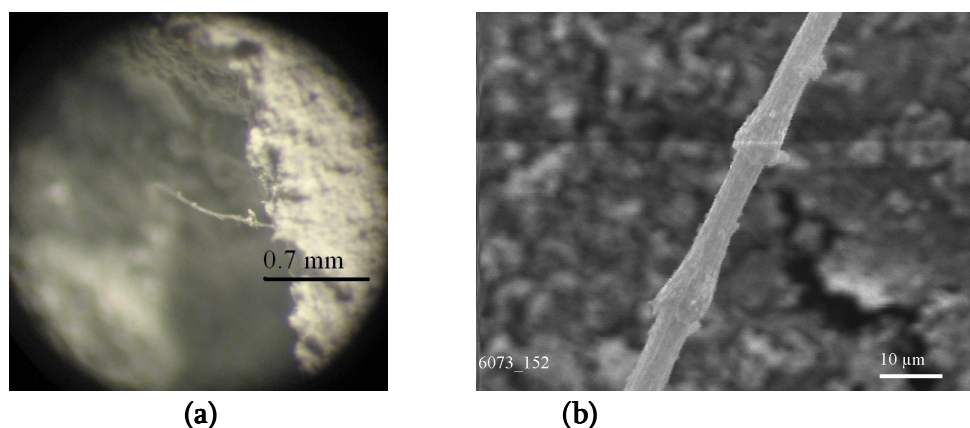


Figure 4. Separate thread-like structures formed on the surface of a sample of initial compacted h-BN powders modified by H_2SO_4 under concentrated light at different magnification: a – optical microscopy; b - SEM image.

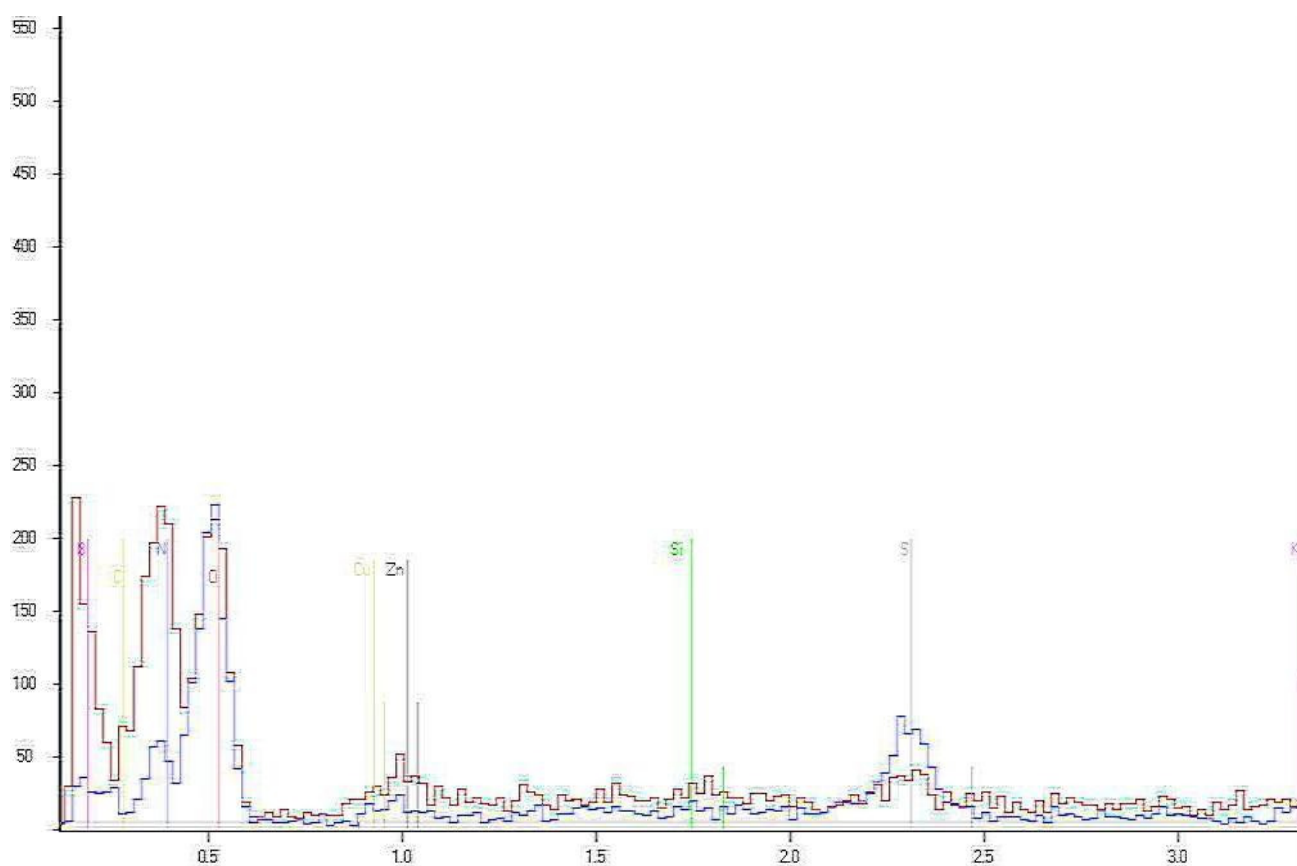


Figure 5. Chemical analyses of structures formed after heating concentrated light a sample of initial compacted h-BN powders modified by H_2SO_4 .

The resulting material obtained due to sulfuric acid modification was contaminated with sulfur, zinc and silicon (Fig. 5). These impurities may arise from the sulfuric acid, since the initial h-BN powders are high purity according to (Fig. 1b).

Conclusion

Surface modification of h-BN initial powders by KOH, HCl, H₂SO₄, results in formation BN two-dimensional structures along with equiaxed or plate nanostructures on the surface quartz chamber after heating. Presence of water decreases probability of nanotubes and threads formation. Formation of fullerene-like structures grown directly on the surface and formation of threads due to stepwise evolution of the bubble confirm once more “gaseous theory” developed for nanotubes formation.

Acknowledgment

The authors would like to thank the CRDF for providing the financial support to conduct the current investigation. Dr Lina L. Sartinska especially acknowledges supports from Japan Society for the Promotion of Science.

Reference

1. L. L. Sartinska. Catalyst-free synthesis of nanotubes and whiskers in an optical furnace and gaseous model for their formation and growth. *Acta Materialia*, 2011, 59, 11, 4395-4403.

The study of *E.coli* and *Staphylococcus aureus* bacteriophages using dynamic light scattering (DLS) method

V. Tabidze, P. Toidze, R. Gaprindashvili, R. Katsarava

Georgian Technical University
Center for Medical Biotechnology and Bioengineering
Tbilisi, Georgia
rostom@gti.ge

The sizes and zeta-potentials of the serial *E.coli* and *Staphylococcus* bacteriophages preparations were determined using dynamic light scattering (DLS) method. It was found that both the sizes and zeta-potentials of the viruses depend on the solution concentration – on dilution of the initial liquid preparations (with phages concentrations 10^8 PFU) the sizes of bacteriophage were decreased and negative zeta-potentials increased, whereas polydispersity (% PD) virtually did not change and is high enough (see Tab. 1 below). The measurements were performed using nanosizer Nano ZS ZEN3600, Malvern Instruments, Malvern, UK, equipped with “red” laser (633 nm).

Table 1. Size, % PD and zeta-potential of bacteriophages *Staphylococcus* and *E.coli*.

<i>Bacteriophage</i>	pH	Dilution with distilled water (v : v)	Size, nm	% PD	Zeta-potential, mV
<i>E.coli</i>	7.7	Initial Solution	300.7	65	– 10.9
		1 : 1	260.7	67	– 15.2
		1 : 2	232.6	64	– 18.9
		1 : 5	219.5	63	– 19.5
		1 : 10	196.5	63	– 30.7
<i>Staphylococcus</i>	7.5	Initial Solution	180.9	65	– 16.7
		1 : 1	150.0	69	– 19.5
		1 : 2	146.3	59	– 23.5
		1 : 5	142.0	70	– 28.9
		1 : 10	139.8	65	– 31.2

The increase of negative zeta-potential of bacteriophages on dilution could be ascribed to the dissociation of bacteriophages clusters. This changes are more pronounced for *E.coli* phage that could mean they are more inclined to form clusters. The residual broth proteins and bacteriophages' lysis products can participate in the clusters formation. Therefore we assume, that given parameters for the purified bacteriophages will be less dependent on the solution concentration; it is also anticipated that polydispersity of the purified phages will be lower. The study of these issues is in progress now.

Some new aspects of degenerate Fermi gas and nanoscience

N. L. Tsintsadze, L. N. Tsintsadze

I. Javakhishvili Tbilisi State University
E. Andronikashvili Institute of Physics
Tbilisi, Georgia
nltsin@yahoo.com

In this lecture, we give an explanation on some questions, which arise in quantum plasmas.

We start from the Schrodinger equation for a single particle and demonstrate how the Wigner–Moyal equation can be derived. We then show that the Wigner–Moyal type of equation also exists in classical field theory. As an example, from Maxwell’s equations we obtain the Wigner–Moyal equation for a dense photon gas, which is classical. Therefore, our conclusion is that we can derive the Wigner–Moyal type of equation for any waves, describing classical or quantum objects.

Next we talk about a new type of quantum kinetic equations, which we have derived recently.

These novel kinetic equations allow us to obtain a set of quantum hydrodynamic equations, which is impossible to derive by the Wigner–Moyal equation. We then discuss the propagation of small perturbations and instabilities of these perturbations, presenting new modes of quantum plasma waves. It should be also noted that in the case of low frequency oscillations with ions, a new Bogolyubov’s type of spectrum is excited.

These investigations may play an essential role for the description of complex phenomena in modern technology, metallic and semiconductor nanostructures.

Publications

1. N. L. Tsintsadze, L. N. Tsintsadze. Novel quantum kinetic equations of Fermi particles. *EuroPhys. Lett.*, 2009, 88, 35001.
2. N. L. Tsintsadze, L. N. Tsintsadze. New kinetic equations and Bogolubov energy spectrum in a Fermi quantum plasma. *From Leonardo to ITER: Nonlinear and Coherent Aspects* (Ed. J. Weiland), AIP Proc. No CP1177, 2009, New York: AIP, 18. – e-print *arXiv: Physics/0903.5368v1*, 2009.
3. L. N. Tsintsadze, N. L. Tsintsadze. Excitation of longitudinal waves in degenerate isotropic quantum plasma. *J. Plasma Phys.*, 2010, 76, 403.
4. A. Rashid, G. Murtaza, N. L. Tsintsadze. Nonlinear structures of ionacoustic waves in completely degenerate electron–positron and ion plasma. *Phys. Rev. E*, 2010, 82, 016403.
5. N. L. Tsintsadze. Some new aspects of degenerate quantum plasma. *Proc. 2010 ICTP Int. Adv. Workshop Frontiers Plasma Phys.* (Eds. B. Eliasson, P. K. Shukla) – *AIP Conf. Proc.*, 2010, 1306, 75.

6. L. N. Tsintsadze. Quantization of longitudinal electric waves in plasmas. *Proc. 2010 ICTP Int. Adv. Workshop Frontiers Plasma Phys.* (Eds. B. Eliasson, P. K. Shukla) – *AIP Conf. Proc.*, 2010, 1306, 89.
7. H. A. Shah, M. N. S. Qureshi, N. L. Tsintsadze. Effect of trapping in degenerate quantum plasmas. *Phys. Plasmas*, 2010, 17, 032312.
8. A. Rashid, N. L. Tsintsadze, G. Murtaza. Ion-acoustic solitary waves in ultra-relativistic degenerate pair-ion plasmas. *Phys. Plasmas*, 2011, 18, 112701.
9. H. A. Shah, W. Masood, M. N. S. Qureshi, N. L. Tsintsadze. Effects of trapping and finite temperature in a relativistic degenerate plasma. *Phys. Plasmas*, 2011, 18, 102306.
10. N. L. Tsintsadze, L. N. Tsintsadze. Collective modes in quantum Fermi liquid. *Low Temp. Phys.*, 2011, 37, 982.
11. N. L. Tsintsadze, L. N. Tsintsadze, A. Hussain, G. Murtaza. New longitudinal waves in electron–positron–ion quantum plasmas. *EurPhys. J. D*, 2011, 64, 447.

The journey from macro to nano

O. Yücel

Istanbul Technical University
Istanbul, Turkey
yucel@itu.edu.tr

This study covers information about our previous investigations starting from the production of ceramic powders, to the synthesis of thin films from sintered ceramic targets, summarizing the production of advanced ceramics powders, high-temperature synthesis (SHS) processes, sol-gel production method, sintering processes, and thin film deposition by magnetron sputtering physical vapor deposition (PVD) systems carried out in our laboratories over 20 years.

Boron containing advanced ceramic powders (B_4C , TiB_2 , ZrB_2 , W_xB_y) were synthesized via SHS method using a mixture of B_2O_3 and reducing Mg powders with C, TiO_2 , ZrO_2 or $CaWO_4$ powders followed by acid leaching micron and sub-micron sized boron and other compounds without requiring any industrial milling processes, were produced starting from different initial SHS compositions, and with different leaching parameters.

Nano-powders were also synthesized by sol-gel method by using an autoclave furnace. In this process, different amounts of additives, effects of synthesis parameters (agents, molar ratios, aging durations, etc.) were examined and thermal analysis, chemical analysis and particle size analysis of the products were investigated.

Thus obtained advanced ceramic powders were consolidated by using spark plasma sintering (SPS) which is a recent and powerful technique mainly used for obtaining compacts within very short times compared to other sintering techniques. In SPS technique, powders which are in micron or nano size form sintered bodies without causing grain growth which will lead to high mechanical and physical properties. With that process, ceramic target materials such as WC – Co cermet, B_4C , ZrB_2 , SiC based ceramics, transparent Al_2O_3 and ALON having high purity, high density, high hardness and toughness were produced to be used in PVD systems for ceramic thin film deposition.

Magnetron sputtering PVD system was used to deposit advanced ceramics in thin film form such as B_4C and WC consolidated by SPS technique. Ceramic thin film coatings would enhance surface properties of any type of substrate materials including tribological, optical chemical and electronic properties. Optical, tribological, mechanical and chemical properties of the films were discussed in this study.

Исследование КНИ структур, имплантированных ионами Ar^+ и He^+

А. П. Бибилашвили^{1,2}, З. И. Джибути^{1,2}, Н. Д. Долидзе^{2,3}

¹Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия

²Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
Институт микро- и нанoeлектроники
Тбилиси, Грузия

³Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
nugzardolidze@gmail.com

В работе исследуются наноструктуры типа “кремний на изоляторе” (КНИ) после имплантации различными дозами ионов $^4\text{He}^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$. Исследования проводились путем измерения спектров оптического отражения и величины работы выхода электрона. Показано, что ионы $^{40}\text{Ar}^+$ в КНИ наноструктурах, обеспечивая высокую эффективность геттерирующего воздействия, вводят нейтральные дивакансии, ответственные за наблюдаемый минимум в спектрах отражения в области 0.73 – 0.75 эВ. В результате бомбардировки ионами $^4\text{He}^+$ геттерирование не происходит и введенные дефекты являются дивакансиями с однократным отрицательным зарядом, ответственные за наблюдаемый максимум в спектрах отражения в области 0.73 – 0.75 эВ. Полученные результаты указывают на возможность целенаправленной модификации КНИ наноструктур для улучшения их оптических характеристик.

Переход современной полупроводниковой электроники на наноразмеры, приведшие к квантоворазмерным ограничениям, выявил в традиционных материалах новые физические свойства, открывающие широкие перспективы для данной отрасли. “Кремний на изоляторе” (КНИ) для современной микро- и нанoeлектроники является одним из наиболее перспективных материалов, что и определило его выбор объектом исследований данной работы.

В последнее время серьезные усилия направлены на разработку технологии изготовления и изучения оптических свойств, так называемых фотонных кристаллов (ФК). Одной из существенных причин, объясняющей большой интерес к ФК заключается в том, что на базе ФК могут быть созданы элементы обработки электромагнитных сигналов рентгеновского оптического и микроволнового диапазонов, выполняющие те же функции, которые микроэлектронные компоненты реализуют для электрических сигналов (сложение, разложение, фильтрация, усиление и др.). При этом очевидно, что ФК элементы будут превосходить микроэлектронные аналоги по быстродействию, и таким показателям надежности, как устойчивость к радиации, работоспособность при повышенных

температурах, собственному тепловыделению, устойчивости к перекрестным помехам и др. [1].

При существующей тенденции миниатюризации электронной аппаратуры и сохранения на ближайшие 20 лет кремния, как преобладающего материала нанoeлектроники, целесообразно создание соответствующих элементов оптического диапазона (от УФ до ближнего ИК). Высокая значимость кремниевых наноструктур делает весьма актуальным разработку и исследование методов их создания и модификации. На сегодняшний день исследования направлены на разработку научных основ технологии изготовления микро- и наноразмерных элементов, обеспечивающих генерацию светового излучения и его распространение. В качестве объекта для изготовления таких элементов будут использованы характерные для современной нанoeлектроники многослойные структуры на основе кремния, а в качестве метода их изготовления ионный синтез полупроводниковых и диэлектрических фаз в компонентах упомянутых многослойных систем. При этом, в качестве базовых слоистых структур будут использованы структуры «кремний на изоляторе», поскольку имеющиеся в них кремниевые и диэлектрические компоненты облегчают возможность создания световодов для УФ, видимого и ближнего ИК излучения, а ионная имплантация позволяет синтезировать области различного химического состава, что является необходимым условием создания световодов, наноразмерных светоизлучателей на ФК элементах [2].

Однако, как известно, при ионной имплантации нежелательным фактором являются радиационные дефекты, от которых избавляются различными стимулирующими методами (отжиг в печи при высоких температурах [3], отжиг импульсами фотонов (ИФО) при более низких температурах [4] и т.д.).

В данной работе исследовалось влияние бомбардировки ионами инертных газов на КНИ структуры, полученные с помощью SMARTCUT технологии [5] (рис. 1). В этих структурах скрытым диэлектриком является слой SiO_2 .

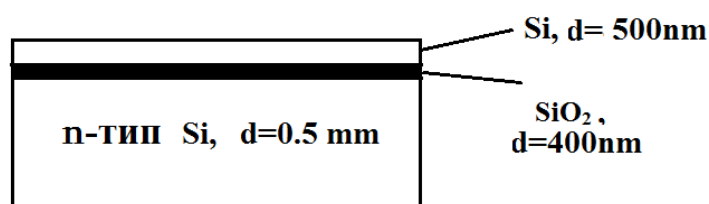


Рисунок 1. КНИ структура, полученная с помощью SMARTCUT технологии.

Структуры КНИ подвергались облучению ионами таким образом, что в результате были получены 3 партии образцов: а) облученные гелием ($^4\text{He}^+$), энергии 40 кэВ (дозы $D = 1.10^{14} - 1.10^{16} \text{ см}^{-2}$) при температуре $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$; б) облученные аргоном ($^{40}\text{Ar}^+$) энергии 400 кэВ (дозы $D = 1.10^{13} - 1.10^{14} \text{ см}^{-2}$) при температуре $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ и в) облученные аргоном ($^{40}\text{Ar}^+$) энергии 400 кэВ (дозы $D = 1.10^{13} - 1.10^{15} \text{ см}^{-2}$) при температуре $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$. Облучающие ионы, энергии и дозы подбирались таким образом, чтобы передаваемая ионами

энергия приходилась преимущественно на тонкий поверхностный слой кремния вплоть до границы со скрытым диэлектриком.

Исследования проводились с помощью измерения спектров оптического отражения и величины работы выхода электрона при комнатной температуре.

На рис. 2 показаны спектры отражения КНИ структур облученных ионами аргона и геллия. Как видно из рисунка, на спектреотражения КНИ структур (1), облученных ионами аргона ($T_{обл} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D = 3 \cdot 10^{13}$ ион / см^2) наблюдаются два ярко выраженных минимума в области спектра 0.73 – 0.75 эВ и около края запрещенной зоны – 1.04 эВ, в то время как на спектре КНИ структур (2), облученных ионами аргона ($T_{обл} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D = 3 \cdot 10^{13}$ ион / см^2) в области 0.73 – 0.75 эВ, не только отсутствует минимум, а наоборот – наблюдается увеличение значения отражения. Качественно такая же картина наблюдается при облучении ионами геллия ($T_{обл} = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$, $D = 10^{14}$ ион / см^2) (кривая 3).

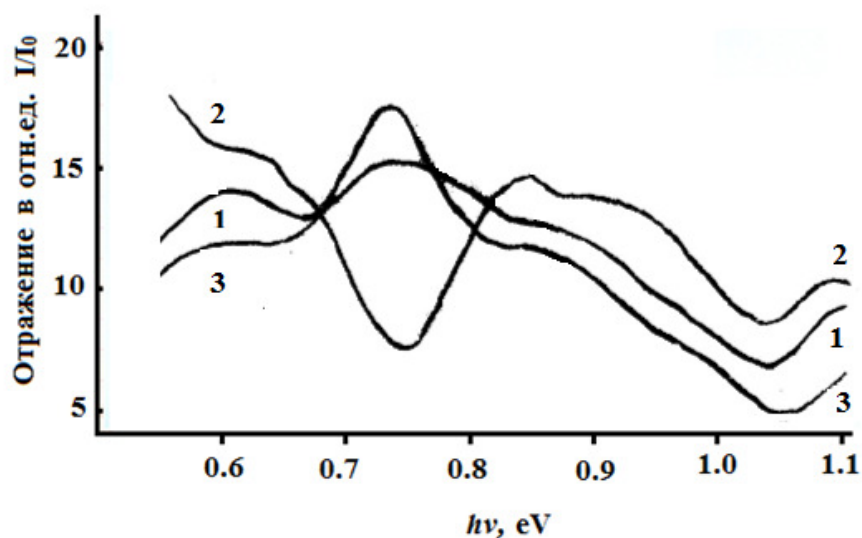


Рисунок 2. Спектры отражения облученных КНИ структур: (1) – ионами $^4\text{He}^+$ (партия а), (2) – ионами $^{40}\text{Ar}^+$ (партия б) и (3) – ионами $^{40}\text{Ar}^+$ (партия в);

На рис. 3 показана зависимость работы выхода электрона (ϕ) с поверхности КНИ структур от дозы ионов аргона партии б) и в). Как видно из рисунка, начальные дозы ионов аргона подавляет величину работы выхода электрона, тогда как увеличение дозы ионов приводит к увеличению ее величины.

Известно [3], что имплантация ионов аргона в кремнии обеспечивает высокую эффективность геттерирующего воздействия, при этом эффективность геттерирования увеличивается с увеличением доз имплантации для увеличения светоизлучающих свойств КНИ наноструктур. На эксперименте это выражается в увеличении величины работы выхода электрона с увеличением доз имплантации аргона в кремнии (рис. 3). Наблюдаемое на эксперименте уменьшение величины ϕ при начальных дозах имплантации, по сравнению с исходным образом, вызван тем, что при малых дозах создание радиационных дефектов превалирует над эффектом геттерирования, что приводит к наблюдаемому уменьшению величины ϕ .

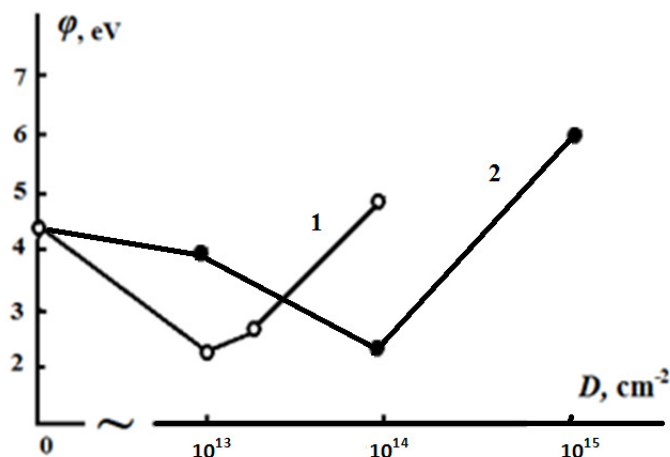


Рисунок 3. Зависимость работы выхода электрона с поверхности КНИ структур от дозы ионов аргона: (1) – партия б; (2) – партия в.

Что касается КНИ структур легированных гелием, то в этом случае эффект геттерирования вовсе не наблюдается [3], но при этом создаются радиационные дефекты, вызывающие подавление работы выхода электрона настолько, что она не измеряется на эксперименте.

Как известно [3, 6], основными радиационными дефектами создаваемыми ионной имплантацией в кремнии при комнатной температуре, являются А-центры, дивакансии и тетравакансии в различных зарядовых состояниях: при бомбардировке ионами геллия – дивакансии с однократным отрицательным зарядом, а ионами аргона – нейтральные дивакансии. Отсюда и различие в спектрах оптического отражения, что соответствует известной из литературы [7, 8] данных по оптическому поглощению – нейтральные дивакансии в кремнии поглощают кванты с энергией ~ 0.73 эВ (~ 1.7 мкм), а дивакансии с отрицательным зарядом – в области более низких энергии 0.32 – 0.38 эВ.

При высоких температурах имплантации необходимы существенно большие дозы облучения для образования такого же количества дефектов, как при комнатной температуре [3]. Это связано с отжигом нарушений в процессе имплантации, благодаря большой подвижности дефектов. Это соображение подтверждается на экспериментах по измерению работы выхода электрона (рис. 3).

Вместе с тем высокие температуры имплантации увеличивают вероятность создания комплексов дефект–примесный атом в различных зарядовых состояниях, например, комплексов: Е-центр, вакансия с двумя соседними замещенными атомами, отрицательно заряженная вакансия с положительно заряженными атомами имплантанта [3].

Таким образом, становится понятным качественное отличие в спектрах оптического отражения в образцах КНИ, имплантированных ионами $^{40}\text{Ar}^+$ при разных температурах, связанное с образованием различных комплексов дефектов.

Для установления связи между природой, свойствами и механизмами формирования дефектов в КНИ структурах и роли диэлектрика в этом процессе будут проведены

дальнейшие исследования спектров оптического поглощения с применением термического и ИФО. Полученные результаты дадут возможность проведения целенаправленной модификации КНИ наноструктур для улучшения их оптических характеристик.

Ссылки

1. В. В. Аристов, П. П. Мальцев, В. Н. Мордковичу КНИ технология в микроэлектронной технике. *Нано- и микроэлектр. тех.*, 2006, 12.
2. M. Yu. Barabanenkov, V. V. Aristov, V. N. Mordkovich. SOI technology as a basis for microphotonic-microelectronic integrated devices operating in a harsh environment. *NATO Sci. Ser.*, 2004, 185, 27-39.
3. Х. Риссел, И. Руге. *Ионная имплантация*. 1983, Москва: Наука.
4. З. В. Джибути, Н. Д. Долидзе, Г. Ш. Нарсия, Г. Л. Эристави. О возможном понижении температур отжига радиационных дефектов в имплантированном ионами карбиде кремния. *Письма в ЖТФ*, 1997, 23, 19, 26.
5. В. П. Попов, И. В. Антонова, Ф. В. Стась, Л. В. Миронова. Способ изготовления структуры кремний-на-изоляторе. *Патент РФ* № 2164719, 2001.
6. Y. J. Stein, F. L. Vook, J. A. Bjrders. Defects in irradiated cilicon: H^+ , O^+ , B^+ . *Appl. Phys. Lett.*, 1969, 14, 328.
7. G. D. Watkins, J. W. Corbet. Defects in irradiated silicon: Electron paramagnetic resonans of the divacancy. *Phys. Rev.*, 1965, 138, 543.
8. L. J. Cheng, J. C. Corelli, J. W. Corbet, G. D. Watkins. The 1.8, 3.3 and 3.9 μm bands in irradiated silicon: Correlation with the divacancy. *Phys. Rev.*, 1966, 152, 761.

Основы молекулярно-потенциальной теории

А. Б. Герасимов

Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
aleksi.gerasimovi@gmail.com

Предложено новое представление об изменении местоположения атома в конденсированных средах, объясняющее, в отличие от молекулярно-кинетической теории, все наблюдаемые экспериментальные факты. Приводятся экспериментальные данные подтверждающие правильность новых представлений.

В настоящее время для объяснения физических явлений, связанных с изменением местоположения атомов в конденсированных средах (фазовые переходы первого рода, диффузия, рекристаллизация и т.д.), используются представления, развитые в молекулярно-кинетической теории, в соответствии с которой для того, чтобы атом (молекула) изменил свое местоположение, необходимо образование около данного атома флуктуации кинетической энергии для преодоления энергетического барьера [1] (рис. 1).

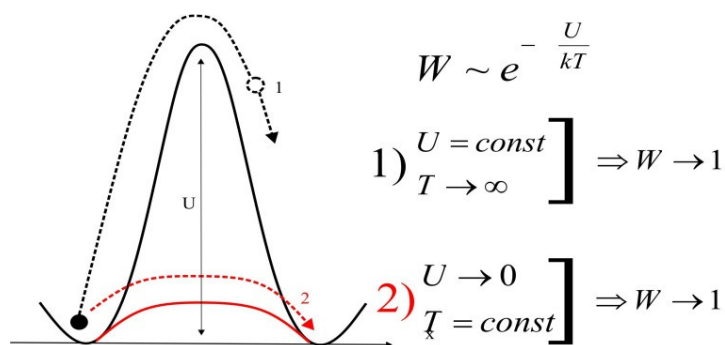


Рисунок 1. 1) Согласно молекулярно-кинетической теории, для передвижения атома в твердом теле нужно, чтобы он, в результате флуктуации, получил кинетическую энергию такой величины, которая будет достаточна для преодоления потенциального барьера U . Вероятность такого процесса описывается выше приведенной зависимостью, где W – вероятность происхождения флуктуации у данного атома, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана (высота барьера U считается постоянной для данного вещества). 2) Согласно новым представлениям, для передвижения атома нужно каким-либо атермическим способом разорвать химические связи, что означает уменьшение межатомной потенциальной энергии до минимума: $U \rightarrow 0$.

Однако за последние 40 лет накопилось огромное количество экспериментальных фактов (особенно, наблюдаемых при низких температурах), которые даже качественно не могут быть объяснены данными представлениями. Нами предложены новые представления

об изменении местоположения атома в конденсированных средах, объясняющие все наблюдаемые экспериментальные факты. В соответствии с этими представлениями около данного атома необходимо появление флуктуации потенциальной энергии, которая уменьшает энергию химической связи, что соответствует уменьшению высоты потенциального барьера (рис. 1), который должен преодолеть атом (молекула) [2]. Изменение энергии химической связи происходит за счет антисвязывающих квазичастиц (АКЧ) – свободных электронов и дырок, появление которых около данного атома уменьшает энергию химической связи.

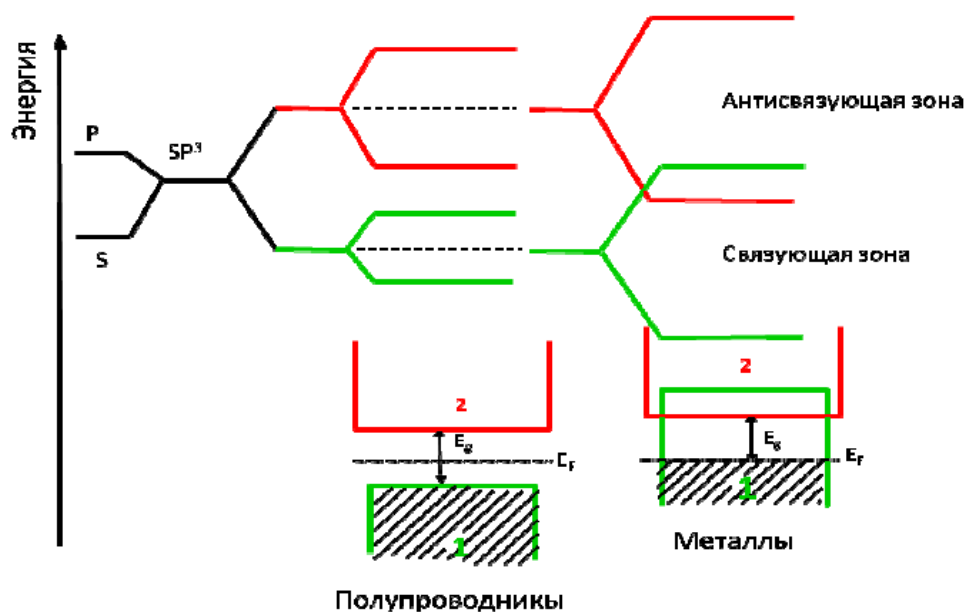


Рисунок 2. Возникновение гибридных орбиталей, их расщепление на связующие и антисвязующие орбитали и при сближении атомов возникновение из них, соответственно, связующей и антисвязующей зон. E_g – ширина запрещенной или псевдозапрещенной зоны.

В соответствии с теорией молекулярных орбиталей химической связи, распространенной на твердые тела и жидкости [3], энергетический спектр электронов состоит из связывающих и антисвязывающих зон (рис. 2). В полупроводниках эти зоны разделены запрещённой зоной в металлах они перекрыты. Нахождение электрона в связывающей зоне увеличивает, а его отсутствие (дырка) уменьшает химическую связь. Сила химической связи данного атома (молекулы) с соседними определяется разностью связывающих и антисвязывающих электронов находящихся около него. Чем меньше эта разность тем меньше химическая связь, а при равенстве разности нулю химическую связь исчезает (сублимация, испарение, кипение). Таким образом, перевод электрона из связующей зоны в антисвязывающую зону (в металлах переходы осуществляются между уровнем Ферми и дном антисвязывающей зоны – это энергетическое расстояние называется псевдозапрещенной зоной), означает уменьшение химической связи данного вещества (т.е. если это твердое тело, оно должно стать более мягким). Перевод электронов можно осуществить разными способами – рис. 3.

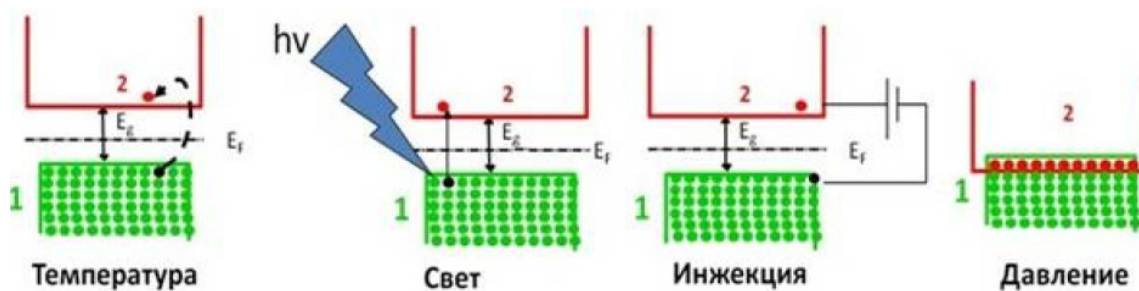


Рисунок 3. Если светом, давлением, инжекцией, температурой переводить электроны из связующей в антисвязующую зону, то химические связи в веществе ослабнут.

В любом случае передвижение атома будет облегчено. При своем хаотическом движении электрон и дырка могут оказаться около определенного атома с вероятностью n / N_a (n – концентрация АКЧ, N_a – концентрация атомов вещества) в разном β количестве (флуктуация потенциальной энергии) с вероятностью $(n / N_a)^\beta$ и по-разному ослабить химическую связь.

Чем больше будет концентрация АКЧ при данной температуре, тем больше вероятность передвижения атомов и тем интенсивнее будет протекать наблюдаемый процесс [2].

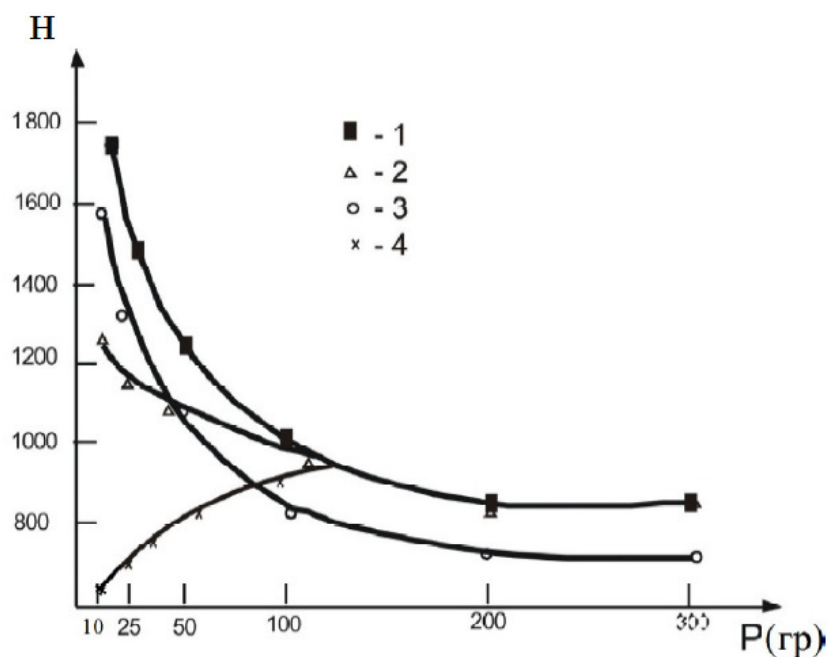


Рисунок 4. Зависимость твердости Si от величины нагрузки приложенной к индентору, рост нагрузки означает увеличение глубины погружения индентора:
 1 – в темноте; 2 – при освещении лазером ($h\nu \geq E_g$), когда концентрация АКЧ создается только в поверхностном слое; 3 – при освещении белым светом проходящим через фильтр Si ($h\nu < E_g$), когда АКЧ создаются во всем объеме;
 4 – при освещении лазером высокой интенсивности, т.е. при большой концентрации АКЧ, значение твердости на поверхности меньше, чем в объеме.

Непосредственным доказательством существования АКЧ является фотомеханический эффект (ФМЭ) – уменьшение микротвердости в результате освещения поверхности исследуемого образца [4]. При освещении температура повышалась не более, чем на один градус, а уменьшение твердости соответствовало нагреву нескольким сотням градусов в зависимости от интенсивности освещения. Уменьшение твердости происходит за счет АКЧ образованных светом на той глубине на которую проникает свет (рис. 4). Необходимо отметить, что уменьшение твердости, даже при нагревании, в основном определяется концентрацией АКЧ, образованных в результате нагрева. Действительно, из рис. 5 видно, что в той области температур, где концентрация АКЧ, образованных температурой n_T , меньше, чем концентрация АКЧ, образованных освещением $n_{св}$, температура не влияет на микротвердость. А в той области, где имеется обратное соотношение, на микротвердость влияет только температура [5].

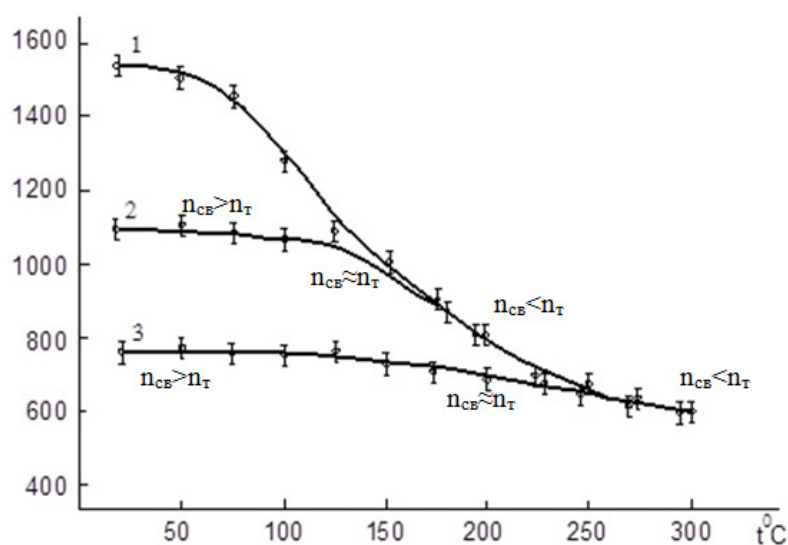


Рисунок 5. Температурная зависимость микротвердости кремния в темноте (1) и при освещении (2, 3). Интенсивности освещения I_1 (2) и I_2 (3), $I_1 < I_2$. $n_{св}$ – концентрация АКЧ, созданная светом, n_T – концентрация АКЧ, созданная температурой.

Если свет уменьшает энергию химической связи, то исходя из хорошо известного в химии, правила – уменьшение энергии химической связи автоматически ведет к увеличению длины химической связи – можно заключить, что освещение твердого тела при неизменной температуре должно приводить к его расширению. Наши исследования [6] подтвердили это заключение, что является еще одним подтверждением расслабляющего действия АКЧ на химическую связь.

Как известно, молекулярно-кинетическая теория не смогла создать механизм фазовых переходов первого рода. «На первый взгляд, простые для понимания явления загоняют ученых в тупик, так как до настоящего времени не существует их удовлетворительного объяснения на микроскопическом уровне» – известный английский ученый Д. Гудстайн [7].

Молекулярно-потенциальная теория дает возможность создания такого механизма [8]. При нагреве твердого вещества (рис. 6) кроме того, что происходит увеличение кинетической

энергии атомов (молекул), происходит перевод электронов со связующих зон в антисвязующие, что осуществляется двумя механизмами: 1) образованием, за счет атом–атомных столкновении, флуктуации кинетической энергии, достаточной для перевода электрона; 2) за счет ударного механизма, когда некий свободный электрон, при своем хаотическом движении флуктуацией приобретая энергию, достаточную для перевода связанного электрона при соударении с ним, переводит его в антисвязывающую зону и при этом сам остается в антисвязывающей зоне, увеличивая тем самым концентрацию АКЧ (рис. 7). Естественно, интенсивность этого процесса увеличивается с ростом концентрации АКЧ и их скорости, что происходит при увеличении температуры. На первых стадиях нагрева первый механизм преобладает над вторым, но при приближении к температуре плавления их интенсивности сравниваются, наступает, так называемая, критическая концентрация n_k , а при $T_{пл}$ второй механизм преобладает над первым, и все передаваемое веществу тепло идет на образование новых АКЧ, поэтому прекращается рост температуры (область АВ – рис. 6).

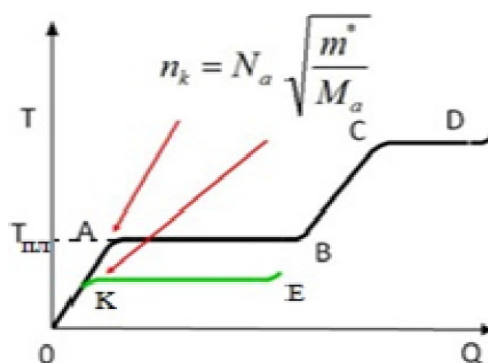


Рисунок 6. Зависимость температуры вещества от количества переданного тепла.

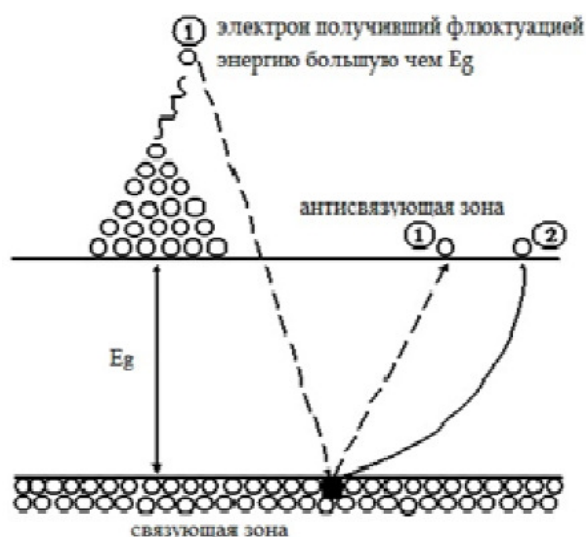


Рисунок 7. Схема перевода электрона ударным механизмом: 1) электрон с энергией, большей E_g ; 2) дырка и электрон, образованные в результате ударного механизма.

Расчеты показали, что критическая концентрация обеспечивает появление АКЧ около каждого атома в интервале времени, равном периоду колебания атома, и забирая АКЧ кинетической энергии, передаваемой атомам извне. Расчеты дают для критической концентрации выражение $n_k = N_a \sqrt{m^* / M_a}$ (1), где N_a – концентрация атомов вещества, m^* – эффективная масса квазисвободного электрона, M_a – масса атома (молекулы) вещества [8]. Концентрации, рассчитанные по (1) и измеренные на эксперименте вблизи температуры плавления $T_{пл}$ (точка А на рис. 6) для разных веществ хорошо совпадают и имеют значения $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Из (1) видно, что n_k не зависит от температуры, а это значит, что если при $T < T_{пл}$ каким-либо способом стимулирования создать критическую концентрацию, то плавление начнется при этой низкой температуре (рис. 6 КЕ-линия), что подтверждается экспериментально. Например, под действием белого света определенной интенсивности $T_{пл}$ Al была снижена на 300 градусов. В конце плавления (точка В на рис. 6) концентрации АКЧ у всех веществ почти одинаковы, порядка 10^{21} см^{-3} [8].

То, что передвижение атома (молекулы) при нагреве определяется концентрацией АКЧ, образованных при данной температуре, доказывается и явлением диффузии. Известно [1] классическое выражение температурной зависимости величины коэффициента термической диффузии $D = D_0 \exp(-U / k T)$ (2) (где D_0 – слабо зависящий от температуры *предэкспоненциальный* множитель, U – энергия активации, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана), которая неплохо описывает температурную зависимость при высоких (на 200 – 300 ° меньше температуры плавления) температурах, но как отмечает известный исследователь диффузии Б. И. Болтакс: «... следует отметить, что в этой теории не удалось полностью раскрыть физический смысл диффузионных параметров. Это относится прежде всего к предэкспоненциальному множителю D_0 , который в рамках этой теории лишен какого-либо физического смысла. Что же касается энергии активации, то по своему смыслу она должна быть связана с межатомными силами кристалла. Прямой теоретический расчет энергии активации чрезвычайно затруднителен» [9].

Кроме этого, необходимо отметить, что эти представления абсолютно бессильны при описании низкотемпературных стимулированных процессов диффузии. Нами [2, 8, 9, 10] для коэффициента диффузии было получено выражение $D = A (n / N_a)^\beta$ (3), где A – слабо зависящий от температуры множитель, n – концентрация АКЧ, N_a – концентрация атомов (молекул) в веществе, β – число АКЧ около данного атома, необходимое для уменьшения барьера до нуля. Как видно из (3), D не зависит от температуры, а только от концентрации АКЧ, образованных внешним воздействием (температура, инжекция, давление, свет). В случае термического воздействия n определяется формулой $n = \sqrt{N_c N_a} \exp(-E_g / 2 k T)$ (4), если это выражение подставить в (3), то получится сходное (2) выражение, т.е. классическое выражение для термической диффузии. Отсюда видно, что термическая диффузия является частным случаем нашей теории диффузии, которая также хорошо описывает низкотемпературные стимулированные диффузионные процессы, где АКЧ создаются светом, давлением или инжекцией. Именно большой концентрацией АКЧ, образованных светом, объясняются [11] большие величины коэффициентов диффузии примесей при низкотемпературной фотостимулированной диффузии по сравнению с термической диффузией (Таб. 1).

Таблица 1.

№	Мощность излучения P , Вт / см ²	Длительность излучения t , с	Коэффициент фотостимулированной диффузии Al D , см ² / с	Коэффициент термической диффузии Al $D(T)$, см ² / с	Температура диффузии T , °C
1	87	1	$8.4 \cdot 10^{-9}$	$6.0 \cdot 10^{-59}$ вычисленный	37
2	87	6	$2.7 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-33}$ вычисленный	255
3	87	10	$3.3 \cdot 10^{-11}$	$1.3 \cdot 10^{-26}$ вычисленный	380
4	122	1	$4.4 \cdot 10^{-10}$	$6.4 \cdot 10^{-46}$ вычисленный	120
5	122	6	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$1.9 \cdot 10^{-15}$ измеренный	780

Этот феномен не может быть описан молекулярно-кинетической теорией, поскольку коэффициенты диффузии, рассчитанные формулой (2), дают мизерные значения (Таб. 1).

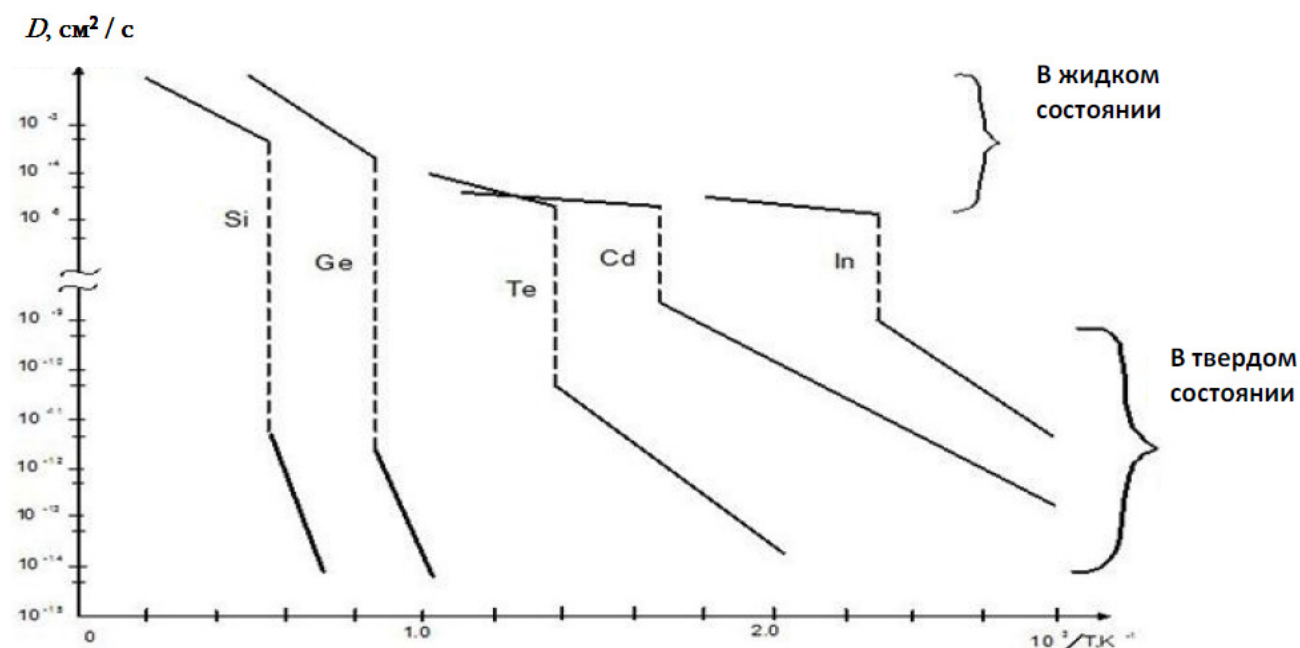


Рисунок 8. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии элементов в твердом и жидком состояниях.

Кроме этого, известно, что коэффициенты самодиффузии различных химических элементов в твердом состоянии (около $T_{пл}$) сильно (на много порядков) отличаются друг от друга по величине и температурной зависимости, но в жидком состоянии (чуть больше $T_{пл}$) разброс их величин только в пределах одного порядка (Таб. 2), а температурные зависимости значительно слабее (рис. 8).

Таблица 2.

№	Элемент	Температура плавления, T	Коэффициент самодиффузий	
			В твердом состоянии	В жидком состоянии
1	Li	454	$9.4 \cdot 10^{-8}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$
2	Na	371	$2.4 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-5}$
3	Cu	1356	$5.4 \cdot 10^{-8}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
4	Ag	1234	$5.2 \cdot 10^{-9}$	$2.4 \cdot 10^{-5}$
5	Au	1336	$5.4 \cdot 10^{-9}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$
6	Mg	923	$2.6 \cdot 10^{-9}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$
7	Al	933	$1.6 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$
8	Cd	594	$6.0 \cdot 10^{-9}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
9	Tl	577	$1.2 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
10	Sn	505	$3.4 \cdot 10^{-11}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$
11	In	430	$9.5 \cdot 10^{-10}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$
12	Pb	600	$3.6 \cdot 10^{-10}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$
13	Si	1683	$5.6 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
14	Ge	1210	$1.1 \cdot 10^{-12}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$
15	Sb	904	$1.9 \cdot 10^{-10}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$
16	Te	723	$6.0 \cdot 10^{-11}$	$3.1 \cdot 10^{-5}$
17	Fe	1803	$2.0 \cdot 10^{-7}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$
18	Co	1765	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$4.0 \cdot 10^{-5}$

Это невозможно объяснить классическими представлениями, поскольку температура увеличивается всего на несколько градусов в жидком состоянии по сравнению с твердым состоянием, а величина коэффициента самодиффузии уменьшается на много порядков. Можно было бы сказать, что в жидком состоянии уменьшилась энергия активации, но почему у всех элементов в жидком состоянии величина коэффициента самодиффузии почти одинакова, никак не объяснить. А по нашей концепции это легко понять [12]. Дело в том, что после плавления концентрация АКЧ, как это было отмечено выше, почти одинакова, порядка 10^{21} см^{-3} . Поэтому подставка этой величины в (3) с учетом, что N_s тоже мало отличается для разных химических элементов, величины коэффициентов диффузии тоже почти одинаковы для всех химических элементов. При повышении температуры твердого тела концентрация АКЧ резко возрастает (на много порядков), а в жидком состоянии – медленно, всего на порядок (от 10^{21} до $5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), что и определяет температурные зависимости коэффициента самодиффузии.

Молекулярно-потенциальная теория легко объясняет некоторые экспериментальные данные, парадоксальные с точки зрения классической теории. Например, явление, по смыслу, обратное сублимации (рис. 9) – переход нагретого вещества из газообразного

состояния в твердое в результате освещения. С выключением света вещество возвращается в газообразное состояние, т.е. веществу передается дополнительная энергия, и вместо того, чтоб увеличилась кинетическая энергия атомов газа, вещество переходит в твердое состояние. Это принципиально невозможно объяснить молекулярно-кинетической теорией.

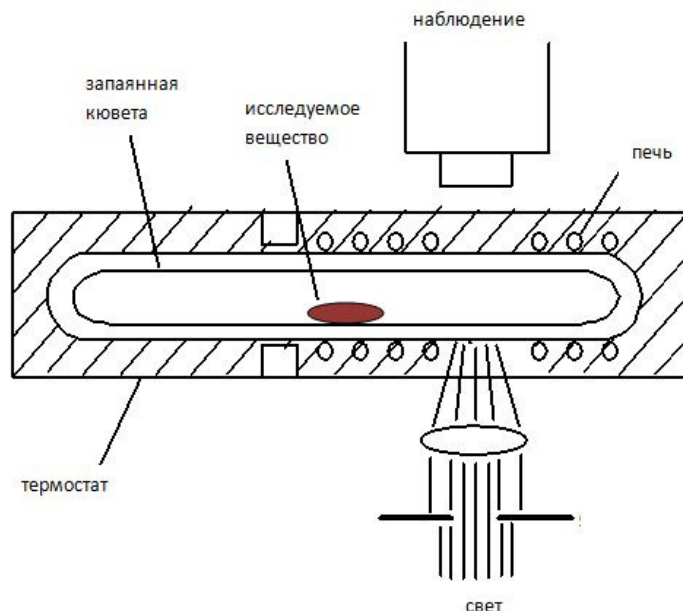


Рисунок 9. Установка для отверждения газообразного вещества .светом.

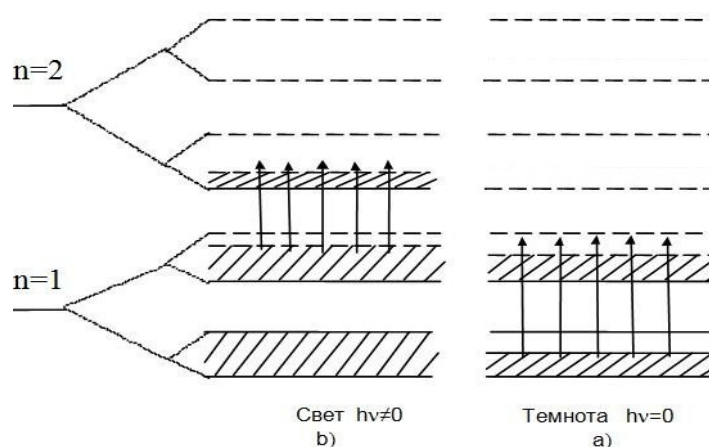


Рисунок 10. Энергетическое положение связывающих и антисвязывающих зон с главными квантовыми числами $n = 1$ и $n = 2$. Переходы электронов: а) с повышением температуры электроны переходят со связывающей зоны в антисвязывающую и происходит сублимация. б) При освещении электроны переходят с антисвязывающей с $n = 1$ в связывающую с $n = 2$ и вещество твердеет.

Молекулярно-потенциальной теорией это объясняется тем, что в зонной картине электронных состояний связывающие и антисвязывающие зоны образуются и для возбужденных состояний с главными квантовыми числами $n > 1$ (рис. 10). В газообразном состоянии половина электронов, участвующих в создании химической связи, находится в

антисвязывающей зоне, или вернее на антисвязывающих орбиталях (энергетических уровнях), которые образуются при приближении или столкновении двух и более атомов (рис. 10а). При освещении свет переводит электроны с антисвязывающих орбиталей с квантовым числом $n = 1$ на связывающие орбитали с $n = 2$ (рис. 10b), химическая связь увеличивается и вещество твердеет.

Из выше приведенного материала, молекулярно-потенциальная теория дает возможность сделать очень важный вывод: процессы связанные с перемещением атомов (молекул) в конденсированных средах, которые обычно проводятся при высоких температурах, можно осуществлять при низких температурах с помощью соответствующего атермического способа образования определенной концентрации АКЧ. В заключении отметим, что основываясь на этом выводе, нашим коллективом были разработаны низкотемпературные технологические процессы создания полупроводниковых приборов на основе Si, GaAs, SiC и GaN.

Ссылки

1. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. 1945, Москва – Ленинград.
2. A. B. Gerasimov. *Proc. 4th Int. Conf. – Mater. Sci. Forum*, 1990, 65-66, 47.
3. У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*, т. 1, 1983, Москва: Мир.
4. А. Б. Герасимов, Г. Д. Чирадзе, Н. Г. Кутивадзе. Исследование физической природы фотомеханического эффекта. *ФТП*, 2001, 35, 1, 70.
5. А. Б. Герасимов, З. Г. Чирадзе. Влияние мелких примесей на температурную зависимость микротвердости и фотомеханического эффекта в полупроводниках. *ФТП*, 2002, 36, 10, 1191-1193.
6. A. B. Gerasimov, G. D. Chiradze, Z. G. Gogua. Widening of Si under the impact of illumination. *Ukr. J. Phys.*, 2006, 51, 8.
7. Д. Гудстайн. Фононоатомный эффект. *Физика за рубежом А*, 1988, 196-215.
8. А. Герасимов. *Основы низкотемпературной технологии создания полупроводниковых приборов*, 2005, Тбилиси: Изд. ТГУ.
9. Б. И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. 1972, Ленинград: Наука.
10. И. Г. Гвердцители, А. Б. Герасимов, З. Г. Гогуга, З. В. Джибути, М. Г. Пхакадзе. О механизме диффузии в ковалентных кристаллах. *Сообщ. АН ГССР*, 1987, 128, 2, 293-296.
11. A. B. Gerasimov, R. Kazarov. Incoherent light-induced diffusion of aluminum into silicon. *Ukr. J. Phys.*, 2006, 51, 9.
12. A. B. Gerasimov, A. P. Bibilashvili, Z. G. Bokhochadze, N. G. Gochaleishvili. On nature of the difference between the values of selfdiffusion coefficients for element in solid and liquid states. *Bull. Georg. Acad. Sci.*, 2001, 163, 1, 49-52.

Новый механизм процесса наноиндентирования

А. Б. Герасимов¹, Г. Д. Чирадзе², Т. К. Ратиани, Д. Г. Буачидзе

¹Грузинский технический университет

Тбилиси, Грузия

aleksi.gerasimovi@gmail.com

²Государственный университет им. А. Церетели

Кутаиси, Грузия

gogichiradze@yahoo.com

Наноиндентирование является одним из значительных методов исследования механических свойств твердых тел и тонких пленок в субмикронных областях и приповерхностных слоях. Процесс наноиндентирования состоит из упругого и упругопластического деформирования. В этом процессе очень важным моментом является переход упругого деформирования в упругопластическую, который часто происходит скачкообразно (рис. 1) – быстрым погружением индентора в материал под действием неизменной нагрузки [1]. Относительно природы этого скачкообразного перехода имеется несколько гипотез, из которых важнейшими являются гомогенное зарождение дислокации под индентором [2 – 5] и механизм пластичности, реализующийся через диффузионную подвижность неравновесных точечных дефектов [6 – 9].

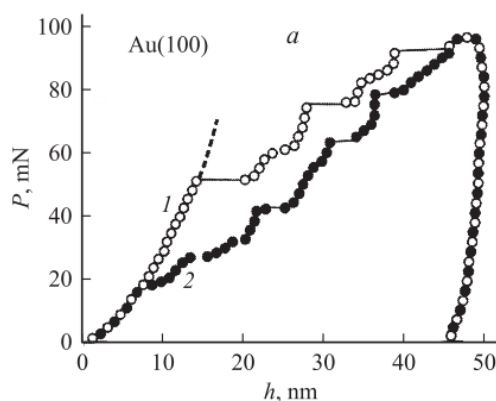


Рисунок 1. Диаграмма $P-h$ (P – нагрузка на индентор, а h – глубина его проникновения). Монокристаллическое золото: 1 – атомно-гладкая поверхность, 2 – поверхность с ступеньками в 2 нм [1].

“Несмотря на большой массив экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени, полной ясности в механизмах потери упругой устойчивости в условиях наноконтактного деформирования пока добиться не удалось” [1]. Кроме этого, при наноиндентировании как и при микроиндентировании наблюдается увеличение твердости материала с уменьшением глубины проникновения индентора в материал (рис. 2), что происходит при уменьшении нагрузки [1]. Природа этой зависимости до сих пор тоже не ясна [1].

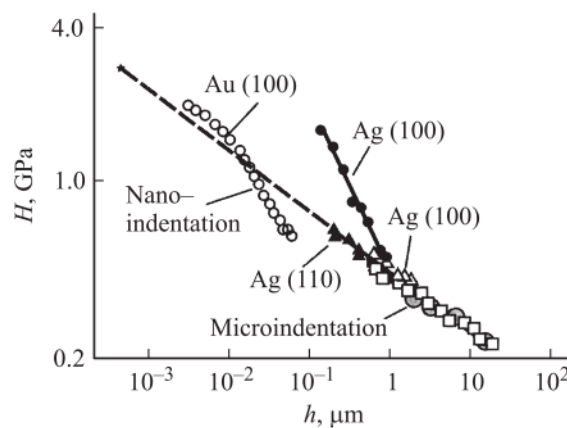


Рисунок 2. Зависимость твердости от глубины проникновения индентора [1].

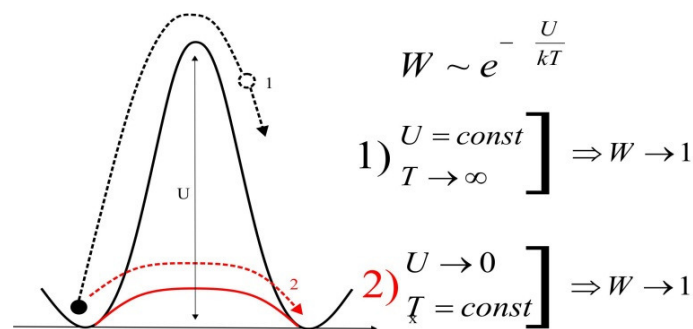


Рисунок 3. 1) Согласно молекулярно-кинетической теории, для передвижения атома в твердом теле нужно, чтобы он, в результате флуктуации, получил кинетическую энергию такой величины, которая будет достаточна для преодоления потенциального барьера U . Вероятность такого процесса описывается выше приведенной зависимостью, где W – вероятность происхождения флуктуации у данного атома, T – абсолютная температура, k – постоянная Больцмана (высота барьера U считается постоянной для данного вещества). 2) Согласно новым представлениям, для передвижения атома нужно каким-либо атермическим способом разорвать химические связи, что означает уменьшение межатомной потенциальной энергии до минимума: $U \rightarrow 0$.

В данной работе предлагаются новые механизмы выше описанных явления. Эти механизмы основаны на новых представлениях о роли химических связей в передвижении атомов (молекул) в конденсированных средах [10, 11], описанных в молекулярно-потенциальной теории [12]. В отличие от молекулярно-кинетической теории, в соответствии с которой [13] для того, чтобы атом (молекула) изменил свое местоположение в конденсированных средах, необходимо образование около данного атома флуктуации кинетической энергии для преодаления потенциального барьера (рис. 3), согласно молекулярно-потенциальной теорией [12] около данного атома необходимо появление флуктуации потенциальной энергии, которая уменьшает энергию химической связи, что соответствует уменьшению высоты потенциального барьера (рис. 1), который должен преодолеть атом (молекула) [10 – 12]. Учитывая, что в конденсированных средах электроны, участвующие в создании химической связи, могут находиться в двух квантовых состояниях.

Находясь в одном они увеличивают энергию химической связи (связывающие состояния), в другом – уменьшают (антисвязывающие состояния) [14]. Уменьшение энергии химической связи происходит за счет появления около данного атома антисвязывающих квазичастиц (АКЧ) – свободных электронов и дырок. В соответствии с теорией молекулярных орбиталей химической связи, распространенной на твердые тела и жидкости [14], энергетический спектр электронов состоит из связывающих и антисвязывающих зон (рис. 4). В полупроводниках эти зоны разделены запрещенной зоной, в металлах они перекрыты. Нахождение электрона в связывающей зоне увеличивает, а его отсутствие (дырка) уменьшает химическую связь. Сила химической связи данного атома (молекулы) с соседними определяется разностью связывающих и антисвязывающих электронов, находящихся около него. Чем меньше эта разность тем слабее химическая связь, а при равенстве разности нулю химическая связь исчезает (сублимация, испарение, кипение) [10 – 12].

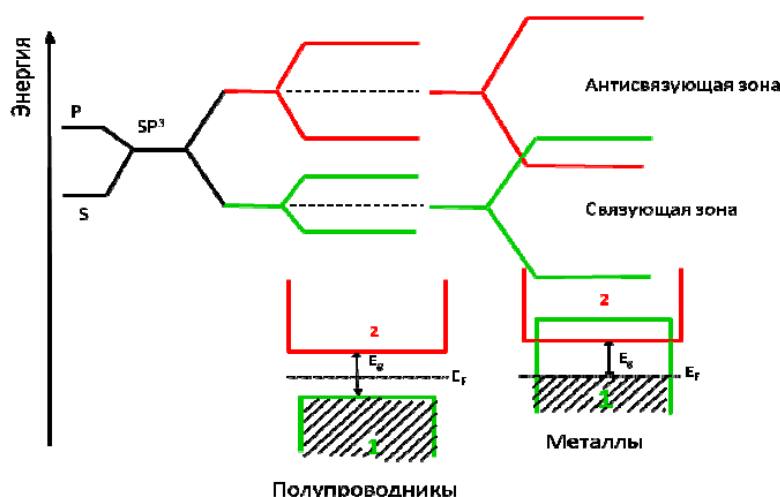


Рисунок 4. Возникновение гибридизированных орбиталей, их расщепление на связующие и антисвязующие орбитали и при сближении атомов возникновение из них, соответственно, связующей и антисвязующей зон. E_g – ширина запрещенной или псевдозапрещенной зоны.

Таким образом, перевод электрона из связующей зоны в антисвязующую зону (в металлах переходы осуществляются между уровнем Ферми и дном антисвязывающей зоны – это энергетическое расстояние называется псевдозапрещенной зоной) (рис. 4) означает уменьшение химической связи данного вещества (т.е. если это твердое тело, оно должно стать более мягким). Перевод электронов можно осуществить разными способами (рис. 5). В любом случае передвижение атома будет облегчено. При своем хаотическом движении электрон и дырка могут оказаться около определенного атома с вероятностью n / N_a (n – концентрация АКЧ, а N_a – концентрация атомов вещества) в разном β количестве (флуктуация потенциальной энергии) с вероятностью $(n / N_a)^\beta$ и по-разному ослабить химическую связь. Чем больше будет концентрация АКЧ при данной температуре, тем больше вероятность передвижения атомов и тем интенсивнее будет протекать наблюдаемый процесс, а при достижении критической концентрации АКЧ $n_k = N_a \sqrt{m^* / M_a}$ (m^* – эффективная масса квазисвободного электрона, M_a – масса атома (молекулы) вещества) начинается процесс плавления, независимо от того каким способом созданы АКЧ [10 – 12].

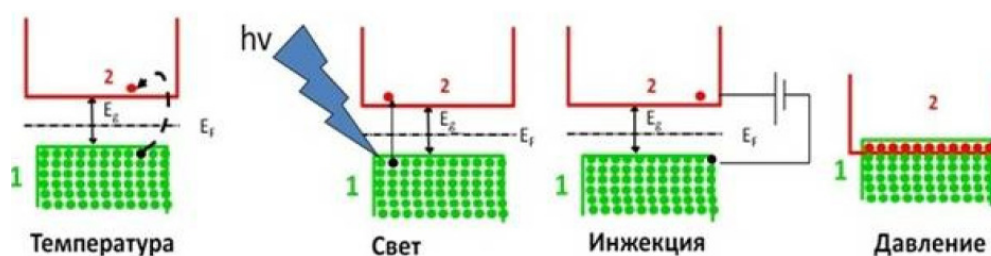


Рисунок 5. Если светом, давлением, инжекцией, температурой переводить электроны из связующей в антисвязующую зону, то химические связи в веществе ослабнут.

Молекулярно-потенциальная теория дала возможность объяснить все явления наблюдаемые в эффектах изменения твердости под влиянием: света (фотомеханический эффект – ФМЭ), электрического тока или поля (электромеханический эффект – ЭМЭ), температуры (термомеханический эффект – ТМЭ), магнитного поля (магнитомеханический эффект – ММЭ) [10, 12], т.е. их зависимости от интенсивности и спектрального состава света, температуры, типа и концентрации примесей и т.д.

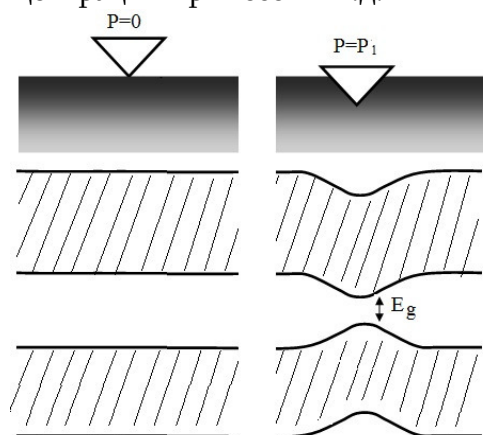


Рисунок 6. Схематическое изображение локального уменьшения энергетического расстояния между связывающей и антисвязывающей зонами под влиянием давления индентора.

При контакте наноиндентора с поверхностью исследуемого образца возникают давления достаточно высоких значений, которые меняют энергетический спектр электронов участвовавших в создании химических связей, что выражается в изменении энергетического взаиморасположения энергетических зон [15 – 17]. В разных кристаллографических направлениях зоны сдвигаются по-разному, но в каком-то направлении связывающая и антисвязывающая зоны всегда приближаются друг к другу и концентрация АКЧ при неизменной температуре возрастает. В области контакта индентора с образцом происходит локальное уменьшение расстояния между зонами [15] и увеличение концентрация АКЧ (рис. 6), что вначале облегчает передвижение атомов (молекул), т.е. образование точечных дефектов, а при достижении критической концентрации АКЧ происходит локальное плавление, что ведет к скачкообразному увеличению глубины внедрения индентора, под действием неизменной нагрузки. Это, естественно, увеличивает контактную площадь, в результате уменьшаются давление, концентрация АКЧ и процесс плавления прекращается. Поэтому для дальнейшего увеличения глубины внедрения индентора необходим рост

нагрузки (рис. 1). При дальнейшем росте нагрузки может осуществиться выше описанная ситуация и произойти новое скачкообразное увеличение глубины внедрения индентора (рис. 1) и т.д.

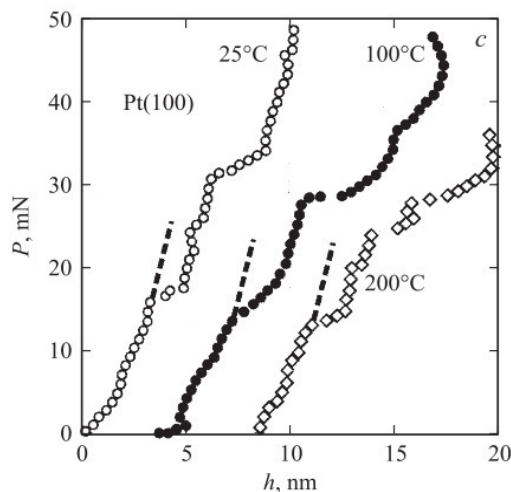


Рисунок 7. Температурная зависимость диаграммы $P-h$ (P – нагрузка на индентор, а h – глубина его проникновения) для платины [1].

Ясно, что величины нагрузки, при которых осуществляются скачкообразные увеличения глубины внедрения индентора, будут зависеть от природы и обработки материала, геометрии наконечника индентора, скорости нагружения и температуры проведения опыта, которые будут влиять на процесс образования АКЧ. С повышением температуры в достижении критической концентрации АКЧ внесут свой вклад и термические переходы электронов. Поэтому скачкообразное увеличение глубины внедрения индентора будет происходить при меньших нагрузках (рис. 7), что и наблюдается на эксперименте [9]. При увеличении скорости нагружения не успевает установиться равновесная критическая концентрация АКЧ, для достижения которой уже требуется увеличение нагрузки, что и наблюдается на опыте [1]. В пользу механизма скачкообразного увеличения глубины внедрения индентора под действием неизменной нагрузки за счет локального плавления говорят экспериментальные данные о триксотропном эффекте – появление в веществе на границе внедрения индентора бугорков аморфного вещества, по своей структуре очень похожего на застывшее после плавления вещество [7, 18, 19].

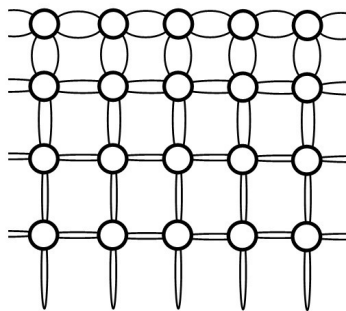


Рисунок 8. Схематическое изображение распределения избыточной плотности отрицательного заряда на химических связях атомов, расположенных вглубь поверхности.

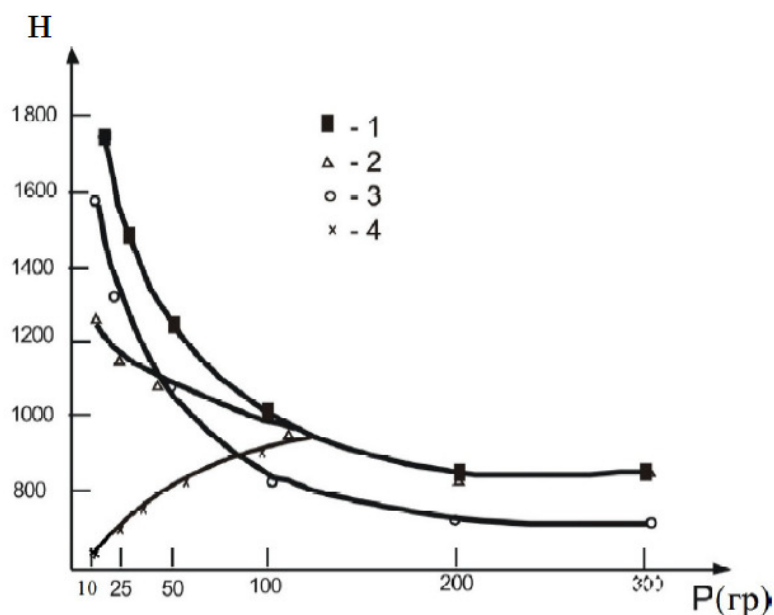


Рисунок 9. Зависимость твердости Si от величины нагрузки приложенной к индентору, рост нагрузки означает увеличение глубины погружения индентора: 1 – в темноте; 2 – при освещении лазером ($h\nu \geq E_g$), когда концентрация АКЧ создается только в поверхностном слое; 3 – при освещении белым светом проходящим через фильтр Si ($h\nu < E_g$), когда АКЧ создаются во всем объеме; 4 – при освещении лазером высокой интенсивности, т.е. при большой концентрации АКЧ, значение твердости на поверхности меньше, чем в объеме.

Для объяснения зависимости твердости от глубины индентирования рассмотрим как меняется сила химических связей в направлении от поверхности в объем. Крайние атомы на поверхности имеют ненасыщенные химические связи – лишние электроны, которые замыкаются на соседние боковые атомы, происходит явление типа димеризации [20]. Эта излишняя плотность отрицательного заряда перетекает на химические связи атомов расположенных вглубь от поверхности (рис. 8), уменьшаясь с глубиной тем быстрее, чем меньше диэлектрическая постоянная вещества [21]. Таким образом, увеличение к поверхности плотности отрицательного заряда увеличивает силу химических связей и, следовательно, твердость (рис. 2), что и наблюдается на эксперименте [9]. В доказательство этого механизма, что если на поверхности каким-либо способом увеличить концентрацию АКЧ и тем самым уменьшить силу химических связей, так что на поверхности образца концентрация АКЧ была бы максимальной и она спадала-бы вглубь образца, то твердость на поверхности должна быть меньше, чем вглубине. Нами был проведен такой эксперимент [22], результаты которого приведены на рис. 9. Поверхность исследуемого образца в процессе индентирования освещалась в одном случае сильнопоглощаемым монохроматическим светом а в другом – белым светом, проникающим на значительную глубину. Как видно из рисунка, в первом случае твердость на поверхности, где концентрация АКЧ максимальна, меньше чем на глубине, где АКЧ не генерируются светом. Зависимость увеличения твердости вглубь от поверхности совпадает с уменьшением концентрации АКЧ, генерируемых светом. Во втором случае свет, проникая на всю исследуемую глубину

образца, достаточно однородно генерирует АКЧ и уменьшение твердости происходит одинаково на всю исследуемую глубину образца. Эти данные, по нашему мнению, однозначно доказывают правоту предложенного механизма.

Ссылки

1. Ю. И. Головин. *ФТТ*, 2008, 50, 12, 2113.
2. Ю. И. Головин, С. Н. Дуб. *Докл. РАН*, 2003, 393, 108.
3. D. E. Kramer, K. B. Yoder, W. W. Gerberich. *Phil. Mag. A*, 2001, 81, 2033.
4. K. J. van Vliet, T. Thu, S. Yip, S. Surech. *Phys. Rev. B*, 2003, 67, 104105.
5. J. K. Masson, A. C. Lund, C. A. Schuh. *Phys. Rev. B*, 2006, 73, 054102.
6. В. Л. Инденбом. *Письма в ЖЭТФ*, 1970, 12, 526.
7. V. N. Rozhanskii, M. P. Nazarova, I. Z. Svetlov, L. K. Kalashnikova. *Phys. Status Solidi*, 1970, 41, 579.
8. Ю. И. Головин, А. И. Тюрин. *Письма в ЖЭТФ*, 1994, 60, 722.
9. Yu. I. Golovin, A. I. Tyurin, B. Ya. Farber. *J. Mater. Sci.*, 2002, 37, 895.
10. А. Герасимов. *Основы низкотемпературной технологии создания полупроводниковых приборов*, 2005, Тбилиси: Изд. ТГУ.
11. А. В. Gerasimov. *Proc. 4th Int. Conf. – Mater. Sci. Forum*, 1990, 65-66, 47.
12. А. Б. Герасимов. Основы молекулярно-потенциальной теории. См.: *настоящий сборник*, 2012, Тбилиси: Некери, 160-169.
13. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. 1945, Москва – Ленинград.
14. У. Харрисон. *Электронная структура и свойства твердых тел*, т. 1, 1983, Москва: Мир.
15. А. Л. Поляков. *ФТТ*, 1967, 1, 1164.
16. Л. Поляков. *Акустич. журн.*, 1972, 18, 1.
17. Э. Г. Меликян, Ф. В. Арутюнян, М. Г. Акопян. *ФТП*, 1973, 7, 855.
18. Ю. И. Головин, А. И. Тюрин. *ФТТ*, 1995, 37, 5, 1562.
19. O. R. Fuente, J. A. Zimmerman, M. A. Gonzalez-Figuera, J. C. Hamilnon, W. W. Pai, J. M. Rojo. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88, 036101.
20. Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников*, 1990, Москва: Мир.
21. А. Милнс. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках*, 1977, Москва: Мир.
22. А. Б. Герасимов, Г. Д. Чирадзе, Н. Г. Кутивадзе. *ФТП*, 2001, 35, 1, 70.

Квантовый компьютер, как физическая модель сознания и психических процессов

С. А. Дадунашвили

Грузинский Технический Университет
Тбилиси, Грузия

Рассмотрены эксперименты, подтверждающие реальность квантовой запутанности и, соответственно, нелокальной природы физической Реальности. Показана возможность применения новых квантовых эффектов для квантовых вычислений и создания квантового компьютера. Разработана модель сознания и психических процессов с использованием квантовой феноменологии.

1. Введение. Квантово-механическое описание физической реальности

Классическая физика основывается на принципах детерминизма и на трактовке результатов измерения с точки зрения “изолированного наблюдателя”.

Квантовая физика опирается на принципиально недетерминированный (статистический) характер квантовых явлений и неустранимый эффект влияния измерения на само состояние объекта.

Эйнштейн, критикуя основы квантовой механики, рассматривал следующую мысленную модель созданную для демонстрации противоречий принципа неопределённости Гейзенберга. При наличии двух частиц, имеющих общее происхождение, можно измерить состояние одной частицы и по нему предсказать состояние другой, над которой измерение еще не производилось. Это предположение было названо ЭПР-парадоксом, а подобную связь между рассматриваемыми частицами Эйнштейн называл «жутким дальнодействием». В дальнейшем оказалось, что ЭПР-парадокс вызван классическим пониманием сути “наблюдателя” в квантовой физике.

Подобные рассматриваемым в ЭПР-парадоксе, теоретически взаимозависимые частицы, Шредингер назвал “запутанными”. Следует отметить, что сам Шредингер считал частицы запутанными только пока они потенциально могли взаимодействовать друг с другом. При удалении их за пределы возможных взаимодействий запутанность исчезала. То есть значение термина у Шредингера отличается от современного.

В настоящее время квантовая запутанность понимается как квантово-механическое явление, при котором квантовые состояния двух или большего числа объектов оказываются взаимозависимыми. Такая взаимозависимость сохраняется, даже если эти объекты разнесены в пространстве за пределы любых известных взаимодействий, что находится в логическом противоречии с принципом локальности.

Например, можно получить пару фотонов, находящихся в запутанном состоянии, и тогда если при измерении спина первой частицы спиральность оказывается положительной, то спиральность второй всегда оказывается отрицательной, и наоборот.

“Запутанность” и “жуткие дальние действия” оставались теоретическими моделями почти 30 лет, пока ими не заинтересовался физик Джон Белл. Белл продолжил анализ ЭПР-парадокса и в результате сформулировал неравенства, которые позволяли идентифицировать две однозначно распознаваемые ситуации при статистических измерениях состояний запутанных частиц. Если состояния двух запутанных частиц определены в момент разделения, то должно выполняться одно неравенство Белла. Если состояния двух запутанных частиц неопределенны до измерения состояния одной из них, то должно выполняться другое неравенство [1].

Неравенства Белла предоставили теоретическую базу для возможных физических экспериментов. В классическом эксперименте Аспэ были подтверждены и вычислены неравенства Белла. В современных версиях эксперимента Аспэ источники частиц находятся на таком расстоянии, чтобы регистрация двух потоков запутанных фотонов происходила в заведомо не связанных известными взаимодействиями областях пространства-времени [2].

Результаты, полученные в опытах Аспэ, четко говорили в пользу отсутствия эйнштейновского локального реализма. “Жуткое дальнее действие” из мысленного эксперимента окончательно подтвердилось физической реальностью. Последний удар по локальности был нанесен теорией многосвязных состояний Гринбергера–Хорна–Цайлингера, заложившими базис квантовой телепортации [3]. Так продвигалась серия возрастающих по сложности проверок различных версий неравенств Белла с использованием запутанных квантовых состояний.

Кроме отмеченных экспериментов, были произведены временные измерения с недостижимой ранее точностью. В результате было установлено, что если некое скрытое взаимодействие и происходит, то скорость его распространения должна во много раз превышать скорость света в вакууме. При меньшей скорости временные задержки были бы замечены [4]. Отсюда следовало отсутствие такого взаимодействия.

В большинстве экспериментов с запутанными частицами используются фотоны. Это объясняется относительной простотой получения запутанных фотонов и их передачи в детекторы, а также бинарной природой измеряемого состояния (положительная или отрицательная спиральность). Однако явление квантовой запутанности проверялись и для других частиц и их состояний. Например, были получены и исследованы запутанные квантовые состояния электронов, то есть частиц с массой, в твердом сверхпроводнике из углеродных нанотрубок. Удалось создать состояние квантовой запутанности между отдельным атомом рубидия и конденсатом Бозе–Эйнштейна, разнесенными на большое расстояние и др.

В результате всех этих и других экспериментов было подтверждена реальность квантовой запутанности и, соответственно, нелокальная природа физической Реальности.

2. Квантовые эффекты и квантовый компьютер

В дальнейшем анализе терминологически будут различаться: а) само состояние объектов – запутанность и б) наблюдаемые эффекты в этом состоянии, например “жуткое дальнее действие”.

Рассмотрим часто приводимый квантовый эффект с современных позиций. Представим разнесенных в пространстве наблюдателей A и B , у которых имеется по экземпляру квантово-запутанных ящиков с “котами Шредингера”, находящимися в суперпозиции “жив – мертв”. Если в момент t_1 наблюдатель A открывает ящик, то его кот равновероятно оказывается либо живым, либо мертвым. Если живым, то в момент t_2 наблюдатель B открывает свой ящик и находит там мертвого кота. Проблема в том, что до исходного измерения нет возможности предсказать, у кого именно что окажется, а после измерения один кот жив, другой мертв, и назад ситуацию не повернуть. Эта модель базируется на законах квантовой физики и в первой очереди, на необратимости коллапса волновой функции.

Обход классических ограничений был найден Коротковым и Джорданом [5] за счет слабых квантовых измерений. Продолжая аналогию, оказалось, что можно не распаивать ящик, а лишь чуть-чуть приподнять его крышку и подсмотреть в щелку. Если состояние кота неудовлетворительно, то крышку можно сразу захлопнуть и попробовать еще раз. Другая группа исследователей объявила [6] об успешной экспериментальной проверке данной теории. “Реинкарнация” “кота Шредингера” стала возможной. Наблюдатель A теперь может приоткрывать и закрывать крышку ящика, пока не убедится, что у наблюдателя B кот окажется в нужном состоянии.

Открытие и успешное тестирование обратимых слабых квантовых измерений, появление возможности “обратного коллапса”, во многом перевернуло представления о базовых принципах квантовой физики. Теперь нельзя сказать, что измерения формируют реальность, ведь можно элиминировать эффекты замеров и начать все заново.

В области квантовой коммуникации возникла идея не просто передачи потоков запутанных частиц в разнесенные в пространстве приемники, но и хранения таких частиц неопределенно долгое время в приемниках в состоянии суперпозиции для последующего использования. Теоретической базой таких работ послужили такие расслоения Хопфа, которые могли быть топологическими решениями уравнений Максвелла. В переводе на обычный язык это означало, что математически могут существовать ситуации, при которых пучок фотонов или отдельный фотон будет бесконечно циркулировать по замкнутой траектории, выписывая тор в пространстве. До недавнего времени это оставалось просто еще одной математической абстракцией. После того как исследователи занялись анализом получаемых расслоений и их возможной физической реализацией были найдены стабильные решения и технические способы, позволяющие реализовать такие решения. Оказалось, что пучок света действительно можно свернуть в замкнутый тороидальный узел и “положить на место”, и такое состояние останется стабильным и самоподдерживающимся.

Еще один квантовый эффект, это квантовая телепортация. Она основывается на запутанных квантовых состояниях и используется в таких интенсивно исследуемых областях, как квантовые вычисления и квантовая криптография. Алгоритм телепортации реализует точный перенос состояния одного кубита (квантового бита) на другой. В простейшей схеме используются 3 кубита: телепортируемый кубит и запутанная пара, один кубит которой находится на другой стороне. Отметим, что в результате работы алгоритма первоначальное состояние источника разрушится, это пример действия общего принципа невозможности

клонирования – невозможно создать точную копию квантового состояния, не разрушив оригинал. Не получится скопировать *произвольное* состояние, и телепортация – замена этой операции. Телепортация позволяет передавать квантовое состояние системы с помощью обычных классических каналов связи. Таким образом, можно, в частности, получить связанное состояние системы, состоящей из подсистем, удаленных на большое расстояние.

Что касается квантовых вычислений, то в настоящее время квантовый компьютер уже не является гипотетическим устройством, построение которого связано со многими вопросами квантовой теории и с решением проблемы декогеренции. Небольшие квантовые компьютеры проводящие вычисления по квантовому алгоритму уже создаются в лабораториях.

Квантовый компьютер (КК) – вычислительное устройство, работающее на основе закономерностей квантовой физики. Квантовый компьютер принципиально отличается от классических компьютеров, работающих на основе классических закономерностей. Сама возможность построения квантового компьютера связана с серьезным развитием квантовой теории в области исследования многих частиц и соответствующих сложных экспериментов. Ограниченные квантовые компьютеры построены на уже существующей элементной базе и могут применяться для повышения эффективности вычислений.

Необходимость в квантовом компьютере возникает тогда, когда актуальной стала задача исследования методами физики сложных многоэлементных, например биологических, систем. Пространство квантовых состояний таких систем растет как экспонента от числа n составляющих их реальных элементов, что делает невозможным моделирование их поведения на классических компьютерах уже для $n = 10$.

Квантовый компьютер использует для вычисления не обычные (классические) алгоритмы, а процессы квантовой природы, так называемые квантовые алгоритмы, использующие эффекты квантовой физики, такие как квантовый параллелизм и квантовая запутанность. Если классический процессор в каждый момент может находиться ровно в одном из состояний, то квантовый процессор в каждый момент находится одновременно во всех этих базисных состояниях, при этом в каждом состоянии – со своей комплексной амплитудой. Это квантовое состояние называется “квантовой суперпозицией” данных классических состояний. Квантовое состояние может изменяться во времени двумя принципиально различными путями:

1. В результате унитарной квантовой операции (квантовый вентиль);
2. В результате измерения (наблюдение).

Если классические состояния есть пространственные положения группы электронов в квантовых точках, управляемых внешним полем, то унитарная операция есть решение уравнения Шредингера для этого потенциала.

Измерение есть случайная величина, принимающая значения с определенными вероятностями. В этом состоит квантово-механическое правило Борна. Измерение есть единственная возможность получения информации о квантовом состоянии, однако оно необратимо. При измерении происходит так называемый коллапс волновой функции, физическая природа которого до конца не ясна.

Квантовое вычисление есть контролируемая классическим управляющим компьютером последовательность унитарных операций простого вида. В конце вычисления состояние квантового процессора измеряется, что и дает искомый результат вычисления.

Содержание понятия “квантовый параллелизм” в квантовых вычислениях состоит в том, что квантовая система из L двухуровневых квантовых элементов (кубитов) имеет 2^L линейно независимых состояний, а значит, вследствие принципа квантовой суперпозиции, пространством состояний такого квантового регистра является 2^L -мерное гильбертово пространство. Операция в квантовых вычислениях соответствует повороту вектора состояния регистра в этом пространстве. Таким образом, квантовое вычислительное устройство размером L кубит фактически задействует одновременно 2^L классических состояний. Физическими системами, реализующими кубиты, могут быть любые объекты, имеющие два квантовых состояния: поляризационные состояния фотонов, электронные состояния изолированных атомов или ионов, спиновые состояния ядер атомов, и т. д.

3. Человеческий ум и феномен сознания

Основываясь на выше изложенном, будем постулировать, что Реальность – это Единый и Единственный для всего существования источник.

Единость источника определяет его *нелокальность*. В целостности существования природы нелокальность источника не разрушается. В природе все коррелированно Единым являющимся Законом ее существования.

Единственность источника определяет его *всезнание*. Всезнание не зависимо от рождения и смерти ни одной из форм природы и есть вечное существование всех форм природы в себе. В формах природы всезнание проявляется как чистое (прямое) осознание которое служат основанием *осознаванию*, наиболее ярко проявляющемся в человеке. *Осознание*, как *способность познавать* представляет суть человека. Познавая, человек выводит себя из нелокальности Природы и попадает в двойственность познаваемого и познающего. В следствие этого, всезнание и осознание разделяются.

Осознавание случается в уме. Ум это инструмент где происходит познание. Осознание не появляется в процессе познания и не исчезает вместе с ним, а служит основанием всякого знания. Функция осознания проявляется в уме, благодаря осознанию в уме формируется мысль, которая превращает познаваемое в знание. Все познанное человеком становится содержимым ума. Человек не свободен от ума, его содержимого, человек есть только в уме, больше его нет нигде.

В Реальности, в одновременности существования всего везде и во всем, ума нет и нет *иллюзии*. Природа – это тотальная бессознательность, ибо есть лишь чистейшее исполнение Реальности. Процесс познания в человеке может быть направлен как на природу, так и на самого себя (см. рис. 1). Если познание человека направленно на природу, то в его уме мысль превращает познаваемое в знание, которое хранится в памяти. Если познание направленно на самого себя, то ум есть самоосознание. Человек, есть функция и результат *познания*. В зависимости от типа познания, возможно появление двух типов человека: первый (Н1) появляется в результате самоосознания, второй (Н2) – в сознании ума.

Если человек связывает себя с мыслью, осознание остается для него не доступным, поскольку он целиком поглощается мыслью, и соответственно знанием. Человек становится умом, который предстает лишь условностью, отражением реальности, ее образом, представлением, потому что мысли не реальны. Отражение Реальности в уме, в сознании, это *иллюзия* и самой этой Реальностью не является.

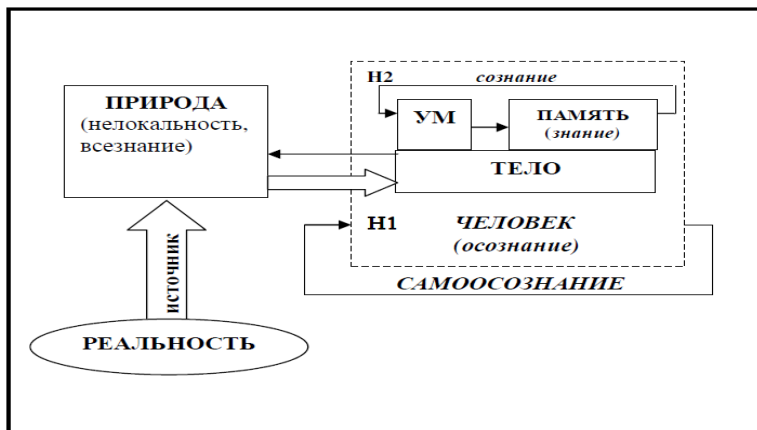


Рисунок 1. Блок-схема двойственности познаваемого и познающего.

Поскольку ум – это ситуация, событие, факт, который случается в конкретном месте и времени, человек (Н2) вынужден быть в каждый момент в определенном месте. То есть, все, что познает человек, он познает в *пространственно-временном континууме ума*. Поэтому все воспринимаемое человеком находится в уме, больше этого нет нигде. Вне пространства и времени ума нет.

Ни одна природная система, объект или процесс в результате их познания не разделяются в части своей в пределах познаваемого в них. Разделяется лишь познающий наблюдатель, поскольку познание есть атрибут его ума. Наблюдателем в нем же нарушается целостность осознания, которым пронизано все существование природы. Наблюдателем целостность природы разделяется (декогерируется) на видимые им части, объекты и элементы, в результате чего прерывается их связанность с целостностью, как единственная истинная их связанность всего существования и это разрушение случается только в уме!

В раздвоенности, ум может принимать различные позиции по отношению к познаваемому. Из-за разрушения целостности Реальности в уме, человек не поспевает за одновременностью, точнее одномоментностью непрерывности существования всего везде и во всем. Не поспевает по причине восприятия Реальности отдельной от себя, поглощенности знанием о ней суть которого в прошлом, то есть в локальной бессознательности в настоящем к себе. В последовательности “моментов” сознания в уме нет непрерывного цельного человека как “познающего наблюдателя”.

4. Информация и иллюзорная реальность

Любое запоминание происходящего, фиксация его в памяти, тут же декогерирует реальность. Декогеренция предполагает возникновение смеси познаваемого в уме, и наличие способности ума в ней существовать. Это происходит в отдельные моменты, делая

соответствующее явление мертвым прошлым, то есть информацией. Память реальность разрывает, превращая ее в смесь в уме, таким образом наблюдатель создает искусственную нелокальность – псевдонелокальность. *Сознание* – это феномен псевдонелокальности.

Что находится за пределами ума, человека? В природе, все подчинено Закону единства существования всего, что в ней есть от момента к моменту, где нет места для ума, для суперпозиционной запутанности, то есть искусственно созданной нелокальности. В природе, в непрерывности и неразрывности существования форм, информацию о них человеку не получить. Все что человек получает, он получает, как смесь, как информацию в открытой, в разорванной системе. Информация есть только для человека, ибо с ним появляется в интересах объяснения, описания, моделирования природы, и с ним же исчезает.

Пустой ум отражая Реальность не осмысливает ее, а переживает все тотально бессознательно то есть так, что это нельзя назвать информацией, поскольку этим нельзя воспользоваться. Для *созерцания* не существует памяти, как например, не существует ее в зеркале. Это просто мгновенная, без запоминания, когерентная фиксация в моменте существования всего, что происходит. Все, что есть от момента к моменту, в нелокальности не информационно.

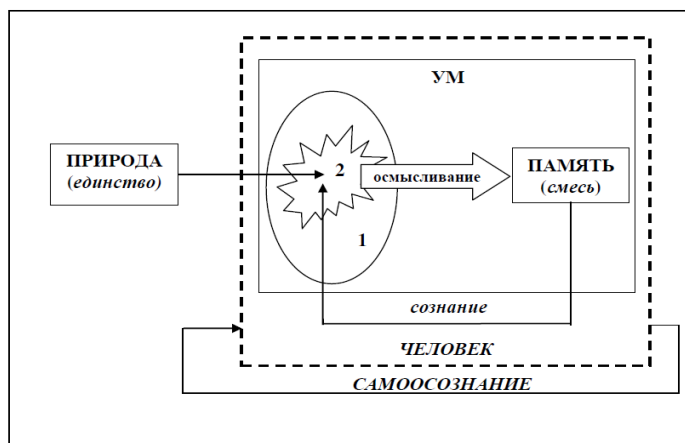


Рисунок 2. Блок-схема двойственности ума.

Мысль, которая превращает познаваемое в знание – не универсальна и ни в чем не содержится, разве, что сама содержит все, что для человека есть, как реальность, т.е. воспринимается им. Для человека, но не реально, потому что мысль это всего лишь отражение реальности. Ум похож на зеркало (1, см. рис. 2), в котором все просто отражается. Мысль (2) отражает все в том виде, как ей это удастся, т.е. уникально, в зависимости от позиции ума, в котором происходит это отражение. Мысль человека, все осмысливает, а ум сохраняет результаты в памяти.

Отражение является информационным взаимодействием, если оно оставляет о себе память в другом объекте. Физический универсальный носитель информации здесь есть – это нейронное поле естественного или искусственного мозга, но сама информация не физична, потому что информация – это просто условность, код, договоренность, виртуальность, которая позволяет как-то манипулировать с объектами природы. Но всего лишь с объектами. И это оправдано, поскольку в отношениях с объектами, нужны о них знания.

Сам человек-смесь есть нечто мертвое, дискретное, информация, как содержимое ума, то есть прошлое / будущее, что и есть основа для его творчества. Это рекогерированная в пределах ума смесь, то есть искусственно созданная человеком реальность. Рекогерированная смесь это мертворожденное, не Реальность, не живое. Это псевдоцелостность, поскольку в ее основе лежит ум. В сущности, это и есть локальная бессознательность для себя ума относительно себя же ума.

И в классическом, и в квантовом случае, человек смотрит, наблюдает, осознает, творит не себя, а внешнее для себя, то есть, оставаясь выведенным из системы. В обоих случаях ничего не меняется, в сущности, система остается разорванной из-за человека, тем, что он просто подумал. Подумал, и появилась смесь, целостность Реальности тут же рухнула, ибо всегда, познавая, человек выводит себя из целостности, будь то измеренное или придуманное.

Все, что не наблюдаемо, не локализуемо, информацией не является. У информации нет свойства нелокальности. Информация, как смесь, как познание появляется и исчезает, притом, что сам ее источник (Реальность) от этого никуда не девается. Проявленные в Реальности части, то есть формы феноменальной природы, потому и существуют, что они не разделены с целостностью и отдельно от себя ничего не ощущают. Все, что “видится” ими, переживается как состояния самой формы. Все, что в природе не соответствует реальности, эволюция уничтожает, в точности, как и уничтожается всякая погибшая форма, будучи отключенной от Единого для всего существования источника.

В отличие от всего живого и неживого в природе, человек-смесь (H2) есть не в реальности, а в уме, в смеси, как сама эта смесь. Человек видит все отдельно от себя, благодаря информации. Но где происходит разделение? В уме, и только в уме. Информация – это мертвая смесь, которая появилась вместе с человеком для нужд ума. Ум функционирует в прошлом, поэтому он использует информацию в интересах познания, в интересах сознания своего знания, т.е. информированности. В уме нелокальность мертвая, потому что мертворожденная человеком, умом, теорией являющейся содержимым ума, смеси, представляющей собой мертвое знание: свойства, характеристики, данные, другими словами, мертвую информацию.

В Природе нет никакого разделения. Вся Природа целостна и самодостаточна в себе, потому что ни для одной из ее форм, ничто из воспринимаемого ими, не является информацией, а лишь чистым переживанием, то есть проявлением самой Реальности. В реальных формах природы нелокальность живая, она “дышит”, согласно Закону Существования Природы.

5. Переход в нелокальное состояние Реальности

В человеческом существе есть потенциал, который остается неразвитым из-за ума. И этот потенциал скрыт локальной бессознательностью человека в отношении себя, как информационной системы представляющей для него единственную реальность. Осознанность же, с точки зрения человека, как информационной системы, подменена информированностью, чем она, в сущности, не является, как и осознание не является

информацией [7, 8]. Человек, то есть ум пытается подменить терминами суть, которая всегда одна: он – осознанность. Суть не в наименовании и не в понимании, а в осознанности себя осознающего, ибо все здесь от человека и как информация и как Реальность. Вопрос лишь в том, кто он? Информация, мертвое знание, или – живая Реальность. Информация – это человек-смесь, ее носитель. Если есть наблюдатель, то есть человек-смесь, нет человека-реальности, притом, что Реальность есть! Единственное, что есть в наличии у ума – это знания о реальности, то есть смесь. Человек-смесь без осознанности является слепцом. Поэтому он строит планы, как преобразовать мир или как задействовать ум, причем не свой. Человек, одержимый идеей любой ценой выжить, задействует ум, и ум работает.

В природе ум работает в силу естественной необходимости, а не под руководством человека, что в уме. Человек в уме, что вирус в системе природы. Без Реальности, ума не бывает, ибо Реальность есть причина его появления. Как ум может управлять Реальностью, как тень может управлять светом? Разве что той реальностью, что он сам и придумал.

Познавать, управлять псевдонелокальностью можно, но такими методами познать Реальность нельзя. Для этого нужно исчезнуть в качестве познающего, на что, собственно говоря и показывает квантовая физика. Человек же исчезать не хочет, познает и *управляет*.

Суть в том, что нет никакой Реальности отличной от Реальности. Нет для человека Реальности, если человек – не Реальность. Человек же, то есть ум, в силу своей иллюзорной сущности принимает Реальность, как нечто отдельное от себя. В этом суть двойственности, суть разделённости ума. Но Реальность – это не *иллюзия* человека. Она ее отсутствие.

Именно будучи отделенным от Реальности, будучи лишь в прошлом, в представлениях и проектах, ум, благодаря *иллюзии*, пытается создавать свою собственную реальность, не осознавая, что этого делать не придется, когда, сам ум, как придуманная реальность исчезнет. Останется только то, что есть как реальная Реальность,

Просветление – понятие, означающее внезапно охватившее человека состояние ясности сознания, осознанности, полное понимание ситуации и выхода из состояния субъектно-объектной дихотомии. Это скачкообразное изменение состояния, знаменующее собой переход к отличному от дуальных форм восприятия и мышления, состоянию единения. Когда исчезнет ощущение выделенной и индивидуально фиксированной сущности, когда исчезнет “я”, только тогда наступает просветление. Полное просветление – это состояние реализации (от *realization* – осознание), в которой уничтожены самые тонкие следы неведения относительно природы Реальности. Это высшая точка самореализации человека.

Реальная Реальность для человека не появится, пока есть ум, то есть человек, который, как ему кажется, может погружаться в реальность. Нереальность не может погружаться в Реальность. Погрузиться в Реальность нереальности можно либо в иллюзии, но это не будет истинным погружением, либо через растворение в Реальности, то есть через исчезновение иллюзорного ума, и это на самом деле единственный путь познать Реальность.

Растворяется не индивидуальность, а человек-смесь, а индивидуальность, человек-реальность как раз возрождается в качестве *свидетеля*. Вот в качестве человека-смеси в запутанности своей во всем, индивидуальность действительно теряется, потому что она становишься как все, то есть адептом общества. Переход в нелокальное состояние Реальности

– просветление, это и есть полное исчезновение себя-смеси без своего нового возникновения. Реальность (истина), это не тело, не ум, поэтому некому и нечем управлять.

Все, что касается форм в природе, то они работают в соответствии с живыми программами, которые не теряют связь с Единой их сутью, с первоисточком, то есть с Реальностью. Потеря этой связи, в конце концов, разрушает каждую рожденную форму, поскольку все рожденное обязательно умирает.

Человек, то есть *обусловленный* ум, отражает все далеко не объективно. Когда ум чист, то есть, когда в нем нет человека, нет ничего, что держало бы его в обусловленности, поскольку человека в уме нет, он исчез, метафорически растворился, остается только биоробот, природный КК, со своими присущими ему функциями, которые в чистоте ума, становятся естественными, то есть используемые по необходимости реальной жизни формы. Биоробот, выполнит свои утилитарные функции, пока тело живо, в интересах не человека-смеси, что был в уме (рекогерируя и декогерируя смесь), а в Реальности (нелокально, ибо система замкнута, нет человека нигде, кроме как в Реальности), можно сказать *тотально бессознательно* и по необходимости самой природы. Только в свободе от человека, ум сможет истинно реализоваться.

Когда человек фиксируется на познанном, то есть за конкретном знании, что случается в уме, как мысль, как память, он упускает себя осознание. Человек упускает себя, как всезнание, которое стоит за всем, чтобы он не познавал, которое было, есть и будет всегда. Оно было еще до того, как человек родился и будет после его ухода, ибо не зависимо от рождения и смерти. Чтобы удерживать всезнание, *обусловленность* с мыслью должна исчезнуть, мысль должна перестать быть хозяином человека. Но, что человек может предпринять по отношению к хозяину, если он полностью в его власти, если он без него ничто, пустое место.

С мыслями нельзя бороться, их нужно безмолвно созерцать. То есть, нужно перестать думать мысль. По мере углубления созерцания, мысли, то есть смесь будет исчезать, в точности, как исчезает нелокальность целостности существования природы в процессе её познания. Такое, себя познание, есть путь к всезнанию. В исчезновении мыслей, рекогерируется *целостность человека*, в результате чего вместо мыслей, вызывающих переживания лишь в теле, возникает переживание не тела, не ума, а осознания, всезнания. Хотя и действие или переживание, порожденное мыслью реально, поскольку включает *тело* и его сенсорику, сама же мысль не реальна. Мысли сделаны из того же материала, что и сновидения. Мысли – это грезы наяву.

А человек, хоть и живет в сознании в иллюзии, прервав в уме связь с Реальностью, тем не менее, пока тело живо, реально, как *зерно*, он остается в Реальности, хотя и локально бессознательно для себя. Измененное состояние сознания возможно именно потому, что в целостности существования нелокальность не разрушается, все коррелировано Единым для всего Законом, чтобы для этого не предпринимал человек, то есть ум. Но с умом придется все-таки растождествляться, в ином случае зерно осознанности в человеке просто сгниет. Процедура растождествления заключается в обращении человека к себе, к собственной локальной бессознательности.

Из-за бессознательности человек живет в тотальной иллюзии, он не ведает что он творит. Путь ведания – обращение к себе. Самоосознание – это предъявление себя себе же *в осознанности*. Но кого себя? Не тела, не эмоций, не действий и поступков, а мысли, там человек, в помыслах своих. Ибо, что думает человек, то он и есть. Все, следует за мыслями, мысли горят: действия, переживания, эмоции – это всего лишь дым от них. Мысли горят в Огне Сознания (декогеренция–рекогеренция). Ум просто печка, где все это происходит.

Мысли – источник всему, что с человеком случается. Но именно это человеком и не осознается. Человек может об этом знать, то есть быть информированным, но это не значит, что это будет им теперь осознаваться. Когда человеком владеет та или иная мысль, да еще при сопровождении ее большим количеством эмоций, отследить ее нет никакой возможности. Хотя именно она и есть причина всему.

Человек совершенно не научен обращать внимание на себя, то есть на то, что происходит в его же уме, какие там мысли. То есть, именно к этому человек и остается локально бессознательным. Поэтому человек легко вовлекается во все, что может быть рождено его фантазией. А ум, кроме как фантазировать ничего больше не умеет. Фантазировать – это его работа. Не важно, что служит толчком к фантазированию, то есть к мышлению, размышлению. Это может быть какой-то факт или ситуация. Важно, что у человека, в связи с этим, возникают на этот счет собственные фантазии, ассоциации, мнения, источник возникновения которых, он не осознает. А это значит, что он находится в полной зависимости от своих мыслей. Отсюда действия, эмоции, переживания, на которые они (мысли) его толкают.

6. Заключение

Путь к реальной жизни в Реальности, это просветление. Просветление совершенно не имеет ни к чему\кому отношение. Вся Природа просветлена, хотя и *тотально бессознательна*. Просветление — состояние полной осознанности (выход за пределы дуального ума), при котором происходит растворение Эго и исчезает ощущение себя исполнителем, то есть исчезает иллюзия волеизъявления, благодаря чему принимается (до этого заблокированная) *спонтанность умственной деятельности*, в результате этого происходит *разтождествление сознания* со своим телом и умом. Таким образом сознание освобождается от иллюзий и становится чистым *свидетельствованием*. Это приводит к состоянию *единения* со всем окружающим.

Человек, благодаря *способности* познавать (осознавать) попал в *собственную* бессознательность. Эти *тотальная и локальная бессознательности разные*. Природа в своей бессознательности просветлена, человек – нет. Почему? Потому что человек, рождением тела (ума) уже *вышел из природы*, получив полную свободу от какой бы то ни было запрограммированности, от запрограммированности природой всего сущего, состоящего из форм в виде физических и биологических роботов.

Все существа в природе уже есть кто-то или что-то. Человек рождается как никто, но эта данная человеческому существу свобода не имеет никакого предназначения, а, стало быть, она и не предназначена для того, чтобы содержать даже тело. Само же тело, кроме его

внутренних функций ни на что другое не запрограммировано, как запрограммировано, например, тело любого животного или растения в природе на конкретную в природе сущность с ее функциями выживания.

Человек может все, однако ему нужно им *стать*, что возможно только одним способом – ценой потери данной ему от рождения свободы. Свободы свободного ума. Человек теряет свободу, перебираясь в ум, в знания, в программы, и забывает об этом. Напрочь забывает и становится локально бессознательным.

Природа человека дает две альтернативы:

- быть естественным человеком (биороботом Н1) в Реальности, не в уме, но быть Ее зерном, потенциалом раскрытия человека в осознанности себя, или
- быть человеком-смесью, в уме, в запрограммированности себя на человека (биоробота Н2) с вполне определенными *навязанными человеку обществом* функциями ума и тела, направленными на их же выживание.

Задача человека, научиться это отличать, то есть научиться отличать, в чей он в тот или иной момент зависимости. Научиться отличать, чтобы ощутить, понять, осознать, что само это осознание, как свобода выбора в человеке есть способ подчинения той или иной зависимости в себе:

- либо запрограммированности себя, то есть созданной человеком и обществом в себе искусственной реальности,
- либо живой естественной природе, Реальности, что так же есть в себе, как запрограммированность себя Реальностью.

А это говорит о заложенном в человеке потенциале реализовываться в качестве самой этой свободы (Н0), как от собственной запрограммированности, так и от запрограммированности Реальностью.

Ссылки

1. J. S. Bell. On the Einstein–Podolsky–Rosen Paradox. *Physics*, 1964, 1.
2. ЭПР-парадокс. Опыты Фридмана–Клаузера и Аспэ. Копенгагенская интерпретация квантовой механики. *Финам.Ru*.
3. D. Greenberger, M. Horne, A. Zeilinger. Going beyond Bell’s theorem. *arXiv*: 071, 2007.
4. D. Salart et al. Testing the speed of “spooky action at a distance”. *Nature*, 2008, 454.
5. A. N. Korotkov, A. N. Jordan. Undoing a weak quantum measurement of a solid-state qubit. *Phys. Rev. Lett. B*, 2006, 97, 16.
6. N. Katz et al. Reversal of the weak measurement of a quantum state in a superconducting phase qubit. *Phys. Rev. Lett. B*, 2008, 101, 20.
7. S. Dadunashvili. Informational phenomena in embedded systems. *Proc. 21st Int. CODATA Conf.*, 2008, Kyiv, 218-225.
8. S. Dadunashvili. Perceptual control in ambient intelligence. *Abs. Int. Sci. Conf. Inform. Comp. Technol., Modelling, Control*, 2010, Tbilisi, 128-129.

О методе практической реализации определения единицы длины в свете реформы системы единиц SI

*А. Данелян¹, В. Данелян¹, М. Лашаури¹, С. Мкртычян¹, В. Сихарулидзе¹,
С. Шоташвили¹, Д. Гарибашвили², И. Ломидзе², Ю. Мачехин³*

¹ Национальное агентство Грузии по стандартам и метрологии
Институт метрологии
Тбилиси, Грузия
adanelyan@mail.ru

² Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
devigar@mail.ru, lomiltsu@gmail.com

³ Харьковский национальный университет радиоэлектроники
Харьков, Украина
yuri_m49@mail.ru

Предложен новый метод практической реализации определения единицы длины и измерений линейных размеров, основанный на время-частотных измерениях. Рассмотрена возможная схема, реализующая этот метод, с применением волоконно-оптических компонентов. Ожидаемая разрешающая способность линейных измерений – порядка 0.0005 нм. Предложенный метод и устройство могут найти применение в метрологии, технике физического эксперимента, в гравитационных антеннах и др. Предлагаемый метод отвечает идеологии реформируемой системы единиц измерения SI.

В последние десятилетия начался новый этап в области методов и техники измерений:

- a) открытия квантовых эффектов Джозефсона и Холла определили существенно новый подход к прецизионным электрическим измерениям;
- b) успехи в лазерной спектроскопии высокой разрешающей способности позволили создать уникальные методы глубокого лазерного охлаждения, а также новые уникальные стандарты частоты (в первую очередь высокостабильные стандарты оптических частот) и новые методы прецизионных измерений этих частот;
- c) создание сканирующих туннельных, атомно-силовых и других микроскопов и устройств позволило начать исследования в нанодиапазоне и переосмыслить многие физические явления, происходящие на нанорасстояниях.

Все это вызвало необходимость пересмотра определений единиц измерений, а также реформы системы единиц SI [1]. В новой системе будет всего одна основная единица – единица времени секунда. Остальные единицы будут переопределены через единицу времени (или через частоту) и несколько фундаментальных физических констант: скорость света в вакууме c , которая утверждена в 1983 году, как точная; постоянную Планка h ; элементарный электрический заряд e ; постоянную Больцмана k ; число Авогадро N_A и др.

Переопределение единиц измерений влечет за собой важную проблему – возможность практической реализации новых определений этих единиц, вместо воспроизведения этих единиц согласно каким-либо международным договорам (как это было сделано, например, для единицы длины). Согласно определению, единица длины – метр – есть расстояние, которое проходит свет в вакууме за время $1/c$ (где c – значение скорости света в вакууме). Практической реализации этого определения метра до настоящего времени нет. Основная возникающая при этом проблема связана с фиксацией начальной и конечной точек измеряемого (или воспроизводимого) пространственного интервала с требуемой точностью. Поэтому метр воспроизводится не по времени прохождения светом пространственного интервала, а методами лазерной интерферометрии перемещений (ЛИП), с применением стабилизированных по частоте лазеров. Наилучшая точность, достигнутая методами ЛИП, определяется разрешающей способностью порядка 0.02 нм. Для развития нанотехнологий, в особенности в электронной промышленности, уже востребованы более высокие точности. Ниже изложены наши предложения по возможности решения этой проблемы.

Нами предложен новый метод линейных измерений, а также практической реализации определения единицы длины и ее воспроизведения, основанный на время-частотных измерениях. На метод получен патент Грузии [2] и предложены некоторые схемы устройств, которые могут реализовать этот метод. Основным элементом этих устройств является полностью оптический мультивибратор – релаксационный генератор оптического меандра (ГОМ), построенный на замкнутом контуре регулируемой волоконно-оптической задержки, с прерыванием света светом. Схематически ГОМ описан в [3, 4]. Заявки на патенты на все эти устройства находятся в процессе рассмотрения. Ожидаемая разрешающая способность линейных измерений этими устройствами при измерениях в нанодиапазоне, по нашей оценке – порядка 0.0005 нм (при соблюдении соответствующих внешних условий).

Сущность предложенного метода поясним упрощенной структурной схемой устройства измерения линейных перемещений, приведенной на рис. 1. В данном устройстве опорным является стандарт частоты, а измерительный канал представляет собой ГОМ, построенный на контуре замкнутой регулируемой оптической задержки (ОЗ). Излучение непрерывного лазера LS вводится в контур ОЗ через вход a прерывателя света светом Br . Прерыватель Br пропускает излучение лазера, когда отсутствует излучение на его управляющем входе b , и не пропускает, если на вход b излучение поступает. Излучение лазера, прошедшее прерыватель, делится светоделителем SP на два луча. Один из них (отраженный луч), через усилитель оптической мощности OA , направляется на отражатель R (условно показанный в виде подвижной призмы). С выхода отражателя R луч лазера, пройдя дополнительную регулируемую ОЗ AD , поступает на вход b прерывателя Br . При непрерывном излучении лазера LS в такой системе должна формироваться непрерывная последовательность прямоугольных импульсов света с длительностью $T_i = L/c$ и паузой между соседними импульсами T_p , причем $T_p = L/c = T_i$, где $L = n_{cp}l$ – оптическая длина замкнутого контура ОЗ, l – геометрическая длина этого контура, а n_{cp} – средний показатель преломления среды контура, в которой распространяется свет. Таким образом, в описанной системе генерируется оптический меандр, временные характеристики которого определяются размерами контура ОЗ. Поскольку $T_i = T_p$, частота f повторения импульсов света меандра имеет вид

$$f = \frac{1}{T_i + T_p} = \frac{1}{2T_i} = \frac{c}{2L}. \quad (1)$$

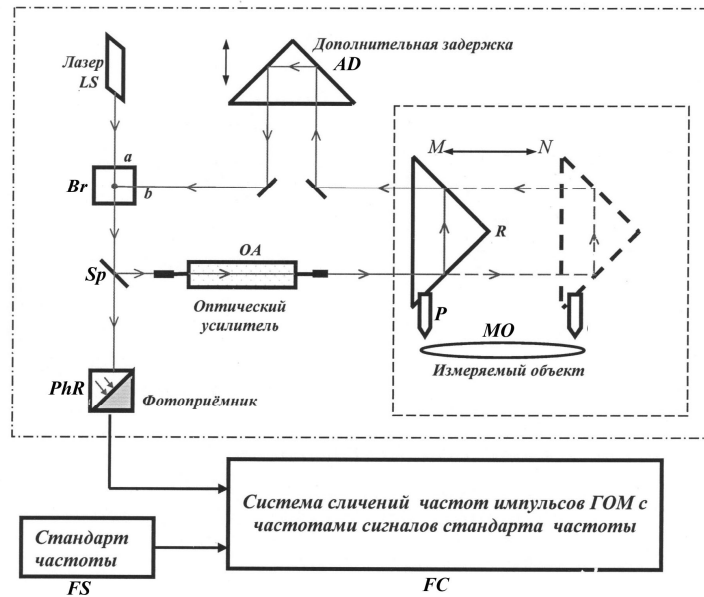


Рисунок 1. Схема, поясняющая предлагаемый метод.

На рис. 1 измеряемый объект обозначен *МО*. Отражатель *R* жестко связан с устройством наведения на измеряемый объект (УН), которое на рис. 1 обозначено через *P*. В качестве УН можно использовать, например, зонд сканирующего микроскопа, положения которого определяют начальную и конечную точки воспроизводимого (или измеряемого) пространственного интервала. При изменении положения отражателя *R*, измеряемая (или воспроизводимая) длина Δl может быть определена по изменению частоты импульсов, генерируемых в ГОМ. Используя выражение (1), легко показать, что искомое значение Δl расстояния между двумя положениями отражателя *R* (при наведении УН *P* на точки, ограничивающие измеряемый объект *МО*), определяется выражением:

$$\Delta l = \frac{c}{4n} (T_2 - T_1) = \frac{c}{4n} \left(\frac{1}{f_2} - \frac{1}{f_1} \right) = \frac{c(f_1 - f_2)}{4nf_1 f_2}, \quad (2)$$

где f_1 и f_2 – значения частот импульсов, генерируемых в ГОМ, соответствующие начальному и конечному положению отражателя *R*, T_1 и T_2 – периоды повторения этих импульсов, n – значение показателя преломления среды, в которой перемещается отражатель *R*. При этом, интервал времени Δt , в течение которого свет проходит между этими точками, равен $\Delta t = \Delta l / c$.

В предложенной схеме по изменениям частоты повторения импульсов, генерируемых в системе можно измерять изменение длины контура замкнутой ОЗ (или изменение интервала времени прохождения светом ее замкнутого контура). Таким образом, частота становится величиной, связывающей длину контура ОЗ и время задержки. Эту частоту можно сличать с частотами сигналов эталона частоты. Для этого второй луч, выходящий из светоделителя *SP*, направляется на фотоприёмник *PhR*, с выхода которого сигнал (уже в

электрической форме) поступает на систему сличения частот FC , на второй вход которой поступает сигнал эталона частоты FS . По измеренным с помощью FC изменениям частоты, используя выражение (2), можно определить значение воспроизводимого или измеряемого пространственного интервала.

В качестве системы сличения частот можно использовать фазо-частотный компаратор. Учитывая, что изменение частоты импульсов $\Delta f = f_2 - f_1$ определяется изменением длины контура ОЗ (т.е. измеряемым или задаваемым перемещением УН), а компаратор измеряет относительную разность частот $\Delta f / f_1$, Δl можно вычислить из выражения (2), которое перепишем в виде:

$$\Delta l = \frac{c}{4n} \left(\frac{1}{f_2} - \frac{1}{f_1} \right) = \frac{c(-\Delta f)}{4nf_1(f_1 + \Delta f)} = \frac{c}{4n} \cdot \frac{(-\Delta f / f_1)}{f_1 [1 - (-\Delta f / f_1)]}. \quad (3)$$

Если для определённости считать, что при наведении УН на конечную точку измеряемого объекта длина контура ОЗ увеличивается, то в этом случае частота $f_2 < f_1$ и значение Δf отрицательно, $\Delta f < 0$.

Процесс воспроизведения единицы длины (или измерения линейных размеров объекта) предложенным методом разделяется на два этапа. Первый этап – установка начальной точки, относительно которой должна быть выполнена процедура воспроизведения или измерения. Для этого отражатель R устанавливается в начальное положение, при котором УН P наведено на начальную точку воспроизводимого интервала (или измеряемого объекта MO). В этом положении, изменением длины вспомогательной ОЗ (перемещая отражатель AD дополнительной ОЗ) устанавливается требуемое значение частоты генерируемых импульсов f . Желательно установить значение частоты f , равное одному из принятых в области измерений времени и частоты значений стандартных частот – например 5 МГц или 10 МГц (для привязки к одной из стабильных реперных точек при сличении частот импульсов ГОМ с частотой сигналов эталона частоты). Для определенности, выберем значение частоты $f_1 = 5$ МГц. Это значение частоты может быть задано (синтезировано) от эталона частоты FS и подается на один из входов компаратора FC . На второй вход компаратора подаются импульсы, генерируемые в ГОМ. Перемещение отражателя AD при данной установке начальной частоты производится до совпадения частоты импульсов ГОМ с установленной частотой сигналов эталона частоты $f_1 = 5$ МГц. При принятом значении $c = 299792458$ м/с это означает, что, согласно (1), установлена оптическая длина замкнутого контура задержки ГОМ, равная $L_{\text{до}} = 29.9792458$ м (с погрешностью установки частоты f). Это положение отражателя R фиксируется, чем и заканчивается первый этап. Результатом является фиксация начального положения отражателя R , точнее – начальной точки для реализации единицы длины или измерения линейного размера объекта MO .

При воспроизведении единицы длины, на втором этапе производится перемещение отражателя R на заданное расстояние (например, $\Delta l = 1$ м). Для простоты предположим, что в пространстве, где перемещается отражатель R , свет распространяется в вакууме. Поэтому в расчётах можно использовать значение скорости света в вакууме, тем самым исключив погрешность, связанную с показателем преломления воздуха. Учтем также, что перемещение отражателя R на расстояние Δl вызовет изменение оптической длины контура ОЗ на $2\Delta l$.

Поэтому при перемещении отражателя R на расстояние $\Delta l = 1$ м оптическая длина замкнутого контура задержки ГОМ либо уменьшится до значения $L_{d1} = 27.9792458$ м (это соответствует новой частоте $f = 5357407.775445$ Гц), либо увеличится до значения $L_{d2} = 31.9792458$ м (это соответствует новой частоте $f = 4687298.754244$ Гц).

Аналогично тому, как частота f задавалась на первом этапе, при воспроизведении единицы длины частота f (или f) может быть задана (синтезирована) от внешнего эталона частоты. Перемещением отражателя R устанавливается новая частота генерируемых импульсов, которая на втором этапе должна быть равна f (или f). Перемещение отражателя R прекращается, когда частота генерируемых импульсов ГОМ совпадет с заданной частотой f (или f) сигналов эталона частоты (с максимально возможной разрешающей способностью компаратора FC). Новое положение отражателя R должно соответствовать перемещению на задаваемое расстояние ($\Delta l = 1$ м). На этом заканчивается второй этап, результатом которого является фиксация второго положения отражателя R , находящегося относительно начальной точки на расстоянии, равном размеру единицы длины (при ее воспроизведении). Т.е. решается задача фиксации заданных двух точек пространства, ограничивающих задаваемый пространственный интервал, через который распространяется свет (причем, в отличие от методов ЛИП, в статическом режиме). В случае измерения линейных размеров объекта, первый этап остается неизменным; на втором этапе процесса измерения отражатель R устанавливается на конечную точку объекта $МО$. В этом случае частота повторения импульсов света становится равной f . Из выражения (2), в котором вместо f следует принять значение f , можно определить длину измеряемого объекта $МО$ (точность измерения будет определяться точностью измерений частот f и f).

При исследованиях и анализе возможности практической реализации предложенных нами частотного метода и устройства требуется решение некоторых технических проблем, например, решение практической реализации схемы прерывателя света светом, который включен в контур замкнутой ОЗ. В [4] и некоторых других наших публикациях такой прерыватель предлагалось выполнить с использованием эффекта оптического поляризационного гашения, основанного на известных свойствах поляризованного когерентного монохроматического света [5]. Как известно, если совместить два световых потока с противоположными круговыми поляризациями, при равных интенсивностях совмещаемых потоков суммарный световой поток становится линейно поляризованным. Этот суммарный световой поток можно погасить, если по ходу его распространения установить линейный поляризатор, плоскость поляризации которого “скрещена” с плоскостью поляризации данного потока. Сказанное представлено на рис. 2. Для работы данной схемы необходимо, чтобы входные световые потоки J_1 и J_2 были линейно поляризованы. Для получения потоков с противоположной циркулярной поляризацией по ходу линейно поляризованных лучей $1'$ и $2'$ установлены круговые поляризаторы WP_1 и WP_2 (волновые фазовые пластинки, одна из которых $1/4$ -волновая, а вторая $3/4$ -волновая). Регулируемые аттенюаторы A_1 и A_2 установлены для выравнивания интенсивностей потоков, поступающих на сумматор M (например, полупрозрачное зеркало). В результате, на выходе сумматора M получаем линейно поляризованный свет. После сумматора M по ходу луча установлен “гасящий” линейный поляризатор LP_a (анализатор).

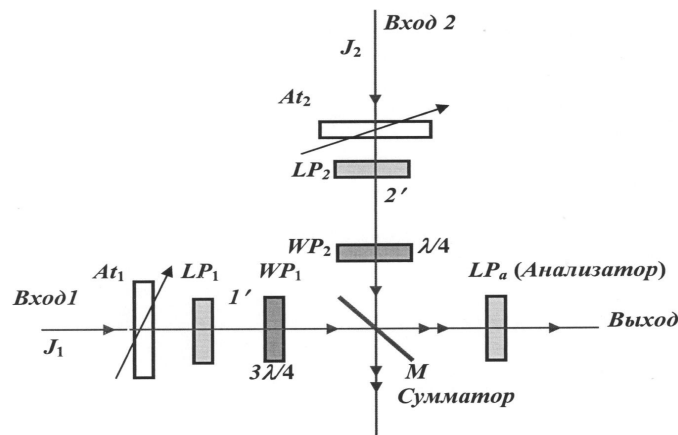


Рис. 2. Схема прерывания света светом

LP – линейные поляризаторы
WP – волновые фазовые пластинки (циркулярные поляризаторы)
At – регулируемые оптические аттенюаторы

Рисунок 2. Схема прерывания света светом.

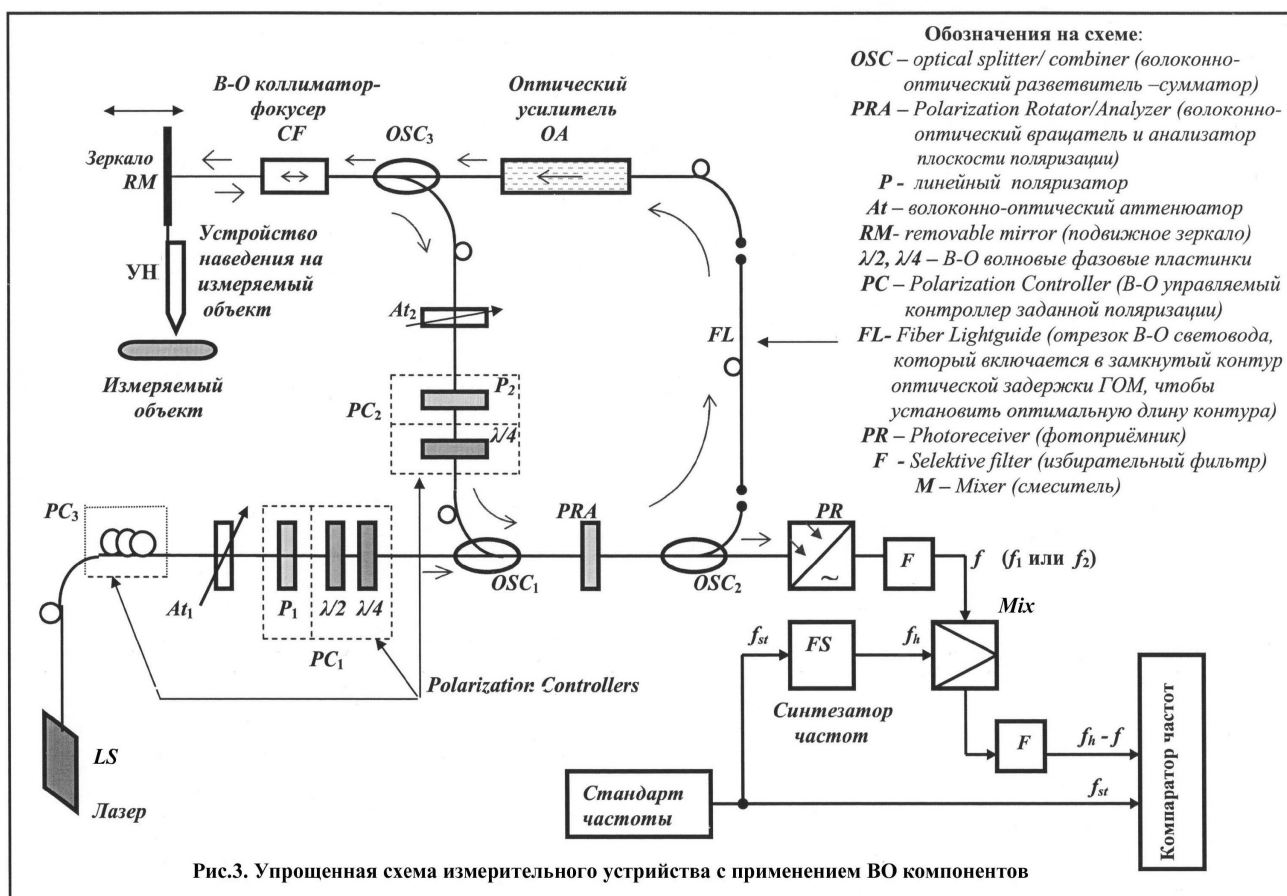


Рис.3. Упрощенная схема измерительного устройства с применением ВО компонентов

Рисунок 3. Упрощенная схема измерительного устройства с применением ВО компонентов.

С учетом такого решения схемы прерывателя света светом, на рис. 3 представлен вариант упрощенной структурной схемы устройства, реализующего описанный частотный метод, с возможным применением волоконно-оптических компонентов (в том числе и поляризационных), на основе которой можно создать более простое по конструкции устройство, с сохранением ожидаемых точностных и других характеристик.

Одной из проблем, связанной с практической реализацией описанного частотного метода измерения линейных размеров, является требуемая регулировка длины контура ОЗ при приведении частоты f импульсов света ГОМ, соответствующей начальной точке измеряемого объекта, к стандартной частоте f_{st} эталона частоты. Для этого в [2, 4] предлагалось в контур ОЗ ввести дополнительную регулирующую оптическую задержку. Разумеется, эта дополнительная оптико-механическая система усложняет конструкцию и возможности частотного измерителя. В настоящей работе нами предлагается в контур ОЗ дополнительную регулирующую ОЗ не вводить. Вместо этого, после наведения УН на начальную точку измеряемого объекта, для приведения частоты f генерируемых импульсов света ГОМ к стандартной частоте f_{st} можно использовать возможности гетеродинирования. При этом, длина контура ОЗ может быть установлена в определённых пределах оптимальной и без жёстких требований к ее величине.

Отсутствие подвижных элементов в контуре ОЗ (за исключением подвижного зеркала RM – см. рис. 3) позволяет замкнутый контур ОЗ и всю оптическую часть устройства выполнить на волоконно-оптических компонентах. Это существенно облегчает конструкцию частотного измерителя линейных размеров, упрощенная структурная схема которого приведена на рис. 3 (там же приведены пояснения ко всем обозначениям на схеме). Как видно из рис. 3, излучение непрерывного лазера L (имеющего выход в одномодовый световод), через регулируемый волоконно-оптический аттенюатор A_1 и волоконно-оптический поляризационный контроллер PC_1 , вводится в замкнутый контур оптической задержки схемы ГОМ, построенной на волоконно-оптических компонентах. Указанный замкнутый контур на рис. 2 образован элементами, включёнными последовательно по ходу распространения лазерного излучения в контуре: OSC_1 , PRA , OSC_2 , FL , OA , OSC_3 (в прямом направлении), волоконно-оптический коллиматор-фокусер CF (в прямом направлении), подвижное зеркало RM (в прямом и обратном направлении), CF и OSC_3 (оба в обратном направлении), волоконно-оптический аттенюатор A_2 и волоконно-оптический поляризационный контроллер PC_2 , и далее, через второй вход OSC_1 , замыкается на волоконно-оптическом разветвителе-сумматоре OSC_1 . Схему прерывателя на эффекте поляризационного гашения образуют элементы A_1 , PC_1 и волоконно-оптический сумматор OSC_1 (первый вход схемы) и A_2 , PC_2 и волоконно-оптический сумматор OSC_1 (второй вход схемы), из которых уже совмещённое в OSC_1 линейно-поляризованное излучение вводится в анализатор LP . Формируемые в результате эффекта поляризационного гашения прямоугольные импульсы света выводятся из контура ГОМ через разветвитель OSC_2 на фотоприемник PhR . Через него эти импульсы с частотой повторения f (частоты f или f_h в выражениях (2) и (3)) поступают в схему преобразования частоты, в которой в качестве генератора гетеродина используется синтезатор частоты FS , синхронизированный от эталона частоты. Частота f_h сигналов синтезатора частот FS устанавливается такой, чтобы частота преобразованных выходных

сигналов (разностная частота) равнялась выбранной стандартной частоте $f_h - f_1 = f_{st}$, где f_{st} – стандартная частота, которую целесообразно применить в частотном измерителе линейных размеров. Можно легко показать, что в случае, если выполняется условие, $f_h > f_1 > f_2$, при преобразовании частот значение разности частот импульсов света $\Delta f = f_2 - f_1$ (по которому измеряется перемещение УН) не изменяется по величине, но знак Δf при преобразовании меняется на обратный. При этом, для измерения перемещения УН, используя прецизионный фазо-частотный компаратор (например, VCH-314, который с высокой точностью измеряет значения $\Delta f / f_{st}$) применимо приведенное выше выражение (3).

В рассматриваемом устройстве существует еще одна техническая проблема, связанная с синхронизацией фаз оптических излучений, суммируемых в сумматоре *OSG* при перемещении подвижного зеркала замкнутого контура ГОМ, для поддержания устойчивого оптического гашения. Нами найдено решение этой проблемы, но на рис. 3 это решение не показано. Заявка на патент на это решение находится в стадии рассмотрения.

В заключение отметим, что в описанном выше предложении, на наш взгляд, воспроизведение единицы длины соответствует идеологии реформируемой системы SI (воспроизведение через скорость света и частоту), при ожидаемом повышении точности и разрешающей способности, по сравнению с существующими известными прецизионными методами ЛИП. Практическая реализация предлагаемого частотного измерителя длин и линейных перемещений может позволить создать серьезную альтернативу методам ЛИП и, помимо нанотехнологий, сможет найти применения в технике физического эксперимента, в измерениях в геофизике, в астрофизике и др.

Ссылки

1. CIPM / 05 – RECOM1. Preparative steps towards new definitions of the kilogram, the ampere, the kelvin and the mole in terms of fundamental constants. – Oct. 2005, <http://www.bipm.org/cc/AllowedDocuments.jsp>
2. А. Г. Данелян, В. А. Данелян, Д. И. Гарибашвили, Р. Р. Канкиа, Ю. П. Мачехин, С. А. Мкртычян, С. В. Шоташвили. *Патент Грузии* # 5375, 08.09.2009 (Выд. 25.01.2012).
3. A. G. Danelyan et al. On certain potential improvements in the metrological traceability of linear measurements in the nanometric range. *Measur. Tech.*, 2009, 52, 11, 1159.
4. А. Г. Данелян, Д. И. Гарибашвили, Л. А. Геонджян, И. Р. Ломидзе, Ю. П. Мачехин, С. А. Мкртычян, С. В. Шоташвили. Релаксационный генератор импульсов света. *Сб. докл. "Акт. вопр. прикл. физики"*, 2011, Тбилиси, 49-55.
5. Е. А. Волкова. Поляризационные измерения. 1974, Москва: Изд. стандартов, 156.

ЭПР-исследование катализаторов на основе сверхпроводящих купратов

*Г. Майсурадзе¹, Ш. Сидамонидзе¹, Н. Кекелидзе²,
Д. Петвиашвили², Л. Ахалбедашвили²*

¹Тбилисский университет им. Св. Андрея Первозванного
Тбилиси, Грузия

²Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
alkali@yahoo.com

Открытие оксидных материалов, которые при температуре кипения жидкого азота становятся сверхпроводниками [1, 2] привело к бурному развитию исследований их физико-химических свойств. Существует мнение, что сверхпроводники являются термодинамически неустойчивыми системами [3]. Поэтому значительный интерес представляет изучение состояния и мест локализации парамагнитных катионов, играющих существенную роль в окислительном катализе, а также миграции и изменения их лигандного окружения в матрице купратов. Одним из наиболее перспективных и информационных методов для диагностики комплекса ионов, в особенности ионов меди, их окружения и взаимодействия с близлежащими ионами, а следовательно, для описания адсорбционных и каталитических центров и реальной структуры кристаллов является метод ЭПР.

С самого начала интерпретация ЭПР-сигналов меди в ВТСП носит весьма противоречивый характер. Одни приписывали наблюдаемый в этих системах ЭПР-сигнал сверхпроводящей фазе, другие – примесям, образующимся в процессе формирования и дальнейшей обработки фазы. Известно, что соединения с формулой $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (где $R = \text{Y}$ и другие РЗЭ элементы) представляют собой орторомбическую фазу, когда содержание кислорода близко к 7, в случае $\delta = 1$ фаза переходит в тетрагональную. Орторомбическая фаза сверхпроводящая, соответствующая тетрагональная несверхпроводящая, поэтому $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с $\delta = 1$ антиферромагнетик и не дает ЭПР-сигнала. Так как исследования проводились на монокристаллах, этот сигнал относили к изолированным ионам Cu^{2+} , имеющим анизотропный орторомбический g -фактор [4]. Во многих случаях изменение интенсивности сигнала связано с критической температурой T_c и таким образом приписывается непосредственно сверхпроводимости [5].

Вывод в пользу присутствия ЭПР-сигнала ионов Cu^{2+} сделан в работе [6], где показано, что облучение нейтронами вызывает сжатие элементарной ячейки и усиление обменного взаимодействия между ионами Cu^{2+} с последующим улучшением сверхпроводящих свойств (повышение T_c) и резко усиливает интенсивность ЭПР-сигнала.

Среди различных ассоциированных фаз систем RBCO наиболее изученной является фаза R_2BaCuO_5 , в которой 5 ионов меди связаны с кислородом, образуя искаженную тетрагональную пирамиду. Так как считается, что ионы меди находятся близко друг от друга,

поэтому допустимо существование обменных пар между Cu^{2+} . Сравнение интенсивностей резонансных сигналов родственных несверхпроводящих структур в работе [7], содержащих в своем составе медь Y_2BaCuO_5 и BaCuO_2 с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ показало, что сигнал поступает от примесных фаз, содержание которых составляет не более 0.1 %. Отсюда следует вывод, что ЭПР-сигнал идет от примесей, которые образуются либо при синтезе, либо при последующей химической и термической обработке, т.е., чистая сверхпроводящая фаза не дает сигнал от ионов Cu^{2+} .

Ранее [8, 9] было установлено, что ВТСП-материалы имеют естественные зонды в виде низкополевого сигнала (НПС) и иона Cu^{2+} . Наличие таких зондов позволяет судить о качестве сверхпроводящих материалов, пользуясь для их исследования методом ЭПР.

Для получения более полной информации о состоянии керамик, фазовых изменениях и валентном и координационном состоянии меди в оксидных сверхпроводниках после окислительной конверсии метанола изучалось методом ЭПР при 298 и 77 К.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре TSN – 254 фирмы Thomson, работающем на частоте 9.25 МГц с частотой модуляции 6 КГц при 298 К. Сигнал ионов меди Cu^{2+} в спектрах ЭПР синтезированных образцов Y123, приписываемый примесной несверхпроводящей фазе Y_2BaCuO_5 [10] наблюдался во всем изученном диапазоне вблизи 3300 Гс. Интенсивность низкополевого сигнала $I_{\text{нпс}}$ образцов Y123, отработанных в конверсии метанола в течение 3 ч в области 473 – 723 К, уменьшалась (рис. 1).

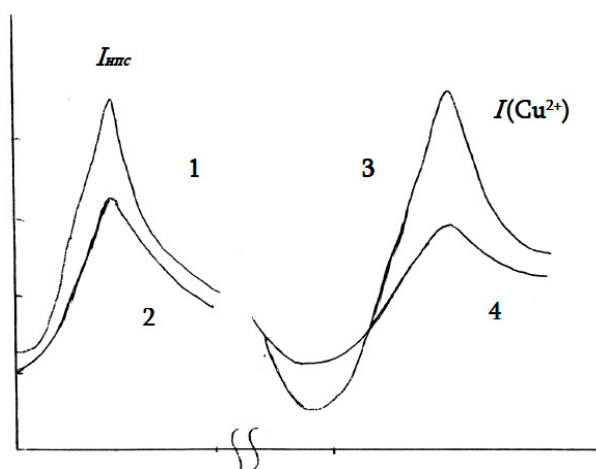


Рисунок 1. Спектры ЭПР Y123: 1, 2 – $I_{\text{нпс}}$ и 3, 4 – $I(\text{Cu}^{2+})$ до (1, 3) и после (2, 4) реакции.

С повышением температуры реакции до 773 К в течение того же времени начиналось уменьшение $I_{\text{нпс}}$ для Bi2212, но интенсивность сигнала от Cu^{2+} оставалась неизменной. Падение интенсивности $I_{\text{нпс}}$ носит необратимый характер при повышении температуры отжига вплоть до 573 К, но обработка Y123 при 1023 К приводит к полному восстановлению $I_{\text{нпс}}$. Падение $I_{\text{нпс}}$ сопровождается возрастанием интенсивности сигнала Cu^{2+} , т.е. ростом концентрации парамагнитных ионов Cu^{2+} , который связан с фазовыми переходами, в частности с возникновением необратимой фазы Y_2BaCuO_5 . Термообработка при 773 К в среде

кислорода вызывает падение I (Cu^{2+}) почти до исходного значения. Таким образом, в процессе каталитического превращения необратимого разрушения СП-фазы не происходит.

Согласно [11] исчезновение $I_{\text{нпс}}$ связано с удалением “слабосвязанного” кислорода, т.е. с нарушением под воздействием реакционной среды стехиометрии по кислороду, наличие которого обуславливает СП-свойства керамики. Иначе говоря, удаление кислорода в результате взаимодействия как с метанолом, так и образующимися альдегидом и СО вызывает переход орторомбической СП-фазы в тетрагональную, не обладающую сверхпроводимостью. Авторы [12] связывают уменьшение и последующее исчезновение $I_{\text{нпс}}$ с сильным диполь-дипольным взаимодействием между неспаренными электронами соседствующих ионов Cu^{2+} . Возрастание $I_{\text{Cu}^{2+}}$ с повышением температуры реакции выше 573 К, по всей видимости, связано с участием в реакции кислорода решетки [13].

Полученные результаты позволяют заключить, что имеющиеся и образующиеся на поверхности фазы “123” некоторые примесные фазы не только влияют на каталитические свойства этой системы, но и предохраняют ее от разрушения, выполняя роль своеобразных протекторов, так как само соединение Y123 в отсутствие примесных фаз под воздействием реакционной среды практически полностью деградирует в результате выхода в приповерхностные слои бария с последующим образованием соответствующего карбоната.

Ссылки

1. J. C. Bednorz, K. A. Muller. *J. Phys. B Condens. Matter*, 1986, 64, 189.
2. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torgn, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58, 908.
3. A. W. Sleight. *Acc. Chem. Res.*, 1995, 28, 103.
4. S. K. Misra et al. *Solid State Commun.*, 1992, 81, 503.
5. Y. H. Hayashi et al. *Physica B*, 1990, 165-166, 1317.
M. D. Sastry. *Physica B*, 1988, 151, 513.
6. ზ. ქარზავა. *საკანდი. დიპლომ.*, 2003, თბილისი.
7. J. T. Yu, J. G. Hwang, C.-C. Isai, K. H. Lii. *Solid State Commun.*, 1989, 77, 683.
8. С. В. Черняев, М. М. Кудра, А. П. Можаяев. *Журн. неорг. хим.*, 1993, 38, 571.
9. R. J. Jones. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, 86, 663.
10. Л. Г. Ахалбедашвили, М. Г. Алапишвили, И. П. Давитулиани, Н. П. Кекелидзе, Д. Г. Петвиашвили, Ц. Г. Саришвили. *Журн. физ. хим.*, 2001, 75, 10, 1771.
11. Л. Форни, Ч. Олива, Ф. П. Ватти, Н. А. Синицына, С. В. Сорочкин, А. В. Моев, А. В. Вишняков. *Журн. физ. хим.*, 1993, 67, 1600.
12. Д. М. Саков, А. Г. Липсон, Е. И. Саунин, В. А. Кузнецов, В. В. Громов, Ю. И. Торопов. *Жур. физ. хим.*, 1991, 65, 1214.
13. А. Г. Мержанов, Ю. Н. Баранов, И. П. Боровинская, С. В. Лысиков, Ю. Г. Морозов, М. Д. Нерсисян. *СФХТ*, 1990, 6, 1111.

Термостабильность наноразмерных металлоподобных включений в кристаллах n-Si, облученных высокоэнергетическими протонами

*Т. А. Пагава, М. Г. Беридзе, Л. С. Чхартисвили,
Н. Ш. Харшиладзе, Н. И. Майсурадзе*

Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
tpagava@gtu.ge

Выполнены экспериментальные исследования эффекта Холла в облученных протонами монокристаллах n-Si с исходной концентрацией электронов проводимости $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Показана, что при облучении протонами с энергией 25 МэВ наблюдается аномальное увеличение подвижности электронов, что объясняется образованием в кристалле наноразмерных металлоподобных включений с омическими переходами на границах раздела с полупроводниковой матрицей.

В процессе изохронного отжига вокруг металлоподобных включений образуются непрозрачные для электронов проводимости оболочки из отрицательно заряженных акцепторных радиационных дефектов, что приводит к резкому уменьшению подвижности носителей заряда.

Обнаруженная осцилляционная зависимость подвижности от температуры отжига объясняется изменением степени экранирования металлоподобных включений такими оболочками. Наноразмерные скопления межузельных атомов, обладающие металлоподобными свойствами, отжигаются при 400 °С.

Каталитические свойства карбидов молибдена, иммобилизованных в цеолите типа БЭТА

Ц. Рамишвили¹, В. Цицишвили¹, Р. Чедия¹, Г. Церцвадзе²

¹Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
П. Меликишвили Институт физической и органической химии
Грузия, Тбилиси
rtsiuri@mail.ru

²Грузинский технический университет
Республиканский центр структурных исследований
Тбилиси, Грузия

Исследованы каталитические активности карбида и оксикарбида молибдена, полученных из различных прекурсоров и стабилизированных в нанореакторе-цеолите ВЕА (Zeolyst International, $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 38$), в окислительном каталитическом дегидрировании бэта-фенилэтилового спирта (β -ФЭС) с целью получения фенилацетальдегида (ФА). На полученном из гексакARBонила молибдена нанодисперсном карбиде молибдена (20 – 40 нм), иммобилизованном в Н-ВЕА, при 523 К достигнута селективность по ФА, равная 60 % при конверсии β -ФЭС 50 %.

1. Введение

Катализаторами окисления органических веществ являются металлы VIII группы, нанесенные на оксидные подложки с развитой поверхностью. Однако применение таких каталитических систем ограничено высокой стоимостью благородных металлов, при высокой температуре – летучестью этих оксидов и тенденцией к спеканию нанесенной фазы.

Альтернативой этим каталитическим системам могут быть композитные катализаторы, получающиеся т.н. методом матричной изоляции наноразмерных активных компонентов в каналах и полостях микро- и мезопористых матриц, исключающих агрегацию наночастицы [1]. Суть метода заключается в синтезе *in situ* т.е. непосредственно на поверхности матрицы; после предварительного введения соединений-предшественников (прекурсоров) в нанореактор – в инертное, пористое твердое тело, проводят их последующее химическое и термическое превращение с получением в порах матрицы целевых наноразмерных продуктов (металлов, оксидов, карбидов, сульфидов и др.); из-за высокой поверхностной энергии они обладают намного большей эффективностью в катализе, чем объемные тела [2].

Заменителями катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы рассматриваются карбиды молибдена и вольфрама [3 – 7]; их применяют в качестве катализаторов как в свободном виде, так и в нанесенной на различные носители (Al_2O_3 , ZrO_2 ,

цеолиты, углеродные нанотрубки) форме; они обладают каталитической активностью в основном, в реакциях гидрирования-дегидрирования, изомеризации и ароматизации [8 – 16].

Их преимущество – дешевизна, стойкость к высокой температуре и к соединениям, содержащим серу и азот. Однако, для их получения требуется высокая температура (700 – 900 °С) и они неустойчивы в окислительной среде свыше 400 °С, также осложнена их регенерация при карбонизации их поверхности.

В представленной работе была поставлена задача получения нанодисперсного карбида молибдена, стабилизированного в порах цеолита типа BEA, и испытания его в окислительном каталитическом дегидрировании бэ́та-фенилэтилового спирта (β -ФЭС) с целью получения фенилацетальдегида (ФА).

В парфюмерной промышленности ФА служит исходным сырьем для синтеза других душистых веществ. В промышленности ФА получают каталитической перегруппировкой в газовой фазе окиси стирола или гликоля стирола в присутствии цеолитных катализаторов (В-, Fe-, Al-пентасилов, MFI, MOR, эрионита / шабазита и др.); при 473 – 573 К конверсия полная и селективность высокая (> 90 %) [17, 18].

ФА также получают каталитическим окислением β -ФЭС на гомогенных (хромовая кислота) и гетерогенных (Cu, Ag, Zn и их оксиды) катализаторах [19]; на катализаторе ZnO / пемза выход ФА при 703 К составляет лишь 50 %. Но на кристаллах серебра, с размерами частиц 0.1 – 2.5 мм, при окислительном дегидрировании β -ФЭС в присутствии воздуха или кислорода конверсия выше и составляет 78 %, а выход ФА – 67 % [20]. Период жизни этого катализатора большой, но возникают проблемы разделения продуктов из-за низкой селективности процесса.

Окислительное дегидрирование β -ФЭС в ФА исследовалось также на катализаторах, содержащих 8.2 – 10.2 % V_2O_5 , нанесенных на высокодеалюминированные цеолиты MFI, BEA, FAU(Y) и мезопористое молекулярное сито MCM(Si)-41 [21]. Было показано, что конверсия β -ФЭС коррелирует с содержанием доступных окислительных центров катализатора, а наибольшая селективность имеется на широкопористых носителях; при 603 К наибольшие значения конверсии (68 %) и селективности (70 %) получены на V_2O_5 / MCM(Si)-41 [21].

2. Методика эксперимента

2.1. Получение карбида молибдена, нанесенного на цеолит типа бэ́та

Исходной матрицей использовали синтетический цеолит типа BEA в аммониевой форме – NH_4BEA (Zeolyst International, bath CP 814C, SiO_2 / Al_2O_3 = 38, Na_2O – 0.05 %, удельная поверхность $S = 710 \text{ м}^2 / \text{г}$). HBEA-форму получали из NH_4BEA прогревом в токе сухого и очищенного воздуха в режиме: от 298 до 773 К скоростью $2.5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, затем выдерживали образец при 773 К в течение 6 часов.

Мо-содержащий HBEA-прекурсор получали двумя путями.

1. Из гексакарбонила молибдена по методу, описанному Зотиным в [22]; HBEA-форму в ампуле вакуумировали при 673 К в течение 4 ч, затем ее перекрывали и после

охлаждения образец без соприкосновения с воздухом тщательно перемешивали в атмосфере аргона с необходимым количеством $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (98 %, Aldrich). Смесь переносили в сосуд Шленка, вакуумировали при комнатной температуре с целью удаления физически неадсорбированного карбонила молибдена, затем сосуд Шленка перекрывали и прогревали при 343 К в течение 16 ч.

2. Из гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ методом “пропитки по влагоемкости”: количество гептамолибдата аммония, необходимое для получения заданного содержания молибдена в образце, растворяли на чашке Петри в аммиачном водном растворе в количестве, которое полностью абсорбировалось образцом НВЕА; оставляли в закрытом виде при комнатной температуре на 12 ч, затем, после сушки образца на воздухе, его грели при 723 К в течение 4 ч с целью получения прекурсора MoO_3 / НВЕА [9, 14].

Целевой образец – карбид молибдена / НВЕА получали карбидизацией Мо-содержащего НВЕА-прекурсора с применением в качестве источников карбидизации а) смеси H_2 / н-пентан и б) смеси H_2 / н-бутан, метан.

Смесью H_2 / н-пентан (мольное соотношение 11 / 1, общая скорость подачи 20 мл / мин) проводили карбидизацию Мо-содержащего НВЕА-прекурсора, полученного из гексакарбонила молибдена; при этом температуру Мо-содержащего НВЕА-прекурсора поднимали от 300 до 843 К со скоростью $3 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, выдерживали его при этой температуре 15 мин, затем снижали температуру до комнатной. При этом получали образец 1, табл. 1.

Смесью H_2 / н-бутан (мольное соотношение 11 / 1, общая скорость подачи 20 мл / мин) карбидизацию Мо-содержащих НВЕА-прекурсоров, полученных из гексакарбонила молибдена и гептамолибдата аммония, проводили по методике, описанной в [14]. В потоке смеси H_2 / н-бутан температуру Мо-содержащих НВЕА-прекурсоров поднимали от 300 до 623 К со скоростью $15 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, при 623 К выдерживали 24 ч, затем поднимали температуру до 823 К со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ и по достижении 823 К газовую смесь заменяли на метан (10 мл / мин), поднимали температуру до 923 К со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$, в этих условиях образец выдерживали 15 мин, затем снижали температуру до комнатной. При этом получали образцы 2 и 3 соответственно из гексакарбонила молибдена и гептамолибдата аммония, табл. 1. По этой методике авторы работы [14] получали именно α -модификацию карбида молибдена, нанесенную на цеолит HZSM-5 (α - MoC_{1-x} / HZSM-5), который проявил большую активность в неокислительной ароматизации метана, чем β - Mo_2C / HZSM-5.

Полученные нами карбидные катализаторы были черного цвета из-за содержания в них угля-продукта побочной реакции карбидизации; перед применением его частично удаляли прогревом катализаторов в токе кислорода.

2.2. Физико-химические исследования

Содержание молибдена в катализаторах определяли на локальном зондовом рентгеновском микроанализаторе Cameca (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон – 3М в отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов $2\theta = 10 - 50$ град.

Электронно-микроскопическое исследование проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOL SX – 100 (Japan) с ускоряющим напряжением 80 – 100 кВ. Съемка ПЭМ-изображений проводилась при 120 000 кратном увеличении.

Жидкие продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе ЛХМ – 8МД с пламенно-ионизационным детектором и набивной колонкой длиной 3 м с Carbowax 20М на хроматоне HMDS при 128 °С, газ-носитель – гелий. Определение содержания целевого продукта – фенилацетальдегида проводилось методом абсолютной калибровки.

Также снимали ИК спектры продуктов каталитического превращения на спектрометре UR – 20 и альдегидную группу качественно определяли по полосе 1720 – 1730 см⁻¹.

Таблица 1. Окислительное дегидрирование β-фенилэтилового спирта на катализаторах карбид молибдена / HBEA (WHSV = 1.1 час⁻¹, ν / ν ФЭС / воздух = 0.8, продолжительность опыта 3 ч).

№ образцов	Катализаторы	Содержание Мо, мас. %	Температура, К	Конверсия β-ФЭС, %	Выход ФА, %	Селективность ФА, %
1	MoO ₃ C ₂ / HBEA	10.3	523	30.7	12.6	41.0
			573	40.1	14.0	34.9
			623	60.4	8.5	14.1
2	α-MoC _{1-x} / HBEA	6.8	523	50.3	30.2	60.0
			573	60.6	33.2	54.8
			623	80.2	27.1	33.8
3	α-MoC _{1-x} / HBEA	6.1	523	32.1	13.7	42.7
			573	42.5	15.0	35.3
			623	55.3	14.2	25.7

2.3. Исследование каталитических свойств

Каталитическое окислительное дегидрирование β-фенилэтилового спирта в фенилацетальдегид изучали в проточном микрореакторе из стекла “кварц” в интервале температур 523 – 623 К. Навеска катализатора была 1.1 г. Каталитические опыты проводились в течение 3 ч. Массовая скорость (WHSV) подачи смеси ФЭС и воздуха была равна 1.1 г / ч, мольное соотношение ФЭС / воздух – 0.8. В каталитических опытах использовали β-фенилэтиловый спирт (Sigma–Aldrich) ≥ 99 % (GC) чистоты.

3. Результаты и их обсуждение

Рентгенографически установлена сохранность кристаллической структуры образцов цеолита HBEA после их карбидизации [23]. На дифрактограмме образца 1 (авторы приносят благодарность канд. физ.-мат. наук Н. Джалабадзе за снятие дифрактограммы образца 1)

наблюдаемый рефлекс при $2\theta = 38.5$ град. отнесен к оксикарбиду молибдена (MoO_xC_y) согласно [14]; а для образцов 2 и 3 (табл. 1) на дифрактограммах отсутствуют пики, характерные для двух различных модификаций карбида молибдена – $\alpha\text{-MoC}_{1-x}$ ($2\theta = 36.5$ и 42) и $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ($2\theta = 34.7, 37.8, 39.7$) [14].

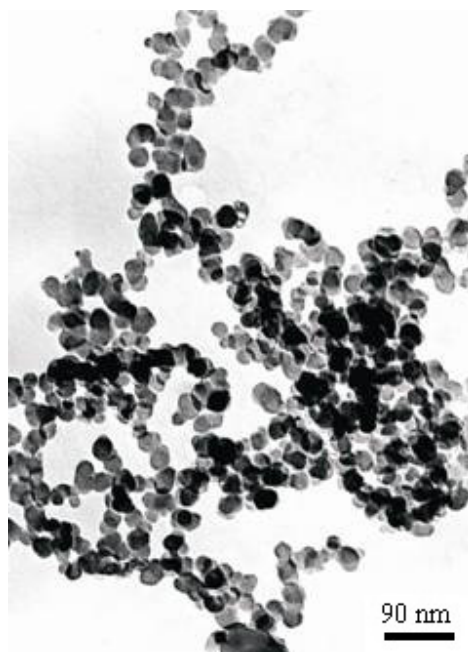


Рисунок 1. ПЭМ-микрографическая картина для катализатора карбид молибдена / НВЕА.

В этой связи, в соответствии с данными работ [24, 25], можно предположить, что в порах цеолита НВЕА карбид молибдена находится в более высокодисперсном состоянии и, при малом содержании его в образцах 2 и 3, он рентгенографически не фиксируется; на существование в цеолите НВЕА нанокластеров карбида молибдена, с диаметром приблизительно 25 – 40 нм, указывает микрофотография, полученная с помощью трансмиссионной электронной микроскопии для образца 2, рис. 1. Нанофаза карбида молибдена, вероятно, находится на внешней поверхности пор НВЕА; это предположение согласуется с фактом, что диаметр больших полостей цеолита типа бэта составляет приблизительно 1.2 нм [26].

В продуктах каталитической реакции содержались CO , CO_2 (качественно определяемых на хроматографе с катарометром), толуол, неизвестное соединение, фенилацетальдегид, бензойная кислота, непревращенный бэта-фенилэтиловый спирт.

Данные по каталитической активности приведены в табл. 1. Видно, что при почти одинаковом содержании молибдена в образцах 2 и 3, синтезированных из различных прекурсоров – гексакарбонила молибдена и гептамолибдата аммония, в первом выше конверсия $\beta\text{-ФЭС}$ (50 – 80 % при 523 – 623 К), выход ФА (30 – 27 %) и селективность по ФА при 523 – 573 К (60 – 34 %), что можно объяснить влиянием многих факторов на каталитическую активность, в том числе и различных размеров карбидных образований в порах цеолита НВЕА в образцах 2 и 3. Близки по активности образцы, содержащие

иммобилизованные в НВЕА оксикарбид и карбид молибдена (прекурсор – гептамолибдат аммония); при сравнении каталитических активностей исследованных нами катализаторов нельзя не учитывать и влияния углеотложений, на что также указывается и в работе [9]. Приблизительно при одинаковой конверсии β -ФЭС (50 %) селективность по ФА также выше на образце 2 и составляет 60 % при довольно низкой температуре (523 К).

Ссылки

1. Г. В. Сергеев, В. А. Батюк. *Криохимия*. 1978, Москва: Химия.
2. *Nanocatalysis* (Eds. U. Heiz, U. Landman). 2007, Berlin – Heidelberg – New York: Springer.
3. R. B. Levy, M. Boudart. Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis. *Science*, 1973, 181, 547-549.
4. S. T. Oyama. Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides. *Catalysis Today*, 1992, 15, 179-200.
5. J. Lee, M. H. Yeom, K. Park et al. Preparation and benzene hydrogenation activity of supported molybdenum carbide catalysts. *J. Catalysis*, 1991, 128, 1, 126-136.
6. J. S. Choi, G. Bugli, G. Djega–Mariadassou. Influence of the degree of carburization on the density of Sites and hydrogenating activity of molybdenum carbides. *J. Catalysis*, 2000, 193, 2, 238-247.
7. P. Todd, S. Clair, B. Dhandapani, S. T. Oyama. Cumene hydrogenation turnover rates on Mo₂C: CO and O₂ as probes of the active site. *Catalysis Lett.*, 1999, 58, 4, 169-171.
8. A. Rocha, V. Teixeira da Silva, A. C. Faro. Carbided Y zeolite-supported molybdenum: On the genesis of the active species, activity and stability in benzene hydrogenation. *J. Appl. Catalysis A*, 2006, 314, 2, 137-147.
9. A. Rocha, V. Teixeira da Silva, A. C. Faro. Low temperature low pressure benzene hydrogenation on Y zeolite-supported carbided molybdenum. *J. Catalysis Today*, 2004, 98, 1-2, 281-288.
10. S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa. Bifunctional catalysis of Mo / HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS / TG / DTA / MASS / FTIR characterization and supporting effects. *J. Catalysis*, 1999, 181, 2, 175-188.
11. F. Solymosi, J. Cserenyi, A. Szoke et al. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *J. Catalysis*, 1997, 165, 2, 150-161.
12. E. Maxwell, W. H. J. Stork. Hydrocarbon processing with zeolites. *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Eds. H. van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J. C. Jansen), Ch. 17, 2001, Amsterdam: Elsevier, 747-820.
13. R. Barthos, F. Solymosi. Aromatization of *n*-heptane on Mo₂C-containing catalysts. *J. Catalysis*, 2005, 235, 1, 60-68.
14. C. Bouchy, I. Schmidt, J. R. Anderson, C. J. H. Jacobsen, E. G. Derouane, S. B. Derouane–Abd Hamid. Metastable fcc α -MoC_{1-x} supported on HZSM5: Preparation and catalytic performance for the non-oxidative conversion of methane to aromatic compounds. *J. Molec. Catalysis A*, 2000, 163, 1-2, 283-296.

15. G. Feng, M. Yu et al. Isomerization of *n*-hexane on the modification β -zeolite supported molybdenum carbide catalyst. Chem. Eng. Oil Gas. (China), 2009–02.
http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-STQG200902004.htm
16. L. I. Xue, Ch. Yong, W. Hai, M. A. Jun, W. Min. Study on *n*-heptane isomerization on β -zeolite supported molybdenum carbide catalyst. J. Fuel Chem. Technol. (China), 2007–02.
http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTOTAL-STQG200902004.htm
17. H. Smuda, W. Hölderich et al. *US Patent* 4929765, 1990.
18. W. Hölderich et al. *US Patent* 5225602, 1993.
19. Houben–Weyl. *Methoden der Organischen Chemie*, 7 / 1. 1954, Stuttgart: Verlag Georg Tieme.
20. W. Sauer, W. Fliege et al. *US Patent* 4224254, 1980.
21. Ts. Ramishvili, G. V. Tsitsishvili, I. I. Ivanova, E. E. Knyazeva, V. V. Yushchenko. Oxidative dehydrogenation of beta-phenylethyl alcohol over V_2O_5 -containing high dealuminated molecular sieves. *15th Int. Zeolite Conf. – Recent Research Reports Book*, 2007, Beijing, R-11-04.
22. J. L. Zotin. *Proprietes de sulfures de metaux de transition disperses dans des zeolites Y pour la conversion catalytique de molecules azotees* (These du Doctorat). 1993, Lyon: Universite Claude Bernard, Lyon I.
23. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* (Eds. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins), 2001, Amsterdam: Elsevier, 586.
24. Ch. Liang. Preparation and characterization of nanostructured carbides on carbon materials by carbothermal hydrogen reduction, Ch. 1. *Focus on Nanomaterials Research* (Ed. B. M. Caruta). 2006, New York: Nova Sci. Publ., 1-14.
25. Q. Zhu, J. Yang et al. Investigation on the performance of supported molybdenum carbide for the partial oxidation of methane. *J. Nat. Gas Chem.*, 2003, 12, 1, 23-30.
26. J. C. Jansen, E. J. Creyghton, S. L. Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum. On the remarkable behaviour of zeolite Beta in acid catalysis. *Catalysis Today*, 1997, 38, 2, 205-212

О структуре металлических наночастиц

Д. В. Хантадзе

Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Н. Тавадзе
Тбилиси, Грузия

Процесс диспергирования материала, т.е. делении его объема на мелкие частицы, приводит к увеличению дисперсности – отношения числа поверхностных атомов к общему числу атомов в диспергированной частице. Глубокое диспергирование может привести к такому увеличению удельной свободной поверхности, когда влияние поверхностных атомов доминирует над объемными и материал переходит в наносостояние.

Для металлических объектов нанопереход начинается с момента, когда физические свойства (теплоемкость, температура плавления, электропроводность, оптические характеристики и др.) становятся зависящими от размера объекта [1]. До наноперехода, сколь мало массивным не был бы объект, эти свойства постоянны, после перехода начинается их плавное изменение по мере уменьшения размера объекта. Поскольку размерные эффекты не характеризуется скачком, то принято считать, что переход в наносостояние не является фазовым переходом первого рода.

При переходе в наносостояние изменяется структура или пространственное расположение частиц, что приводит к структурной неидентичности материала в массивном и наносостояниях.

Модель массивного кристалла показывает правило пространственного размещения центров атомов, задает расстояние между центрами и определяет объем, причисляемый каждому атому в виде ячейки Вигнера–Зейтца. Коэффициент плотности упаковки K однозначно определяет тип и соответственно правило геометрического построения структуры кристалла. Например, коэффициенту упаковки $K \approx 0.68$ соответствует единственный, объемно-центрированный способ размещения атомов в пространстве, $K \approx 0.74$ – плотнейшему размещению (ГЦК и ГПУ), $K \approx 0.52$ свойственен простому кубу и т.д.

Что понимается под структурой наночастиц, как охарактеризовать ее внутреннюю конфигурацию? Для малого объекта, содержащего конечное число частиц (порядка 10^2 атомов) регулярная решетка кристалла не обеспечивает устойчивость. Основные структурные мотивы наносостояния можно вывести из энергетического рассмотрения ближнего окружения атомов. Если критерием энергетической устойчивости атомных конфигураций принять количество связей, определяемых числом касающихся атомов с соседями и охарактеризовать прочность этих конфигураций числом связей, приходящих на атом, то получим следующую картину [2].

Рассмотрим процесс объединения атомов в нанокластер. Для двух частиц имеется единственная конфигурация – гантель. С ростом числа частиц количество конфигураций сильно возрастает, однако исходя из вышеприведенного критерия, конфигурация с абсолютным минимумом энергии реализуется в виде тетраэдра (общее число связей $N = 12$,

среднее число связей на атом $n = 3$). Пятый атом равновероятно может разместиться в любом из углублений на гранях тетраэдра (рис. 1), образуя сдвоенный тетраэдр – наиболее компактную упаковку из пяти атомов ($N=18$ и $n = 3.6$). При этом образование сдвоенного тетраэдра уже исключает дальнейшее развитие группы в кристаллографические упаковки. Шестая сфера присоединяется ко второй грани тетраэдра ($N= 24$ и $n = 4$), седьмая – к третьей ($N= 32$ и $n \approx 4.55$), образуя этим пентагональную бипирамиду. Размещением еще пяти атомов в треугольных углублениях получается второе пентагональное кольцо и еще одно углубление для тринадцатого атома.

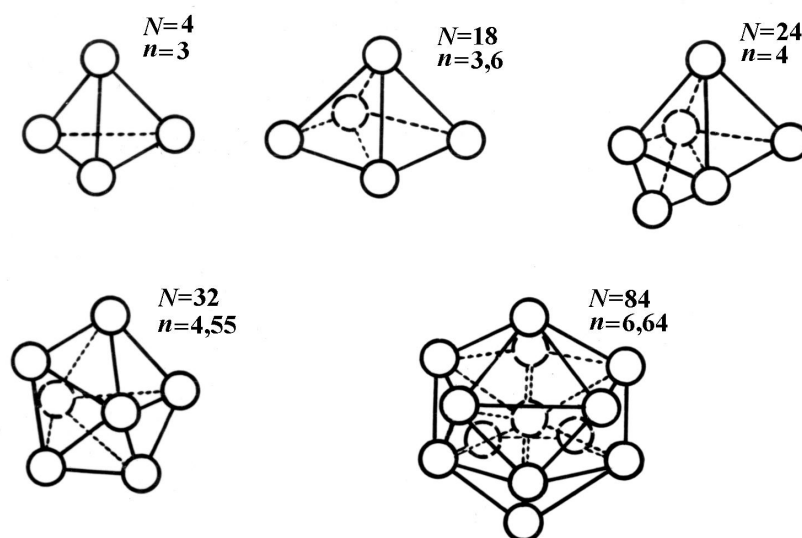


Рисунок 1. Эволюция объединения атомов в икосаэдре по [3].

В результате комбинации двадцати тетраэдров получается икосаэдр ($N= 84$ и $n \approx 6.46$), основной элемент нерегулярной структуры Бернала [4]. При этом весь процесс постройки сопровождается постоянным ростом прочности связывания. Одновременно, на любом этапе постройки икосаэдра прочность связывания всегда превосходит прочность связывания в кристаллических ячейках, включающих такое же количество атомов. Например, для 13 атомов прочность связи для плотнейшей упаковки достигает $n \approx 5.54$, против 6.64 для икосаэдра. Для комбинации из 21 атомов N и n в обеих структурах выравниваются ($N= 132$ и $n \approx 6.28$). Однако дальнейшее обрастание нерегулярного кластера сопровождается разрыхлением структуры и уменьшением n , тогда как при постройке регулярной структуры прочность связывания постоянно растет (табл. 1).

В отличие от плотнейших ГЦК и ГПУ кристаллических ячеек, в которых все 12 частиц контактируют между собой, в случае икосаэдрического строения 12 наружных шаров контактируют с центральным, но могут быть слегка сдвинуты друг относительно друга. Такая степень свободы достигается потому, что длина ребра, вписанного в одиночную сферу (с радиусом $R = 1$) правильного икосаэдра, равна $\sqrt{4 - \csc^2 36^\circ} \approx 1.0515$, что больше диаметра частицы ($2r = 1$).

Таблица 1. Число контактов (N) и “прочность связи” (n) для регулярных и нерегулярных колоний.

Число атомов в группе	Нерегулярная структура		Плотная кристаллическая упаковка	
	Общее число связей, N	Среднее число связей на атом, n	N	n
2	2	1.00	2	1.00
3	6	2.00	6	2.00
4	12	3.00	12	3.00
5	18	3.60	16	3.20
6	24	4.00	22	3.67
7	32	4.55	28	4.00
8	38	4.75	34	4.25
9	46	5.11	40	4.44
10	54	5.40	48	4.50
11	62	5.66	54	4.91
12	72	6.00	62	5.17
13	84	6.46	72	5.54
15	96	6.40	88	5.73
17	108	6.35	102	6.00
19	120	6.31	116	6.10
21	132	6.28	132	6.28
25	156	6.24	170	6.80
27	168	6.72	184	6.81
29	180	6.20	198	6.83

Агрегат, имеющий такую конфигурацию, имеет более высокую локальную плотность упаковки, так как содержит только тетраэдрические пустоты.

Описанные некристаллографические конфигурации, состоящие из ограниченного числа атомов, с энергетической точки зрения более предпочтительны, чем решеточные структуры, необходимым элементом которых помимо тетраэдра, является и октаэдр.

Если атомы рассматривать не как жесткие шары, а как взаимодействующие между собой по потенциалу Леннарда–Джонса частицы, то за счет некоторой деформации внутренней частицы вся система из 13 атомов становится исключительно выгодной. Следовательно, при организации атомов в подобные группы (ядра), в некоторых областях получим заметный выигрыш в энергии. Ядра характеризуются и заметно большей локальной плотностью. Однако, поскольку они не могут полностью заполнить пространство, то любой выигрыш в объеме и энергии в пределах кластера компенсируется потерей энергии и плотности в “рыхлых” участках – в местах их сопряжения.

Степень заполнения пространства бесконечным числом частиц оценивается коэффициентом плотности упаковки как отношение суммы объемов V_i частиц i к занимаемому ими полному объему V :

$$K = \frac{\sum_i V_i}{V}. \quad (1)$$

Для регулярного расположения соприкасающихся сфер фундаментальное определение K подразумевает наличие бесконечной решетки с идентичными ячейками, каждая из которых содержит одинаковое количество частиц. Следовательно, K можно определить для одной ячейки. Например, для плотнейшей ГЦК упаковки, ячейке с параметром решетки $a = \sqrt{2} r$ принадлежат четыре сферы и $K = \pi\sqrt{2}/6 \approx 0.7405$.

В случае плотноупакованной нерегулярной системы расстояние между центрами ближайших сфер недискретная величина и носит стохастическо-вероятностный характер. Поэтому определение K правомерно лишь для бесконечного числа частиц. Коэффициент K нерегулярной системы характеризует степень заполнения пространства в целом и равно ~ 0.64 . Однако в организации ближнего упорядочения принимает участие ограниченное количество сфер, и, следовательно, в микрообласти такое определение K теряет строгость.

Как отмечено выше, нерегулярный ансамбль из эквивалентных сфер строится путем последовательного размещения новых частиц на поверхности нерегулярного зародыша (тетраэдра) таким образом, чтобы каждая из добавляемых частиц касалась трех уже существующих сфер. Такое построение неупорядоченной структуры сопровождается появлением исключительно тетраэдрических пустот. При этом максимально уплотненный агрегат из нескольких тысяч сфер имеет коэффициент упаковки $K \approx 0.63$, близкий к определенному экспериментально ($K \approx 0.64$), если построение выполнено при условии “глобального” критерия [5]. Последний подразумевает расположение новой добавляемой частицы в тетраэдрическую яму, ближайшую от центра зародыша, моделирует выбор места с минимальной энергией для дальнего действующего потенциала и поэтому обеспечивает максимальную плотность упаковки нерегулярного агрегата.

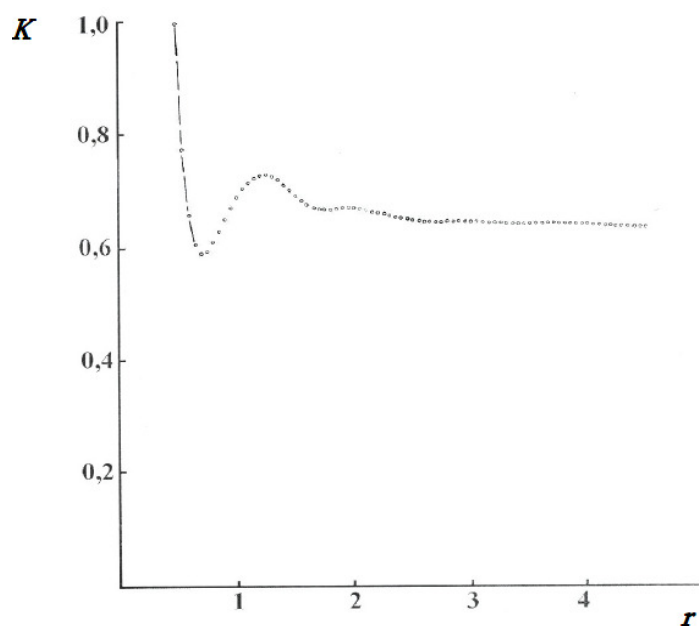


Рисунок 2. Коэффициент плотности упаковки нерегулярной структуры

Воспользовавшись функцией радиального распределения (ФРР) такой нерегулярной структуры [5] в работе [6] вычислена зависимость коэффициента плотности упаковки K от размера кластера в масштабе диаметра частицы $2r$ (рис. 2). В результате этих вычислений показано, что для $r < 2.5$ коэффициент $K = f(r)$ является сложной функцией расстояния, а при $r > 2.5$ становится постоянной величиной ($K \approx 0.63$), характеризующей нерегулярную систему из бесконечного числа частиц. Отсюда, в частности, следует, что область ближней упорядоченности ограничивается расстоянием примерно в 2.5 диаметра частиц и в организации нерегулярного кластера принимает участие $\sum_i N_i \approx 100$ частиц. Эта оценка согласуется с данными работы [7], в которой для вычисления количества атомов участвующих в образовании нерегулярного кластера дается выражение:

$$N = 10 \sum_{k=1}^{k=n} k^2 + (2n + 1), \quad (2)$$

где k – порядковый номер атомного слоя, а n – число атомных слоев.

Экспериментальным подтверждением рассматриваемой модели может послужить недавнее сообщение [8], согласно которому под электронным микроскопом наблюдали эволюцию роста кластера золота от тетраэдра до икосаэдра.

Ссылки

1. А. И. Гусев. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, 2005, Москва: ФИЗМАТЛИТ.
2. Д. Хантадзе. *Структурные модели и свойства металлических расплавов*, 2009, Тбилиси: Форма.
3. А. А. Щтенберг. К вопросу о строении жидкости. *Докл. 3-го Моск. совещ. по росту крист.* – *Рост кристаллов*, 1965, Москва: Наука, 179-186.
4. Дж. Д. Бернал. О роли геометрических факторов в структуре материи. *Кристаллография*, 1962, 7, 4, 506-519.
5. C. Bennett. Serially amorphous aggregates of hard spheres. *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 6, 2727-2734.
6. Н. И. Топуридзе, Д. В. Хантадзе, Ф. Н. Тавадзе. Плотность упаковки нерегулярной системы частиц в области ближнего упорядочения. *Расплавы*, 1988, 2, 5, 116-119.
7. M. R. Hoare, P. Pal. *Adv. Phys.*, 1971, 20, 84, 161-196; 1975, 24, 5, 645-678.
8. L. Wolf. Tracking nanoparticle growth. *Chem. Eng. News*, 2012, 90, 35, 11.

Полифункциональные покрытия наноструктурного нитрида титана нестехиометрического состава

В. М. Шулаев

Национальный научный центр
“Харьковский физико-технический институт”
Харьков, Украина
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

На сегодняшний день исследования полифункциональных покрытий нитрида титана нестехиометрического состава являются одним из мировых лидеров среди всех видов упрочняющих, эрозионно- и коррозионностойких, декоративных покрытий. Технологии и оборудование их синтеза хорошо освоены промышленностью. Процессы синтеза наноструктурных покрытий нитрида титана экологически чисты.

Нитрид титана – бинарное химическое соединение титана с азотом состава TiN_{1-y} (где y – содержание азота, $y = 0.38 \div 1.00$ при $T \geq 1080$ °C, – структурная вакансия, $1-y$ – концентрация структурных вакансий в подрешетке азота). Это соединение представляет собой тугоплавкую фазу внедрения (ТФВ) с широкой областью гомогенности.

Специфика нитрида титана, как и других ТФВ на основе двойных и тройных нитридов и карбидов переходных металлов IV и V групп периодической таблицы элементов, состоит в том, что область гомогенности не совпадает со стехиометрическим составом. Другая особенность всех кристаллических ТФВ связана с тем, что точный стехиометрический состав является скорее исключением, чем правилом. При синтезе нитрида титана любым известным способом наблюдаются значительные отклонения от стехиометрии.

Наибольшую популярность получили покрытия и пленки нитрида титана с обязательным дефицитом по азоту. По изучению особенностей синтеза и свойств, покрытия нитрида титана являются мировым лидером по числу публикаций среди тугоплавких фаз внедрения. Самым привлекательным свойством нитрида титана является его высокая твердость. Но кроме этого нитрид титана является средоточием уникальных свойств.

Покрытия нитрида титана имеют очень сильную адгезию к различным металлическим подложкам. По этой причине покрытия не подвержены вспучиванию, хлопьеобразованию или шелушению. Они имеют равномерную толщину, которая воспроизводит профиль поверхности подложки. Возможно получение покрытий в широком диапазоне толщин, структура и свойства которых очень стабильны во времени. Покрытия обладают низкой склонностью к усталости, выдерживают очень высокие сжимающие напряжения. Благодаря высокой твердости, покрытия оказывают большое сопротивление эрозии.

Триботехнические характеристики покрытий нитрида титана из-за низкого коэффициента трения (антифрикционные свойства) были выделены в особый класс. Покрытия повышают износостойкость, снижают коррозионное истирание, препятствуют

микросварке и схватыванию трущихся пар, снижают адгезионный износ, обеспечивает плавную работу пар трения.

По причине нетоксичности и биологической совместимости покрытия нитрида титана используются в медицинских хирургических инструментах и оборудовании пищевой промышленности.

Такие покрытия могут эксплуатироваться на воздухе до температур ниже 450 °С. Покрытия электро- и теплопроводны. Нитрид титана при низких температурах может проявлять свойства сверхпроводника или сверхизолятора.

Цвет поверхности покрытий – золотистый, что обеспечило им широкое применение в качестве декоративных покрытий.

Дефекты роста в сверхтвердых нитридных покрытиях, получаемых вакуумно-дуговым методом из нефльтрованной плазмы титана

В. М. Шулаев

Национальный научный центр
“Харьковский физико-технический институт”
Харьков, Украина
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

Для вакуумно-дугового синтеза покрытий нитрида титана характерен существенный недостаток – эмиссия капельной фазы из материала катода. Нано- и микрочастицы соосаждаемые на подложку совместно с потоком газометаллической плазмы захватываются растущей поверхностью покрытия. Они влияют на шероховатость поверхности покрытия и ухудшают механические свойства покрытий. Влияние этих частиц на процессы роста и формирования структуры покрытий TiN на сегодняшний день наименее изученная проблема.

Для получения нитридных покрытий использовалась установка “Булат – 6”. Испаряемый материал – титан марки ВТ1–0. Ток дуги составлял 85 А. Давление азота в камере варьировалось в диапазоне $10^{-4} \dots 10^{-2}$ Торр. Расстояние от испарителя до неподвижной подложки – 250 мм. В процессе синтеза на подложку подавали постоянный отрицательный потенциал смещения, величиной 230 В.

Для исследований в растровом электронном микроскопе покрытия толщиной 2.5 мкм наносились на медную подложку. Микрофрактография изломов покрытий изучалась на растровом электронном микроскопе Zeiss Ultra 55. Растровый микроскоп был оснащен системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA – 350.

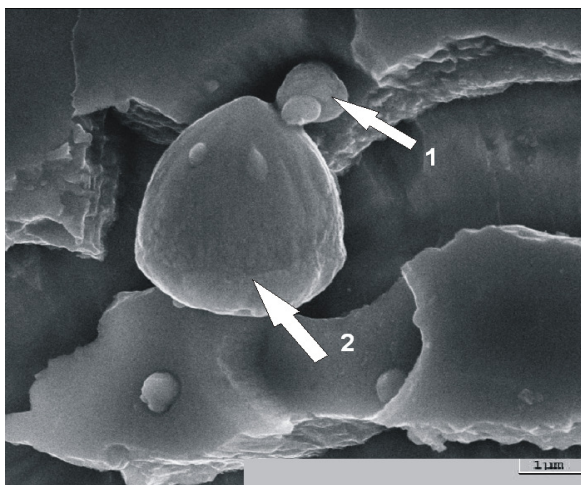


Рисунок 1. Хрупкий излом покрытия нитрида титана.

На рис. 1 представлен хрупкий излом покрытия нитрида титана. Стрелка 1 – наночастицы титана «замурованные» в объем нитридного покрытия. Стрелка 2 – микрочастица титана, сопоставимая с толщиной нитридного покрытия.

На рисунке хорошо видны характерные магистральные трещины. Покрытия разрушаются на отдельные фрагменты, которые удерживаются силами адгезии на пластически деформированной медной подложке. Затвердевшие сфероподобные микро- и нановключения распределены как на поверхности фрагментов, так и в их объеме, выявляясь на изломах.

Локальный химический анализ состава микро- и нановключений показал, что они полностью соответствуют материалу титанового катода, а фрагменты покрытия являются нестехиометрическим кубическим нитридом титана. Таким образом, покрытия, полученные вакуумно-дуговым осаждением из нефильтрированной плазмы титана, являются двухфазными. Первая фаза – нестехиометрический кубический наноструктурный нитрид титана $\text{TiN}_{y\ 1-y}$ (где y – содержание азота, $y = 0.38 \div 1.00$ при $T \geq 1080^\circ\text{C}$, – структурная вакансия, $1-y$ – концентрация структурных вакансий в подрешетке азота). Вторая фаза – микро- и наноклапты металлического титана.

Захват макрочастиц титана фронтом осаждения растущего покрытия $\text{TiN}_{y\ 1-y}$, приводит к формированию нового специфического дефекта структуры в твердом теле – пора, содержащая металлическую частицу.

Получение высокотвердых наноструктурных покрытий нитрида молибдена состава Mo_2N

В. М. Шулаев

Национальный научный центр
“Харьковский физико-технический институт”
Харьков, Украина
v.shulayev@kipt.kharkov.ua

Получены высокотвердые вакуумно-дуговые покрытия состава Mo_2N в наноструктурном состоянии. Показано, что твердость покрытий может достигать 62 ГПа. Наиболее вероятный механизм формирования наноструктурного состояния обусловлен фазовым переходом первого рода из высокотемпературной фазы $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ к низкотемпературной $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$ фазе под действием бомбардировки ионами молибдена фронта осаждения покрытия.

Покрытия нитрида молибдена состава Mo_2N получали методом плазменной ионной имплантации и осаждения из нефильтрированной металлической плазмы в присутствии азота на вакуумной установке “Булат – 6”. Испаряемый материал – молибден высокой чистоты марки (МЧВП). Параметры осаждения: ток дуги 105 и 160 А, потенциал подложки – 40 и – 200 В, давление азота в процессе осаждения 0.14 ... 0.18 Па, скорость осаждения составляла 3.5 и 7 мкм / ч. Покрытия получали на полированные подложки с размерами $20 \times 20 \times 3$ мм и полоски медной фольги толщиной 0.2 мм. Материал подложки – нержавеющая сталь 12Х18Н9Т.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН – 3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении. Все исследованные покрытия имели структуру со степенью дисперсности областей когерентного рассеивания в диапазоне от 9 до 15 нм. Однородность внутреннего строения покрытий исследовалась методом изломов. Фрактограммы изломов снимались в растровом электронном микроскопе JEOL JSM – 840. Твердость покрытий исследовалась нанотестером “Микрон – Гамма” методом автоматического индентирования.

Изучение фрактограмм хрупких изломов текстурированных покрытий показало, что при всех значениях давления азота исследованных в работе, скоростей осаждения и потенциалов смещения формируются беспористые плотные покрытия с волокнистой структурой.

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований свидетельствует о том, что в исследуемых образцах изменение положения, формы и ширины дифракционных кривых может быть связано только с фазовыми превращениями в пределах области гомогенности при составах соответствующих формуле Mo_2N . В покрытиях одновременно сосуществуют две фазы. Высокотемпературная $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ и низкотемпературная $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$. При низком постоянном отрицательном потенциале смещения (– 40 В), преобладает высокотемпературная фаза

γ -Mo₂N. При повышенном потенциале смещения (– 200 В) растет содержание низкотемпературной β -Mo₂N фазы.

Процесс наноструктурирования по-видимому, обусловлен превращением с фазовым переходом первого рода от высокотемпературной γ -Mo₂N к низкотемпературной β -Mo₂N фазе под действием бомбардировки ионами молибдена фронта осаждения покрытия. Нанокристаллы низкотемпературной β -Mo₂N фазы зарождаются из множества центров на фронте осаждения в матрице синтезируемой высокотемпературной фазы γ -Mo₂N.

Твердость синтезируемых покрытий на подложках из нержавеющей стали в зависимости от параметров осаждения впервые варьировалась в диапазоне значений 50 – 62 ГПа.

ISBN 978-9941-436-47-5



9 789941 436475