

Nano Studies

19

2019

NANO STUDIES

19

2019

Nano Studies, 2019, 19

UDG [53 + 54 + 620.22] (051.2)
N – 21

Nano Studies is an annual scientific journal published in Georgia.

Nano Studies' topics of interest include Nanoscience and Nanotechnology, and related problems of Physics, Chemistry, and Materials Science.

Nano Studies publish following categories of scientific articles: research papers, communications, reviews and discussions.

Nano Studies publish scientific articles in English and also in Georgian and in Russian.

Summaries of all the articles of **Nano Studies** are referred in **Georgian Abstracts Journal** and are accessible in Georgia's Central Institute for Scientific and Technical Information "Techinformi" database: <https://techinformi.ge/old/Eng/QRJ.html>

Full-texts of articles published in **Nano Studies** are free-accessible at the journal's web-site: <http://www.eurchembull.com/NanoStudies/index.htm>

Editor-in-Chief & Publisher: **Levan Chkhartishvili**
Executive Editor: **Tamar Berberashvili**
Editors: **Guram Chikhladze**
Ivane Murusidze

Address of Editorial Office: **Department of Engineering Physics**
Georgian Technical University
Campus 4, Room 307
77 Merab Kostava Avenue
Tbilisi, 0175, Georgia
<http://www.eurchembull.com/NanoStudies/index.htm>

E-mails: **chkharti2003@yahoo.com**
levanchkhartishvili@gtu.ge

Phone: **995 322 37 19 42**

Mobile: **995 599 34 07 36**

© Authors of articles, 2019

Publishing House **Nekeri**

ISSN 1987 – 8826

CONTENTS

5th International Conference “Nanotechnologies”,
2018 November 19 – 22, Tbilisi, Georgia (Nano – 2018)

Heavy hole- and light hole-trion states in ellipsoidal quantum dot Y. Y. Bleyan, D. B. Hayrapetyan	7-10
Structural studies of polyimide films. Size effect V. G. Geidarov, I. S. Braude, N. N. Gal'tsov, Yu. M. Pohribnaya, V. A. Lototskaya, N. A. Aksenova	11-14
Method for manufacturing nanocrystalline systems from liquid charge – <i>in Russian</i> A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, R. Chedia, R. Tsiskarishvili	15-36
Interpolation formula of magnetic nanofluids magnetization A. Ugulava, S. Chkhaidze, G. Mchedlishvili, R. Abramishvili	37-44
Role of interfaces in spin dynamics and flows in magnetic nanostructures with normal metal sublayers A. M. Korostil	45-64
Activation volume of plastic deformation of ultrafine-grained copper T. V. Hryhorova	65-76
Electrodeposition of tungsten nanostructured galvanic coatings from tungstate containing melts V. V. Malyshev, A. I. Gab, D.-M. Ya. Bruskova, T. M. Dmytrenko, M. Gaune-Escard	77-86
Synthesis of nanostructured coatings molybdenum (tungsten) – nickel (cobalt) in tungstate melts V. V. Malyshev, D. B. Shakhnin, A. I. Gab, T. F. Lukashenko, O. Yu. Dmytrenko	87-96
Highly photosensitive and radiant energy-saving molecular switches L. V. Devadze, J. P. Maisuradze, G. Sh. Petriashvili, Ts. I. Zurabishvili, N. O. Sepashvili, Sh. A. Akhobadze	97-102

Thin-film SOI transistor as base of generation of smart nanosensors of external influences with improved properties A. V. Leonov, V. N. Mordkovich, M. I. Pavlyuk	103-110
GaN monolayer films on GaAs surface (001): Obtaining and optical studies – <i>in Russian</i> V. L. Berkovits, V. P. Ulin, G. N. Iluridze, T. A. Minashvili, K. D. Davitadze, A. V. Gigineishvili, Z. U. Jabua	111-114
Obtaining of new polytetrafluoroethylene based tribotechnical composite materials and studying their properties – <i>in Georgian</i> E. Kutelia, D. Gvrntsadze, L. Rurua	115-120
Features of synthesis of gold nanoparticles using reagents of green chemistry T. I. Pavliashvili, E. C. Gelagutashvili, A. A. Tutunjyan, G. I. Tsertsvadze	121-124

Regular Papers

Location of interstitial light atoms in vanadium hydrides (deuterides) N. Z. Namoradze, I. G. Ratishvili	125-130
Removal of Fe (III) from aqueous solution by bio adsorption M. Azadi, Y. Mirzaie, Z. Shams Ghahfarokhi, A. Ebrahimitalab, A. Teimouri	131-144
Effect of thermal treatment on hot-pressed isotopically modified boron carbide $^{10}\text{B}_4\text{C}$ – <i>in Russian</i> Z. Z. Mestvirishvili, Sh. G. Zurabishvili, T. Z. Mestvirishvili, Kh. T. Bluashvili, A. V. Sitchinava, N. V. Jalabadze	145-152
Actual problems of boron-neutron-capture-therapy and prospects for its implementation in Georgia – <i>in Georgian</i> D. Arutinovi	153-202
About physical nature of some peculiarities of primary cosmic radiation nuclei and gamma quanta spectra T. T. Barnaveli, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva	203-212
On experimental methods for studying of mechanical properties of solids – <i>in Russian</i> M. V. Galustashvili, D. G. Driaev	213-222

Nanochemical processes under conditions of geological repository: 1. Evolution of bentonite buffer O. M. Lavrynenko, B. G. Shabalin, O. Yu. Pavlenko	223-238
Nanochemical processes under conditions of geological repository: 2. Steel–bentonite interface O. M. Lavrynenko, B. G. Shabalin, O. Yu. Pavlenko	239-258
Influence of physical factors on blood outdraining volume – <i>in Georgian</i> M. Chikhladze, M. Chikhladze, O. Ketiladze	259-262
Change of biomass of cyanobacteria <i>Spirulina platensis</i> in nutrient medium Zarrouk at introducing of known amount of chemical elements: Cr, Se, Zn, Ni, Cu, Ag, Cd, and Hg, separately – <i>in Georgian</i> N. Kuchava	263-272
Regiocontrolled synthesis of double condensed oligo-, poly-, and cyclophosphates, their characterization and possible solid-state applications M. Avaliani, E. Shapakidze, N. Barnovi, D. Dzanashvili, G. Todradze, V. Kveselava, N. Gongadze	273-284
A study of the condensed copper-containing nanomaterials D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, A. Jishiashvili, A. Chirakadze, V. Gobronidze	285-290
“Permittivity” of single-layer BN sheet L. Chkhartishvili	291-292
Influence of Mg on uptake of Zn, Cu, and Cr by <i>Arthrobacter globiformis</i> 151B – <i>in Georgian</i> A. Rcheulishvili, L. Tugushi, E. Ginturi, M. Osepashvili, O. Rcheulishvili, M. Gurielidze	293-298
Single channel laser rangefinder with aspheric concentrating mirror – <i>in Georgian</i> T. I. Khachidze, D. G. Zardiashvili, G. T. Mchedlishvili	299-302

Chronicle

International Conference on Composites or Nano Engineering – 26 – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili	303-310
Professor Alex Gerasimov at ICANM 2018 – <i>in Georgian</i> L. Chkhartishvili	311-314

Contents.

Inorganic Materials Science – 2018 – <i>in Georgian</i>	
A. Gachechiladze	315-318
2nd International Conference and Exhibition on Nanotechnology – <i>in Georgian</i>	
L. Chkhartishvili	319-322
Conference on Nanoscience and Nanotechnology N & N 2018 – <i>in Georgian</i>	
L. Chkhartishvili	323-328
5th International Conference “Nanotechnologies” – <i>in Georgian</i>	
V. Mikelashvili	329-334

HEAVY HOLE- AND LIGHT HOLE-TRION STATES IN ELLIPSOIDAL QUANTUM DOT

Y. Y. Bleyan¹, D. B. Hayrapetyan^{1,2}

¹ Department of General Physics & Quantum Nanostructures
Russian–Armenian University
Yerevan, Armenia
yurableyan96@gmail.com

² Institute of Physics, Nanotechnology & Telecommunications
Peter The Great Saint-Petersburg Polytechnical University
Saint-Petersburg, Russia
dhayrap82@gmail.com

Accepted December 25, 2018

Abstract

The heavy hole and light hole negative trions, which consist of two electrons bound by a hole, are considered in strongly prolate ellipsoidal quantum dot.

The negative trion, which consists of two electrons bound by a hole, is the semiconductor analogue of the hydrogen ion H^- . As the exciton is neutral, its attraction is very weak and the trion can only be observed at very low temperatures. Hence, the existence of trions was proposed more than 50 years, but it was identified only, in the 1990's, in semiconductor quantum wells [1 – 4].

As it is known, the reduced dimensionality enhances considerably the binding energy of charged excitons and, thus, facilitates the experimental observations. In this context the investigation of negative trions in semiconductor quantum dots (QD) is very promising. QDs are structures in which the charge carriers (electrons or holes) are confined in all three dimensions. In such nanometer QDs, some novel physical phenomena and potential electronic device applications have generated a great deal of interest [5 – 8]. We will consider heavy hole and light hole negative trions in strongly prolate ellipsoidal quantum dot (SPEQD).

The ground state of the negative trion is a singlet state; therefore, ground state spatial trial wave function of the negative trion is symmetric with respect to the interchange of the position vectors of the electrons (holes).

The variation function for the negative trion will be constructed on the single-particle wave functions and will have the following form [9]:

$$\Psi_{trion}(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \vec{\rho}_a) = C \psi_{100}(\vec{\rho}_1) \psi_{100}(\vec{\rho}_2) \psi_{100}(\vec{\rho}_a) \times \sum_{i_1^2 i_2^2} \sum_{j_1 j_2 j_{12}} c_{i_1^2 i_2^2 j_1 j_2 j_{12}} (1 + P_{12}) e^{-\alpha_1^{i_1} \rho_{1a}^2 - \alpha_2^{i_2} \rho_{2a}^2 - \alpha_{12}^{i_{12}} \rho_{12}^2} \times e^{-\beta_1^{i_1} \rho_{1a}^2 - \beta_2^{i_2} \rho_{2a}^2 - \beta_{12}^{i_{12}} \rho_{12}^2}, \quad (1)$$

where C is normalization constant, $\rho_{jk} = |\vec{\rho}_j - \vec{\rho}_k|$, $j, k = \{1, 2, a, b\}$, α , β , and γ are variation parameters. These parameters can be determined after minimizing the integral:

$$E_{X^-} = \langle \Psi_{trion}(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \vec{\rho}_a) | \hat{H} | \Psi_{trion}(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \vec{\rho}_a) \rangle. \quad (2)$$

Here \hat{H} is the Hamiltonian of the system, which is described by the following form:

$$X^-, \hat{H} = \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j^*} + V_{int}(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2, \vec{\rho}_a) + \sum_j U_{conf}(\vec{\rho}_j, z_j), \quad j = \{1, 2, a\}. \quad (3)$$

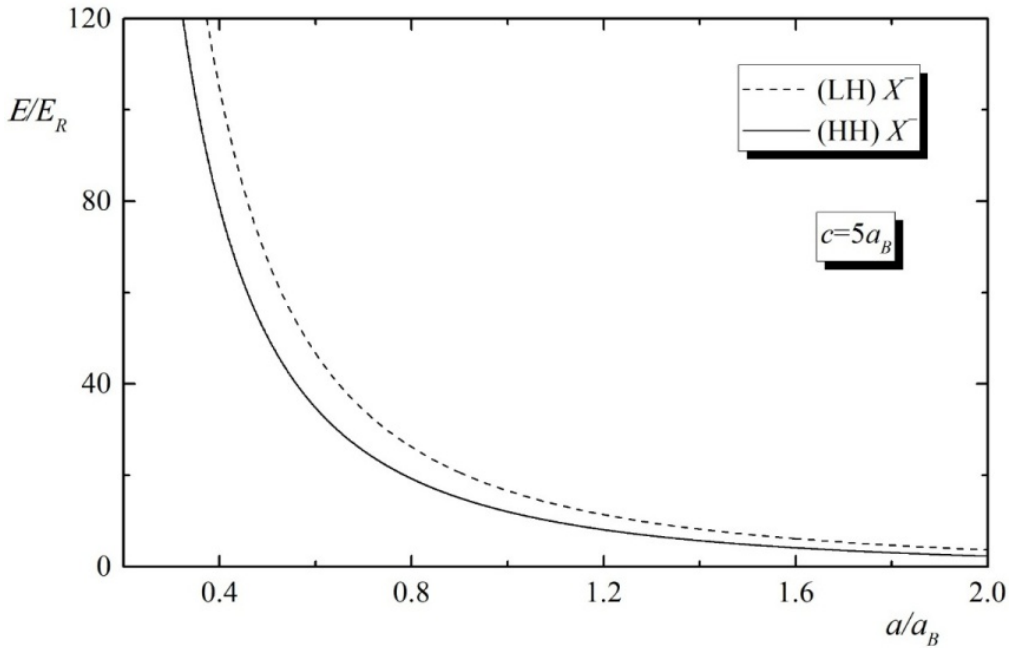


Figure 1. Dependencies of heavy hole and light hole negative trions' energies on small semiaxis, when value of large semiaxis is fixed.

Applying the variation method one can calculate the energy of negative trions for the ground level. **Figure 1** shows the dependencies of heavy hole and light hole negative trions' energies on the small semiaxis. As it can be seen from the **Figure 1** the energy of negative trions decreases with the increase of the small semiaxis.

Let us proceed to the calculation of the binding energy. For two types of negative trions expressions for the binding energy are defined below:

$$\begin{aligned} E_{bind}(X_\ell^-) &= (2E_e + E_{\ell h}) - E(X_\ell^-), \\ E_{bind}(X_h^-) &= (2E_e + E_{hh}) - E(X_h^-). \end{aligned} \quad (4)$$

Here E_e , $E_{\ell h}$ and E_{hh} are the energies of the electron, light hole and heavy hole respectively, in the SPEQD. The binding energies of negative trions are depicted in the **Figure 2**.

The binding energy of the heavy hole negative trion is more than the energy of the light hole negative trion, as the effective mass of the heavy hole is more than the light hole one.

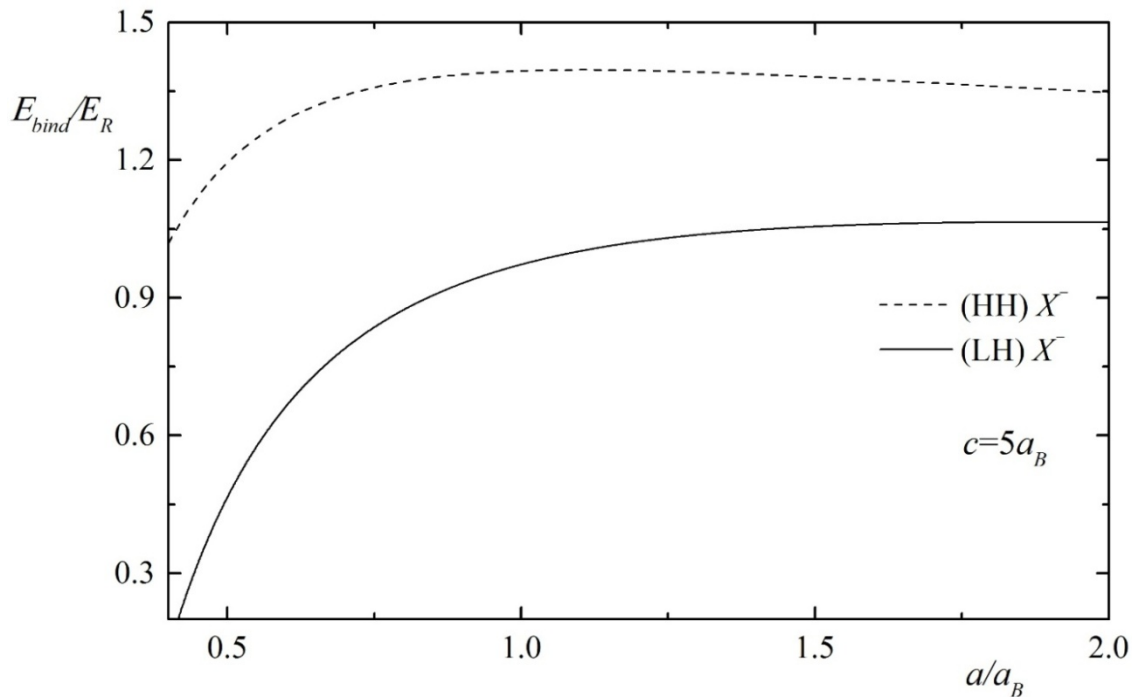


Figure 2. Dependencies of heavy hole and light hole negative trions' binding energies on small semiaxis, when value of large semiaxis is fixed.

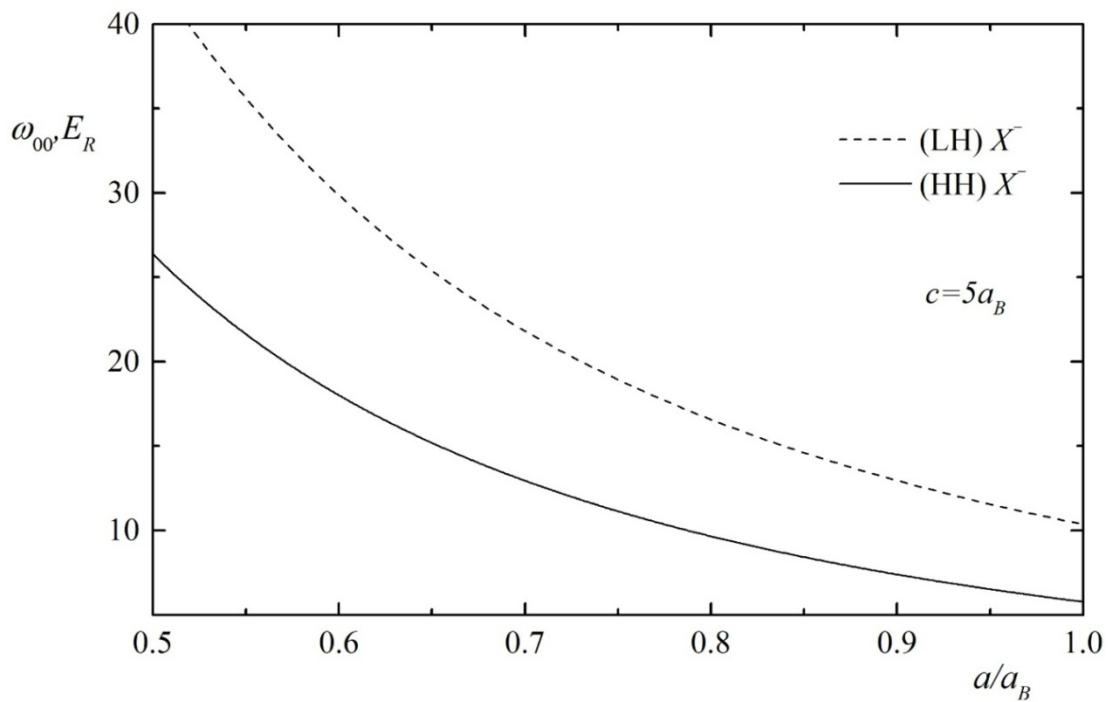


Figure 3. Dependencies of heavy hole and light hole negative trions' recombination energies on small semiaxis, when value of large semiaxis is fixed.

As the next step let us calculate the recombination energies of negative trions, calculated according to the following formulas:

$$\begin{aligned}\omega_f(X_\ell^-) &= E^{(i)}(X_\ell^-) - E_e^{(f)}, \\ \omega_f(X_h^-) &= E^{(i)}(X_h^-) - E_e^{(f)},\end{aligned}\tag{5}$$

where indices i and f are the initial and final states, respectively. The recombination energy is defined as a difference between the total energies of the initial and final states after recombination. The corresponding dependencies of heavy hole and light hole negative trions' recombination energies on the small semiaxis are shown in the **Figure 3**.

It is evident from the **Figure 3** that the recombination energy of negative trions decreases with the increase of small semiaxis. Note that the dependencies of heavy hole and light hole negative trions' recombination energies on the large semiaxis are not shown as the impact of the small semiaxis is greater than the impact of the large semiaxis.

References

1. W. Xie. Chem. Phys., 2012, 408, 69-74.
2. M. A. Lampert. Phys. Rev. Lett., 1958, 1, 450.
3. B. Stebe, A. Ainane. Superlatt. & Microstruc., 1989, 5, 545.
4. A. J. Shields, M. Pepper, M. Y. Simmons, D. A. Ritchie. Phys. Rev. B, 1995, 52, 7841.
5. B. Stebe, A. Ainane, F. Dujardin. J. Phys. Cond. Matter, 1996, 8, 5383.
6. W. Xie. Solid State Comm., 2001, 118, 305.
7. E. Anisimovas, F. M. Peeters. Phys. Rev. B, 2003, 68, 115310.
8. C. Riva, F. M. Peeters, K. Varga. Phys. Rev. B, 2000, 61, 873.
9. B. Szafran, B. Stebe, J. Adamowski, S. Bednarek. Phys. Rev. B, 2002, 66, 165331.

STRUCTURAL STUDIES OF POLYIMIDE FILMS. SIZE EFFECT

V. G. Geidarov¹, I. S. Braude¹, N. N. Gal'tsov¹,
Yu. M. Pohribnaya¹, V. A. Lototskaya¹, N. A. Aksenova²

¹ B.Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering
National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkiv, Ukraine
geidarov@ilt.kharkov.ua

² Ukrainian State University of Railway Transport
Kharkiv, Ukraine

Accepted December 14, 2018

Abstract

Amorphous polymerized films of 4,4'-difinyleneoxidepyromellitimide with thickness of 125 and 75 μm , after stretching, were investigated by the structural method. The findings of the study results in that stretching of polymer films with thickness of 75 μm do not cause cardinal changes in the structure, while the deformation of polymer films with thickness of 125 μm leads to the appearance of regions with long-range order in the sample.

Introduction

One of the clear features of molecular crystals is the influence of the orientation subsystem on the structural [1], strength [2], and magnetic [3] properties. The properties and structure of molecular solids is determined by the presence of long-range order in the translational and rotational subsystems. The low-temperature phase of solid nitrogen has a long-range order in the orientation and positional subsystems [4]. Another extreme case is the absence of long-range order in the orientation and positional subsystems in solid thiophene molecules [5]. And, finally, an intermediate type of molecular solids is a solid with long-range order in the centers of molecule mass and without long-range order in molecular orientations [6]. A feature of molecular solids is that the interaction between molecules (van der Waals) is much weaker than between atoms. For films consisting of molecular solids, the contribution of the surface can be decisive. Thus, solid Xe in thin films forms hcp lattice, and in massive bodies, fcc [7]. The contribution of surface energy affects not only on the structure of molecular films, but also affects on thermal properties. The thermal conductivity of a polyimide film [8] at high temperatures, with increasing thickness, changes by an order of magnitude earlier [9, 10], in amorphous films formed by a chain polymer of the type PM-A, the ordering of macromolecules along the axis of strain was observed, as well as the mutual ordering of nearby molecules, i.e. the formation of "harnesses" [11].

The aim of the work is to determine whether the thickness affects the structural characteristics of an amorphous film formed by polymer chain molecules.

Experimental

The samples are films of 4,4'-difinelenoxyppyromellitimide with a thickness of 125 (“thick”) and 75 μm (“thin”). Methods and techniques for producing polymer films were described in detail in [12]. The mechanical properties of polymer films were studied under the conditions of uniaxial stretching on an FPZ–100/1 tensile machine, at room temperature and at liquid nitrogen temperature [13]. Before stretching at low temperatures, the samples were kept in a cryostat for at least 30 min.

Structural studies were carried out at room temperature on an X-ray diffractometer DRON–2 with Bragg–Brentano focusing [14] in the K_{α} radiation of a copper anode [15]. The X-ray diffraction patterns were taken in the angle range 2θ from 4 to 70°.

The procedure of the experiment: in the first stage, an X-ray diffraction pattern was taken from non-deformed polymer film (of appropriate thickness) at room temperature. Then, at room or liquid nitrogen temperature, films were stretched at a speed of 7.6 mm/min, followed by recording of the deformation curves. Further, after breaking the sample, an X-ray of the destroyed sample was performed.

Results and discussion

The research resulted, the diffraction patterns were obtained from original (non-deformed) samples (**Figure 1**).

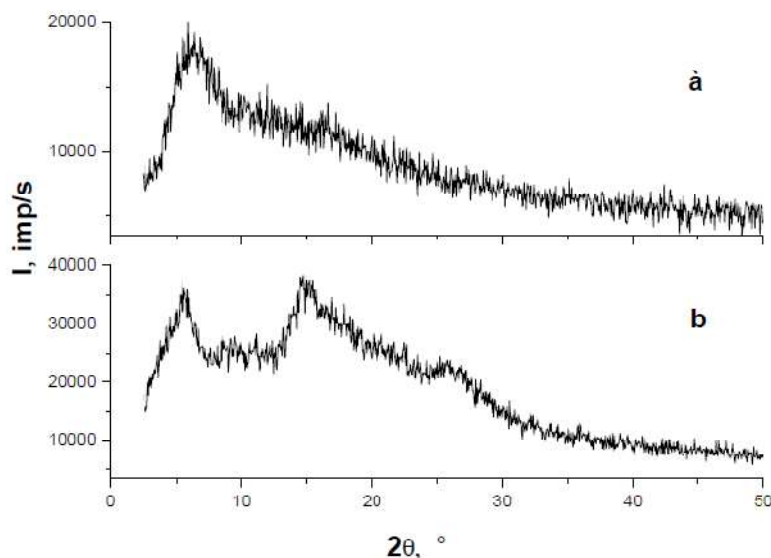


Figure 1. Diffraction patterns were obtained from original (non-deformed) samples of thickness: (a) and (b) 125 μm .

On diffractograms (**Figure 1**) there are only wide maxima. This fact suggests that we are dealing, as in [16], with amorphous films. On the diffractogram of a “thin” polymer film (**Figure 1a**), one broad maximum is observed, which means that throughout the thickness of the film the density of distribution of polymer molecules is the same. In contrast, to the films studied in [9, 10, 17] and the “thin” film (**Figure 1a**), the diffractogram from the “thick” sample (**Figure 1b**) as indicated several broad maxima, which is evidence of the presence of an uneven density distribution substances.

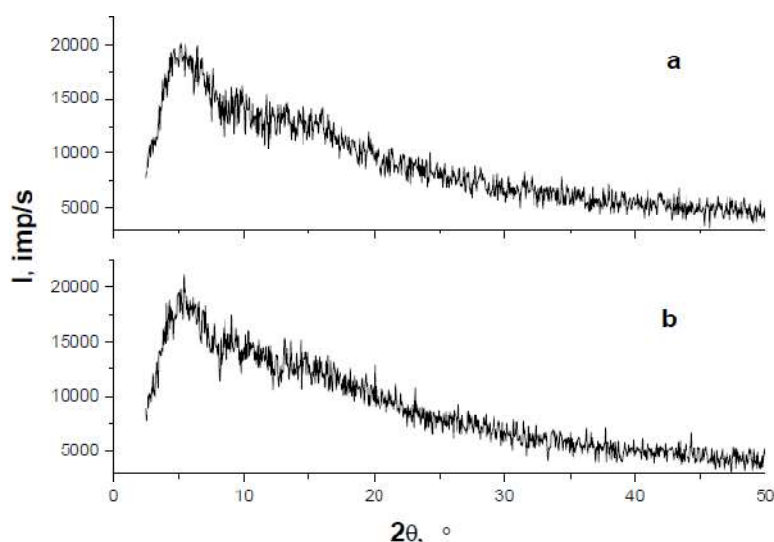


Figure 2. X-ray diffraction patterns for samples of thickness 75 μm after deformation at: (a) room and (b) liquid nitrogen temperatures.

On X-ray diffraction patterns obtained from “thin” films after deformation at room (**Figure 2a**) and liquid nitrogen (**Figure 2b**) temperatures, there are no qualitative changes compared with the original sample (**Figure 1a**) and diffractograms obtained in [10, 16]. The reason for this, in our opinion, may be an insufficiently large load (force) applied to the sample or relaxation processes occurring at high velocity. The diffractograms obtained from the “thick” samples after deformation (**Figure 3a** and **3b**) are very different from the diffractograms of the original sample (**Figure 1b**). Narrow lines appeared on the diffractograms (**Figure 3a** and **3b**), with a half-width of about 0.3° (marked with asterisks in the figure).

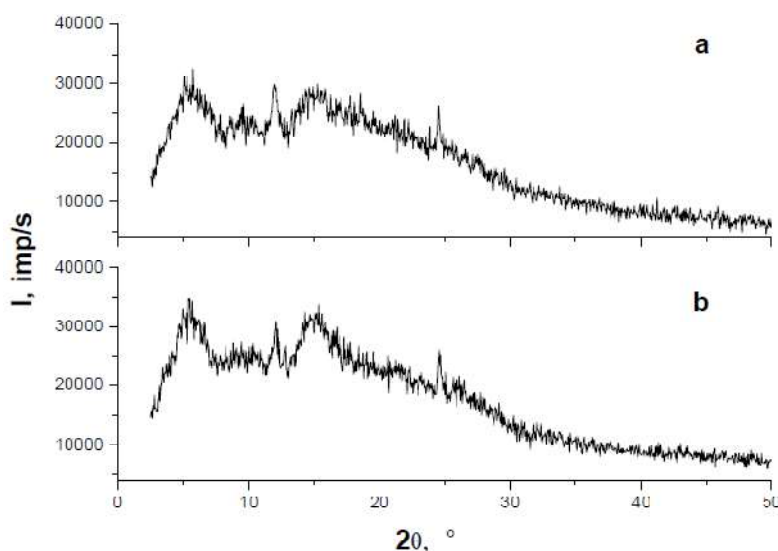


Figure 3. X-ray diffraction patterns for samples of thickness 125 μm after deformation at: (a) room and (b) liquid nitrogen temperatures.

This may mean that areas with long-range order appeared as a result of the deformation in the sample. Thus, in the film either crystallization occurred, or ordering of a part of the macromolecules, as a result of the applied external force. We cannot unequivocally state that crystallization took place in the sample, because on the diffractograms (**Figures 3a** and **3b**) few lines are visible, and those lines that are visible belong to one set of reflecting planes. We also

cannot clearly prove that the regions of short-range order formed in the sample are the result of the ordering of polymer molecules, as was proposed in [9]. To answer the question, what structure has areas with long-range order, further research is needed.

Conclusions

The following conclusions can be made from the results of the structural studies of polymer films of 4,4'-difinylene oxide pyromerellitimimide.

- With an increase in the thickness of polymer amorphous films, irregularity in the density distribution of a substance over the thickness is observed.
- Deformation of polymer films with a thickness of 75 μm does not cause essential structural changes.
- Under the action of a load in a polymer film with a thickness of 125 μm , regions with long-range order are formed.

References

1. V. V. Danchuk, N. N. Gal'tsov, M. A. Strzhemechny, A. I. Prokhvatilov. *Low Temp. Phys.*, 2004, 30, 118.
2. L. A. Alekseeva, M. A. Strzhemechny. *Low Temp. Phys.*, 2012, 38, 534.
3. Yu. A. Freiman, H. J. Jodl, Y. Crespo. *Phys. Rep.*, 2018, 743, 1.
4. N. N. Galtsov, O. A. Klenova, M. A. Strzhemechny. *Low Temp. Phys.*, 2002, 28, 365.
5. G. A. Vdovichenko, A. I. Krivchikov, O. A. Korolyuk, O. O. Romantsova. *Low Temp. Phys.*, 2014, 40, 1112.
6. J. F. Gebbia, M. A. Ramos, D. Szewczyk, A. Jezowski, A. I. Krivchikov, Y. V. Horbatenko, T. Guidi, F. J. Bermejo, J. Ll Tamarit. *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 119, 215506.
7. V. G. Manzhelii, A. I. Prokhvatilov, V. G. Gavrillko, A. P. Isakina. *Handbook of Structure and Thermodynamic Properties of Cryocrystals*, 1999, New York, Begell House Inc.
8. R. Radebaugh, N. V. Frederick, J. D. Siegwath. *Cryogenics*, 1973, 13, 43.
9. I. S. Braude, N. N. Gal'tsov, V. G. Geidarov, G. I. Kirichenko, V. V. Abraimov. *Low Temp. Phys.*, 2016, 42, 204.
10. I. S. Braude, N. N. Gal'tsov, V. G. Geidarov, G. I. Kirichenko, V. A. Lototskaya, Yu. M. Plotnikova. *Low Temp. Phys.*, 2017, 43, 1226.
11. V. A. Karachevtsev, A. M. Plokhotnichenko, A. Yu. Glamazda, V. S. Leontiev, I. A. Levitsky. *Phys. Chem.* 2014, 16, 10914.
12. V. I. Gul. *Materials of Polymer Films*, 1972, Moscow, Khimya.
13. V. A. Lototskaya, L. F. Yakovenko, E. N. Aleksenko, V. V. Abraimov, W. Zh. Shao. *East. Eur. J. Phys.*, 2017, 4, 44.
14. E. Lifshin. *X-ray Characterization of Materials*, 1999, New York, Wiley-VCH.
15. L. I. Mirkin. *Handbook of X-ray Analysis of Powder Crystals*, 1961, Moscow, Fizmatgiz.
16. S. Isoda, H. Shimada, M. Kochi, H. Kambe. *J. Pol. Sci.*, 1981, 19, 1293.
17. V. G. Geidarov, I. S. Braude, N. N. Gal'tsov, Yu. M. Pohribnaya. *Mol. Crys. & Liquid Crys.*, 2018, 661, 20.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ ИЗ ЖИДКОЙ ШИХТЫ

А. Микеладзе¹, О. Цагарейшвили¹, Л. Чхартишвили¹,
Р. Чедия², Р. Цискаришвили²

¹ Лаборатория бора и композитных материалов
Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе
Тбилиси, Грузия
chkharti2003@yahoo.com

² Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили
Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия

Принята 22 июня 2018 года

Аннотация

Разработана технология получения нанокристаллических систем широкого спектра распылением растворов солей соответствующих компонентов в жидких органических соединениях в реакторе с восстановительной или карбидообразующей средой. После пиролиза, селективных процессов восстановления и карбидизации получается порошок, каждая частица которого может состоять из нанокристаллических (размер кристалликов 10 – 80 нм, в зависимости от исходного раствора) компонентов – металлов, оксидов, карбидов и квазибинарных керамик. Этим способом были получены: (1) дисперсно упрочненные переходные металлы и сплавы с повышенной прочностью при сохранении пластических свойств; (2) нанокристаллические металлокерамики на основе карбидов титана, вольфрама и бора с высокой твердостью и повышенной прочностью; и (3) нанокристаллическая керамика на основе композиции карбида бора и диборида титана V_4C-TiB_2 с высокой твердостью и повышенной ударной вязкостью.

1. Введение

Как известно, свойства наноструктурных материалов существенно отличаются от свойств тех же материалов в крупнокристаллическом состоянии. Расположение атомов и их межъядерные расстояния в наночастицах и в обычных кристаллах существенно различаются: изменяются межатомные расстояния, энергии связи, данные поверхностного натяжения. В наночастицах значительная доля атомов располагается на поверхности, геометрическая интерпретация которой неоднозначна. Границу малых сферических частиц можно провести через центры внешних атомов.

Макроскопическое понятие твердого и жидкого состояний, ввиду отсутствия дальнего порядка, неприменимо к наноагрегатам, размеры которых соизмеримы с

областями ближнего порядка в жидкости. Это, в свою очередь, инициирует радикальные изменения в структуре в целом, в спектре атомных колебаний, в диффузионных и других транспортных процессах.

В ультрадисперсных системах практически отсутствуют термодинамически равновесные вакансии. Дислокации в них не обнаруживаются ни методом электронной микроскопии, ни методом аннигиляции позитронов, что представляется естественным, поскольку размер дислокационной петли на порядок больше размера частицы. Нанокристаллические частицы проявляют большую склонность к двойникованию и к образованию различных дефектов упаковки. Поэтому, все процессы, проходящие на фоне релаксации дефектной структуры, качественно изменяются. В частности, не наблюдается первичная рекристаллизация. Процессы рекристаллизации и спекания взаимообусловлены и протекают симбатно при температурах $(0.1 - 0.3) T_m$, тогда как в грубодисперсных системах область температур спекания лежит в интервале $(0.5 - 0.7) T_m$ (T_m – температура плавления). При кристаллизации такой структуры, в связи с выделением избыточного свободного объема и обогащения границ вакансиями, увеличивается диффузионная пластичность границ наночастиц. Возникают «каналы деформации», которые, по существующим представлениям, могли бы объяснить механизм пластической деформации в нанофазных материалах.

В многофазных нанокристаллических материалах прочность разных фаз различна. В зависимости от соотношения этих фаз, уровня межфазных напряжений и степени их релаксации, можно менять прочностные характеристики материалов. В сплавах с межчастичными расстояниями менее 100 нм, повышение прочности может достигать нескольких сотен МПа.

Наиболее перспективным подходом к проблеме разработки новых прочных материалов представляется создание композиции стабильных фаз, которые с матрицей практически не взаимодействуют вплоть до точки плавления. Необходимое условие этого заключается в высокой дисперсности компонентов, так как при наличии в матрице подобных включений в достаточной концентрации не происходит преимущественного накопления частиц по дефектам зерен и межзерновым границам и таким образом низкотемпературная пластичность не ухудшается.

В частности представляет интерес разработка композиционных сплавов, где металл переходит в керамику с непрерывным изменением структуры, морфологии и свойств, что предотвращает возникновение внутренних напряжений и тем самым появляется возможность сочетания полезных свойств металла и керамики. Ниже дается краткий обзор проделанных нами ранее в данном направлении исследований.

Еще в работе [1] на примере образцов железа и железо-никелевого сплава с включениями в виде частиц оксида алюминия, было продемонстрировано, что введение ультрадисперсных частиц оксидов в матрицу металлов и металлических сплавов приводит к упрочнению материала. Дело в том, что когда частицы оксида высокодисперсны (~ 10 нм) и равномерно распределены по матрице, связь с матрицей они осуществляют с помощью буферных слоев поверхностно-активных атомов и материал упрочняется. Вместе с тем, эти включения не блокируют источники дислокаций в процессе пластической деформации, обеспечивая сохранение высоких пластических свойств. Наиболее подходящим методом получения требуемых высокодисперсных компонентов

можно считать применение жидкостной шихты. Нами были разработаны несколько различных химических методов этого рода.

В работе [2] описана технология получения металло-керамических композитных порошков реакционным распылением растворов солей соответствующих металлов с последующим селективным восстановлением. Исследовались металлы группы железа Fe, Ni и Co; а также – сплав Fe–Ni с добавками оксида алюминия Al_2O_3 или лантана La_2O_3 . Сделан вывод, что на величину упрочнения влияет не только дисперсность, но и степень сродства материала частиц с матрицей: очевидно, что при высоких температурах поверхностно-активные элементы будут стараться преобразовать мелкозернистую структуру.

Для промышленного изготовления нанокристаллических материалов, в частности карбидов и твердых сплавов, был разработан метод, использующий подходящие растворы солей металлов или их расплавы [3]. Низкотемпературный (800 – 900 °C) пиролиз, проводимый в атмосфере водорода, позволяет получать шихту для изготовления нужного нанокристаллического карбида или сплава. В качестве источников металлов служили их хлориды: WCl_6 , $TiCl_4$, $MoCl_5$, $CoCl_2$ и $NiCl_2$. В конечном продукте были обнаружены карбиды (TiC , WC и Mo_2C), двойные карбиды (Co_6W_6C и Co_2W_4C), некоторые более сложные карбиды и твердые сплавы (Mo_2C-Ni и $WC-Co$).

Нанокристаллические металлокерамические порошки могут быть изготовлены [4] путем впрыскивания жидких солей соответствующих металлов в реактор с окислительной атмосферой и последующим восстановлением в водороде. Например, для получения оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, использовали смесь водных растворов хлорида иттрия и нитрата циркония. Их распыляли на кварцевой подложке и воду выпаривали при температуре ~ 400 °C. Затем образцы нагревали до ~ 800 – 900 °C и восстанавливали в атмосфере водорода, а часть их отжигали при температуре ~ 1100 °C. Размер полученных кристаллитов составлял ~ 140 нм.

В [5] была описана отличная технология получения нанодисперсных порошков карбида бора при относительно низких температурах, ~ 400 °C, из молекулярного водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, в качестве источника углерода, и ангидрида бора B_2O_3 , в качестве источника бора. Карбиды бора, полученные последующей термообработкой при ~ 1250 и 1600 °C, имеют размер частиц ~ 300 и 600 нм соответственно. Для повышения растворимости раствор нагревали до ~ 100 °C. Шихту переводили в твердое состояние с применением метода распыления раствора, что означает распыление нагретой, жидкой шихты внутри реактора, предварительно подогретого до ~ 400 °C. Полученная твердая шихта в основном состоит из высокодисперсного углерода (сажи) и ангидрида бора. Следующий этап карбонизации бора заключается в синтезе карбида бора из этой шихты в атмосфере аргона. Выход порошка карбида с формулой $B_{4.15}C$, полученного при ~ 1250 и 1600 °C, составлял 87 и 95 %, соответственно.

Был разработан способ получения новых высокопроизводительных нанокристаллических сцинтилляционных материалов – титанатов Lu_2TiO_5 и $Lu_2Ti_2O_7$. Среди методов получения силикатов лютеция золь-гель-синтез, основанный на реакциях гидролиза соединений кремния и последующей конденсации в присутствии соединений лютеция, известен как наиболее универсальный и дешевый. По аналогии, вышеупомянутые титанаты синтезировали этим способом с использованием водных растворов спиртов.

Была также разработана технология получения широкого спектра нанокристаллических твердых металлов на основе карбидов титана в результате высокотемпературного (~ 900 °C) химического взаимодействия гидрида титана и солей связующих металлов с углеводородными соединениями. Конкретно, нанокристаллические карбиды были получены в результате реакций между анилином $C_6H_5NH_2$ и тетрахлоридом титана $TiCl_4$ и гексахлоридом вольфрама WCl_6 с пентахлоридом молибдена. Твердые металлы на основе этих материалов были образованы путем добавления в реакционную смесь хлоридов никеля и кобальта.

Повышение эксплуатационных свойств твердых сплавов на основе карбидов металлов традиционными методами практически уже невозможно. Реальным путем достижения этой цели является создание нанокристаллических систем, в которых размер частиц не превышает ~ 50 нм. Сравнительно хорошие результаты получаются способом химического синтеза из водных растворов солей W и Co. При этом карбидизация высушенных смесей происходит в контролируемой атмосфере, содержащей CO и газ-носитель. Однако, этот способ неприменим к титановой шихте из-за высокого сродства титана к кислороду: водный раствор способствует формированию Ti–O связей и последующий пиролиз в восстановительной среде всегда приводит к образованию TiO_2 . Поэтому в [6] было исследовано получение сплавов на основе карбидов титана методом химического синтеза с использованием в качестве реагентов гидридных соединений титана карбидо-образующих и связующих компонентов (например Ni, который в ряду металлов Fe–Co–Ni лучше связывает). Карбид титана TiC получали при температурах $800 - 900$ °C с использованием сажи или графита, пар органических соединений, гидрида титана, а также смеси газов CO, H_2 и CH_4 . Получение нанокристаллических порошков TiC+10%Ni – часть решения проблемы. Не менее важно так провести консолидацию материала, чтобы не ухудшить его нанокристалличность. Необходимая для этой цели быстрота процесса (ограничивающая рост зерен) осуществима искровым плазменным синтезом.

Как известно, в последнее время усилия направлены на создание так называемых гетеромодульных металлокерамических композиционных материалов, состоящих из высоко модульной керамики и металлической фазы в качестве эластичного связующего. Создание эффективных гетеромодульных материалов на основе карбида бора возможно, когда карбид бора имеет высокую степень дисперсии, а металлическое связующее обладает высокой адгезионной и низкой реакционной способностью к карбиду бора. Технология, разработанная в [7] для производства металлокерамических материалов на основе карбида бора, обеспечивает пиролиз (при $900 - 1100$ °C) прекурсоров, состоящих из аморфного бора, полимеров с углеродной цепью и соответствующих солей металлов. Каждая частица полученного порошка содержит как наноструктурированные компоненты карбида бора, так и связывающую металлическую фазу. Изготовленный металлокерамический продукт имеет повышенные параметры ударной вязкости и теплопроводности параллельно с сохраненными уникальными свойствами карбида бора.

В работах [8, 9] описана наша технология получения нанокристаллических металлокерамических композиционных порошков широкого спектра, суть которой заключается в распылении жидких растворов солей соответствующих компонентов и высокомолекулярных углеводородов в реактор с восстановительной или карбидообразующей средой при температурах $500 - 950$ °C. После селективных процессов

восстановлении или карбидизации получаем порошок, каждая частица которого может состоять из карбидов (ТС, WC, B₄C) и связующих металлов (Ni, Co, CuMn, CuTi). Технология обеспечивает высокую степень однородности распределения и дисперсности компонентов.

В настоящей работе разработана технология получения нанокристаллических систем распылением соответствующих жидких прекурсоров (компонентов) в реактор с восстановительной или карбидообразующей средой (**Рисунок 1**).

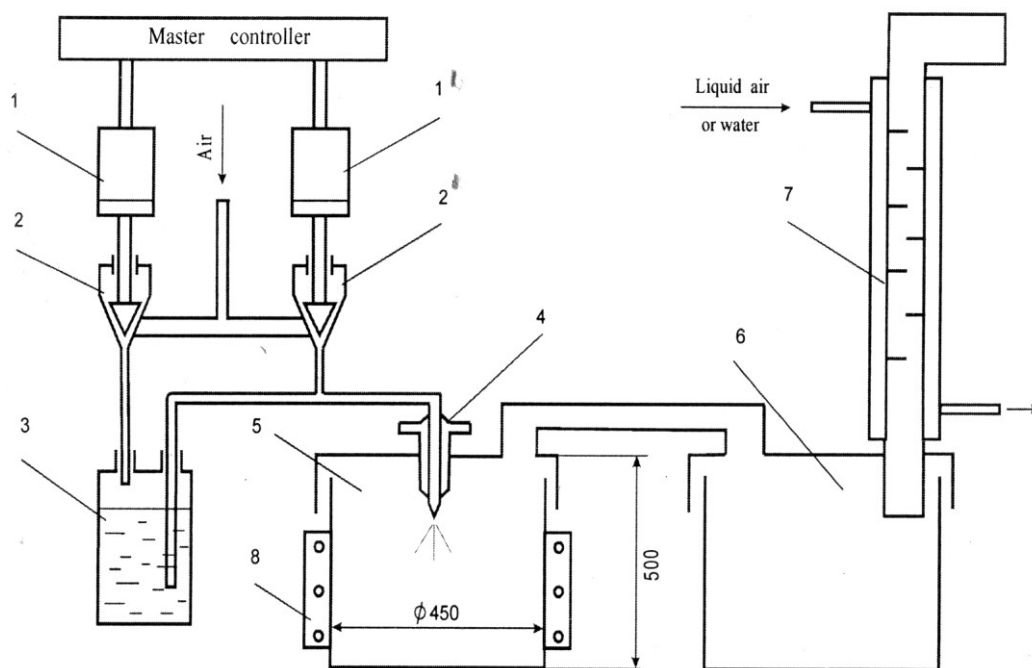


Рисунок 1. Схема установки для получения наноструктурных композитных порошков: 1 – электромагнит, 2 – дроссель, 3 – резервуар, экипированный нагревателем и миксером, 4 – инжектор, 5 – камера реактора, 6 и 7 – вытяжные камеры и 8 – печь.

Эксплуатация установки заключается в следующем: жидкая смесь компонентов вливается в резервуар 3. Магнитный пускатель перекрывает дроссель 2 и открывает дроссель 2'. В результате, вдуваемый воздух или аргон очищает инжектор от остатков жидкой смеси, предотвращая вероятность засорения инжектора. После полного испарения жидкости закрывается дроссель 2' и открывается дроссель 2, тем самым обеспечивается доступ смеси к инжектору. Периодичность процесса впрыскивания устанавливается в зависимости от интенсивности испарения жидкости.

Этим способом были получены композитные порошки с нанокристаллическими (10 – 80 нм) компонентами для создания:

- (1) Дисперсноупрочненные переходные металлы и сплавы с повышенной прочностью при сохранении пластических свойств;
- (2) Нанокристаллические металлокерамики на основе карбидов титана, вольфрама и бора с высокой твердостью и повышенной прочностью; и
- (3) Нанокристаллическая керамика на основе композиции карбида бора и диборида титана B₄C–TiB₂ с высокой твердостью и повышенной ударной вязкостью.

2. Дисперсноупрочненные переходные металлы и сплавы

Дисперсноупрочнённые металлы и сплавы были получены реакционным распылением растворов солей соответствующих металлов с последующим восстановлением. Эти металлы и сплавы характеризуются равномерно распределенными стабильными фазами, не взаимодействующими активно с матрицей вплоть до температуры плавления.

Таким образом можно получить порошки металлов (Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W и других) с равномерно распределенными оксидными (Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 и т.д.) включениями с дисперсностью ~ 10 нм. Полученные порошки дисперсноупрочненных металлов переплавляли в электродуговой печи в водоохлаждаемом медном тигеле для изготовления цилиндрических образцов.

Такие псевдосплавы формируются в результате протекания поверхностно-активных межфазных процессов. Необходимое условие создания таких материалов – высокая дисперсность (~ 10 нм) компонентов, так как при этом не происходит преимущественное скопление частиц по дефектам решетки и границам зерен и низкотемпературная пластичность матрицы не ухудшается. Физические свойства материалов с частицами дисперсностью ~ 10 нм качественно отличаются от свойств материалов в массивном состоянии, так как отношение суммарной площади границ к объему ультрадисперсных частиц на 4 – 5 порядков больше, чем в поликристалле с размером зерна $\sim 10^2$ мкм. В нанокристаллических материалах коэффициент диффузии по границам моnozерен увеличивается в десятки раз по сравнению с крупнокристаллическими, что вызывает аномалии в транспортных процессах, а также обуславливает диффузионную пластичность, которая реализуется по границам нанозерен при определённых температурных условиях.

Дисперсное упрочнение металлов зависит от правильного подбора упрочняющей фазы, процессов, происходящих на межфазных поверхностях, а также от размера и объёмного содержания частиц. Введение таких частиц в металл сложная технологическая задача и требует специальных разработок.

Для подтверждения наличия в наших образцах оксидных частиц высокой дисперсности, были проведены исследования (в Харьковском Политехническом институте, на Кафедре металловедения) композиционных порошков методом рентгеновского малоуглового рассеяния (РМР), суть которого заключается в дифракции рентгеновских лучей на мелких изолированных областях, имеющих другую электронную плотность, чем среда, в которой они диспергированы. Метод позволяет определить размер частиц в пределах 2 – 100 нм. Исследовали композитный порошок состава (по объёму) Ni+50% Al_2O_3 .

Съёмки проводились на высоковакуумном малоугловом дифрактометре при $\text{Cr } K_\alpha$ излучении. Степень дисперсности и объёмную концентрацию локальных рассеивающих неоднородностей электронной плотности определяли способом Гинье по кривым рассеяния, свободным от колимационных искажений (вызванных системой диафрагм).

Интенсивность первичного рентгеновского пучка измеряли калибровочным эталоном. Уровень интенсивности РМР порошками составляет примерно 10^3 от величины интенсивности первичного пучка, что свидетельствует о преимущественном совместном вкладе в рассеяние неоднородностей и свободной поверхности по сравнению с двойными

отражениями Вульфа–Брэгга и другими факторами. Выявленные рассеивающие неоднородности электронной плотности в порошке условно разделены на несколько фракций по среднеквадратической величине поперечного размера: 1,5, 1,5 – 9, 9 – 18 и 18 – 36 нм; а объемные вклады соответствующих фракций неоднородностей, содержащихся в порошке Ni+50%Al₂O₃, составляют 1,95·10⁻³, 1,6·10⁻⁴, 3,6·10⁻⁴ и 1,1·10⁻⁴. Из полученных результатов следует, что наибольшую объемную долю имеют дисперсные неоднородности размером 1,5 нм. Самые крупные неоднородности размером 18 – 36 нм имеют наименьшую объемную долю. Однако следует иметь в виду, что РМР также вносит вклад в рассеяние поверхностью каждой из частиц, и полученные результаты могут частично характеризовать дисперсность самих порошков.

Неметаллическую природу высокодисперсных неоднородностей подтверждает определение размера никелевых включений, выполненное по температурной зависимости магнитной восприимчивости порошка Ni+50%Al₂O₃. Точка Кюри порошка оказалась такой же, как у чистого никеля. Представляя исследуемый порошок диамагнитной матрицей из оксида алюминия, содержащего малые (1 – 10 нм) ферромагнитные однодоменные никелевые частицы, и зная значение магнитного насыщения образца, можно определить размер частиц. Проведенные исследования показали, что размер никелевых включений в порошке > 10 нм, поэтому предположили, что выявленные в порошке высокодисперсные неоднородности меньших размеров не являются металлическими включениями.

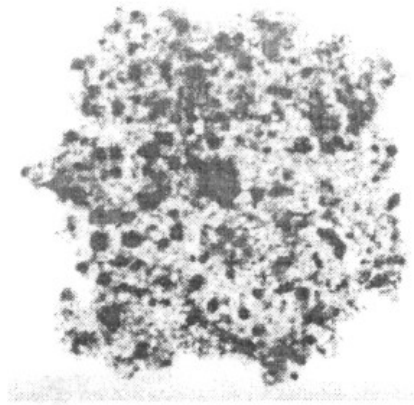


Рисунок 2. Агломерат Ni+50%Al₂O₃, × 59000.

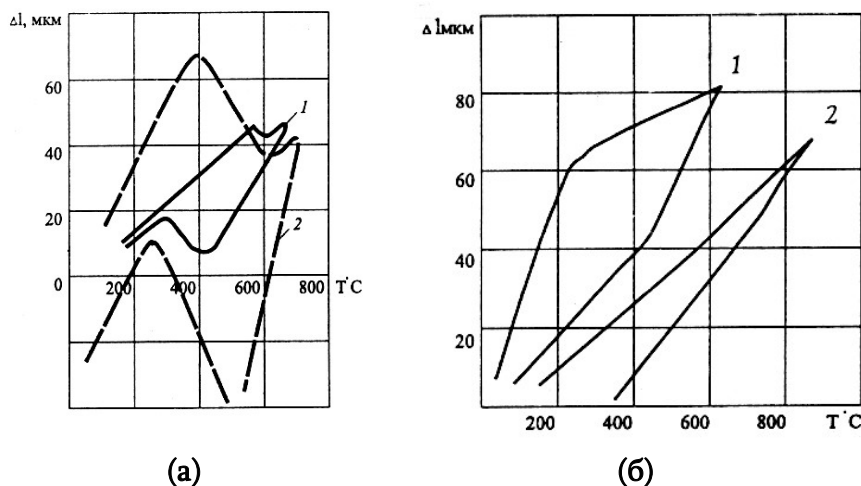


Рисунок 3. Фазовые превращения: (а) Fe+16%Ni – 1 и Fe+16%Ni+5%Al₂O₃ – 2 и (б) Co – 1 и Co+5%Al₂O₃ – 2.

Таким образом, наиболее вероятно, что существование выявленных микронеоднородностей электронной плотности обусловлено присутствием в композиционном порошке высокодисперсных включений Al_2O_3 . Для подтверждения этого провели исследования (в Кембриджском университете в Отделе материаловедения на ТЭМ типа JEOL-2000Ex), выполненные методом трансмиссионной электронной микроскопии. Так, на **Рисунке 2** показан агломерат Ni+50% Al_2O_3 , выявленный в результате исследований, состоящий из кристаллических частиц Al_2O_3 (темные) и Ni (светлые пятна).

Изучали влияние дисперсных частиц на характер α - γ превращений в Fe-Ni матрице и α - ϵ превращений – в кобальте. Эти матрицы выбрали из-за того, что в них образуются два разных типа ОЦК и ГПУ мартенситов, и эти процессы сопровождаются противоположными объемными эффектами (**Рисунок 3**).

Так, дилатометрические измерения Fe-Ni-сплава (**Рисунок 3а**, кривая 1) и этого же сплава с частицами Al_2O_3 (**Рисунок 3а**, кривая 2) показали, что в сплаве без частиц $\alpha \rightarrow \gamma$ превращение начинается при ~ 400 °С, тогда как с включениями Al_2O_3 превращение начинается при 450 °С. Кроме того, частицы резко уменьшают температурный гистерезис полиморфного превращения, объемный эффект и количество остаточного аустенита. Поэтому предположили, что дисперсные частицы создают препятствия мартенситному превращению. Для подтверждения этого провели дилатометрические измерения кобальта, как в чистом виде, так и с частицами Al_2O_3 . При ~ 400 °С ГПУ-кобальт переходит в ГЦК структуру (рис. 3, б, кр.1), дисперсные же частицы полностью подавляют превращение (**Рисунок 3б**, кривая 2). Эти исследования подтвердили предположение о дислокационном механизме мартенситного превращения.

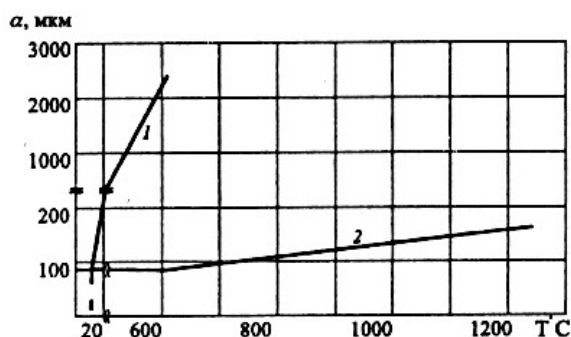


Рисунок 4. Влияние температуры отжига на размер зерна: 1 – Fe и 2 – Fe+3.5% Al_2O_3 .

Холоднодеформированное (обжатие на 90 %) дисперсноупрочненное литое железо, содержащее 3.5 % частиц Al_2O_3 , отжигали, ступенчато увеличивая температуру отжига (600, 900 и 1200 °С). При этом, размер зерна существенно не увеличивался, тогда как в контрольном образце (без частиц) после отжига при 600 °С размер зерна увеличивался на порядок (**Рисунок 4**).

Для изучения влияния дисперсных частиц на водородное охрупчивание железа исследовали (в Институте физической химии Польской Академии Наук, Варшава) механические свойства дисперсно-упрочненного железа при электролитическом наводороживании. Выявлено, что дисперсноупрочненное железо после наводороживания сохраняет вязкий характер разрушения. Отсутствует присущая ОЦК решетке водородная хрупкость.

Механические свойства сплавов изучали на образцах железа, подвергнутых предварительному отжигу при 700 °С, содержащих 5 % (по объему) дисперсных частиц Al_2O_3 и / или La_2O_3 . Диаграммы растяжения получены на разрывной машине Instron. Было показано, что дисперсные частицы существенно повышают предел текучести и прочности при сохранении высоких значений относительного удлинения (**Рисунок 5**). Степень упрочнения частицами Al_2O_3 выше, чем частицам La_2O_3 . Однако, частицы La_2O_3 , наряду с упрочнением, повышают пластичность (см. [2]).

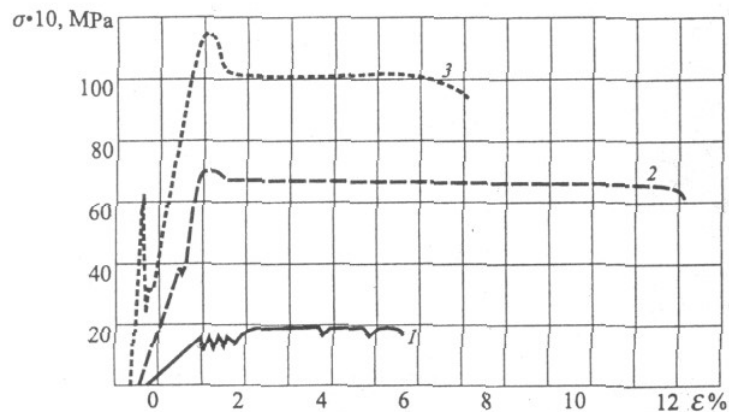


Рисунок 5. Диаграммы растяжения:

1 – Fe, 2 – Fe+3% La_2O_3 и 3 – Fe+3% Al_2O_3

Для изучения взаимодействия «матрица–частица» исследовали неупругие процессы методом амплитудозависимого внутреннего трения (АЗВТ) железа с частицами Al_2O_3 и / или La_2O_3 (**Рисунок 6**).

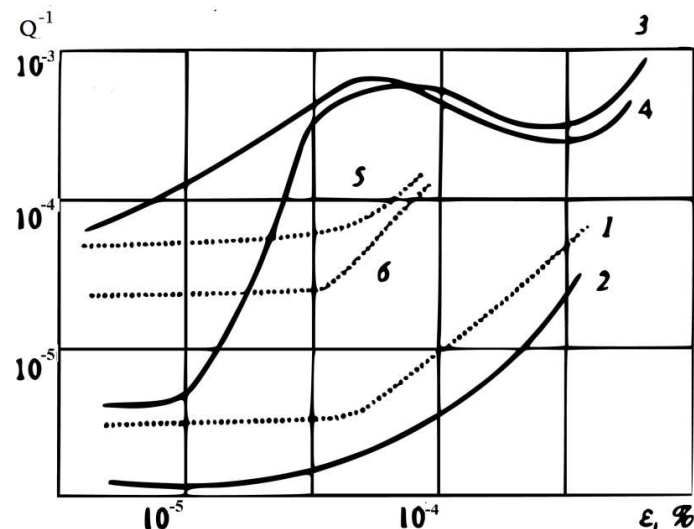


Рисунок 6. Зависимость декремента затухания от деформации:

1, 5 и 6 – Fe, 2 и 4 – Fe+4% Al_2O_3 и 3 – Fe+5% La_2O_3 . Деформация производилась при: 1 и 2 – 20, 3 и 6 – 350 и 4 и 5 – 400 °С.

Такой метод позволяет исследовать взаимодействие дисперсных частиц с движущимися дислокациями. Под действием приложенного внешнего напряжения, при движении краевой дислокации по механизму скольжения, ей приходится преодолевать периодически изменяющееся поле напряжений вдоль фронта равномерно расположенных частиц. Тогда Q^{-1} – декремент затухания, мера диссипации энергии, вызванной этим

взаимодействием. При комнатной температуре наблюдали амплитудонезависимую область при деформации $\varepsilon = (0.2 - 1) \cdot 10^{-4}$. В этих пределах (при $\varepsilon \sim 2 \cdot 10^{-5}$) дислокация может прогибаться между частицами и декремент затухания Q^{-1} не меняется. При увеличении деформации выше критического значения ($\sim 1.5 \cdot 10^{-4}$), дислокация начинает преодолевать частицы (**Рисунок 6**, кривые 1 и 2). Этот процесс активизируется > 300 °С. В частности, при 350 °С в образцах с La_2O_3 превышение критической деформации вызывает резкое возрастание затухания, а при $\varepsilon \sim 0.015$, Q^{-1} декремент принимает максимальное значение (**Рисунок 6**, кривые 3 и 4). Аналогичные процессы при 350 и 400 °С в чистом железе вызывают необратимые процессы, т.е. наклеп. В этом случае затухание мгновенное (**Рисунок 6**, кривые 5 и 6).

Таким образом, характер взаимодействия дисперсных частиц зависит от свойств частиц, дисперсности и равномерности их распределения, а также от степени сродства их с матрицей. Так, параметры несоответствия частиц Al_2O_3 и La_2O_3 с матрицей существенно различаются. La_2O_3 легче образует с матрицей изоморфные промежуточные фазы типа шпинели, которые, очевидно, сильнее связывают металл с частицами, тогда как Al_2O_3 химически инертен по отношению к матрице. Эти условия создают различные типы препятствий с различной степенью разупрочнения по температуре. Существование максимума на кривых АЗВТ доказывает преимущественную роль частиц и блокирующей способности скользящих дислокаций при повышенных температурах, вследствие чего повышаются жаропрочные свойства. Кроме того, La_2O_3 дольше сохраняет оптимальный размер зерна, форму межзеренных границ, дислокационную субструктуру и активнее влияет на процессы зернограницного проскальзывания при повышенных температурах, также эти частицы способствуют созданию более прочной связи оксидного слоя с поверхностью металла.

Свойства дисперсно-упрочненного материала, наряду с действующим механизмом упрочнения (по Оровану и Анселлу), во многом зависят от косвенных процессов, связанных со степенью сродства частиц с матрицей. Оптимальный подбор упрочняющих частиц позволяет существенно повысить прочностные и жаропрочные свойства металлов и сплавов при удовлетворительной пластичности и ударной вязкости материала.

3. Нанокристаллические металлокерамики на основе карбидов титана, вольфрама и бора

Металлокерамические материалы представляют собой керамическую матрицу с высоким модулем упругости и связывающими керамику компонентами, обладающими низким модулем упругости и характеризуются способностью эффективно поглощать и рассеивать упругую энергию. Нанокристаллическая структура металлокерамики даёт возможность существенно повысить ударную вязкость и пластичность при сохранении абразивных, износостойких, жаропрочных свойств [3].

Металлокерамические материалы, полученные традиционными технологическими методами, являются объектами широкого промышленного использования. Они успешно применяются в машиностроении, ракетостроении, самолётостроении, в атомной энергетике. Поэтому повышение эксплуатационных параметров металлокерамических изделий является важной задачей материаловедения. Однако резервы дальнейшего повышения свойств этих материалов традиционными способами практически исчерпали

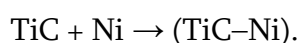
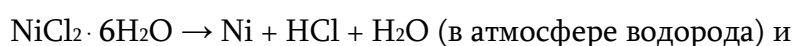
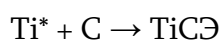
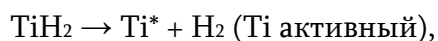
себя. Реальным путем улучшения их служебных характеристик является создание нанокристаллических систем, в которых размер частиц не превышает 100 нм.

В качестве высокомодульной керамической матрицы нами выбраны высокоабразивные карбиды титана, вольфрама и бора. Подбор цементирующих фаз определялся термодинамической, химической и физической совместимостью. Смачивание компонентов и степень их взаимодействия определяют возможность успешного решения вопроса создания нанокристаллической металлокерамики.

Разработан метод получения нанокристаллических металлокерамических композиционных порошков широкого спектра. Суть метода заключается в распылении жидких растворов солей соответствующих компонентов и органических соединений, в реактор с восстановительной или карбидообразующей средой при температурах 500 – 950 °С. После селективных процессов восстановления и карбидизации получаем порошок, каждая частица которой может состоять из карбидов (TiC, WC и B₄C) и цементирующих металлов (Ni, Co, CuMn и CuTi). Технология обеспечивает широкий спектр используемых компонентов, высокую степень их равномерного распределения и высокую дисперсность (< 100 нм). На базе этой технологии получены металлокерамические нанокристаллические композиционные сплавы нового типа со структурными особенностями, где металл переходит в керамику с непрерывным изменением структуры, морфологии и свойств, что предотвращает возникновение внутренних напряжений и, тем самым, создаются условия сочетания жаропрочных, жаростойких свойств керамики с пластичностью и вязкостью металла [3, 8].

3.1. Система TiC–Ni

Композиционные порошки системы TiC–Ni получали методом сплавления жидких растворов исходных компонентов. В качестве прекурсоров использовали гидрид титана, хлорид никеля и уротропин, как карбидообразующий компонент. Использование гидрида титана для получения TiC перспективно, т.к. при карбидизации он регенерирует необходимый для карбидизации порошок активного титана и водород. Порошок активного титана (в отличие от порошка, полученного традиционным методом) при низких температурах легко взаимодействует с карбидообразующим реагентом. Протекающий при этом процесс можно изобразить схематически:



Реакция проходила следующим образом: компоненты сплавлялись при температуре 170 – 190 °С. Затем полученную диспергированную массу отжигали до температуры карбидизации, 850 – 950 °С, выдерживали в течении 1 часа. После завершения процесса карбидизации титана, в печь подавали водород с целью восстановления никеля до металлического состояния и охлаждали до комнатной температуры в потоке аргона. Полученный продукт представляет собой агломерированный порошок черного цвета с насыпной плотностью 0.45 – 0.48 г/см³.

Фазовый состав сплавов, синтезированных при температурах 850 и 950 °С, представлен на **Рисунке 7**. На дифрактограмме образца, синтезированного при 850 °С (**Рисунок 7б**) наблюдаются максимумы, характерные для Ti и C, а также – фазы свободного титана и NiTi. Последний не наблюдается в образце, синтезированном при 950 °С (**Рисунок 7а**). Следует отметить, что увеличение времени карбидизации от 1 до 3 ч дает возможность уже при 850 °С получать сплав TiC+10%Ni (по массе без NiTi) и свободного титана.

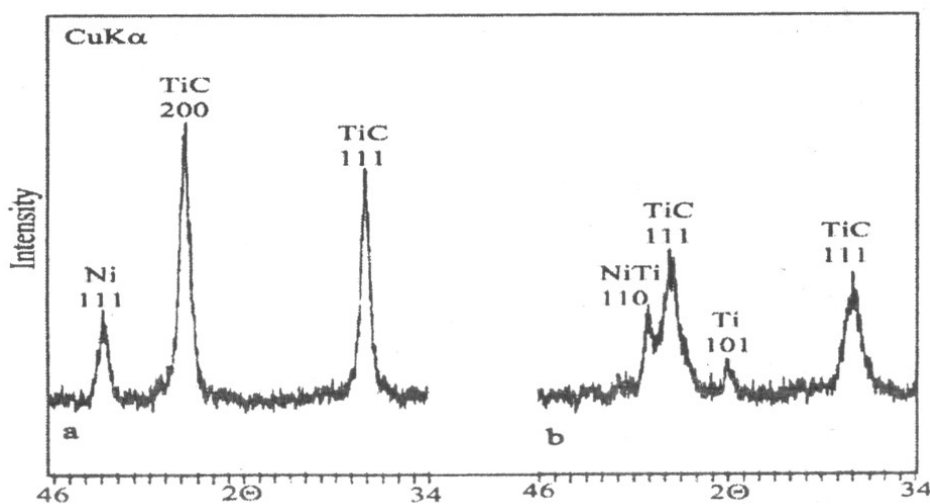


Рисунок 7. Дифрактограммы сплавов TiC+10%Ni (по массе), синтезированных при (а) 950 и (б) 850 °С.

Наблюдаемый на дифрактограмме максимум NiTi указывает на неравновесное состояние, обусловленное технологией получения соединения. Низкая интенсивность наблюдаемого максимума TiC и его уширение указывает на высокую дисперсность фазы.

Полученный материал находится в неравновесном состоянии. Поэтому повышение температуры термической обработки обеспечивает его структурную стабилизацию. В частности – рост размера зерна, с одной стороны, и распад нестабильного соединения NiTi на составляющие компоненты, с другой. При этом, никель остаётся в свободном состоянии, а находящийся в системе свободный титан взаимодействует с остаточным углеродом, образуя TiC (**Рисунок 7а**).

Таким образом, полученные результаты показывают, что термическая обработка при 850 °С достаточна для получения высокодисперсного композиционного порошка на основе карбида титана.

Однако, получение нанокристаллического композиционного порошка TiC+10%Ni (по массе) – это часть решения проблемы получения образцов и изделий на основе TiC. Не менее важная задача – консолидация полученного порошка при сохранении нанокристаллического состояния.

Среди известных методов быстрого компактирования, для консолидации нанокристаллической металлокерамики был выбран метод искрового плазменного синтеза (ИПС). При реализации ИПС, импульсный ток, проходящий через частицы предварительно компактированного при низких давлениях порошка, образует высокоэнергетический плазменный разряд на границе раздела частиц. Для ИПС характерно: кумулятивное воздействие давления и электрического тока на процесс

компактирования порошка и фазообразования; уменьшение скорости роста частиц, обеспечивающееся быстрым объемным нагревом, дает возможность снизить скорость роста частиц. ИПС позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние материалов за счёт быстрого нагрева и малой продолжительности рабочего цикла.

Процесс компактирования TiC+Ni (10% по массе) проводится в два этапа. На первом этапе стартовый нагрев образца и активирование процесса компактирования производится пропусканием постоянного тока до 500 А при напряжении 10 В, давление не более 5 МПа. На втором этапе сила тока возрастает до 2000 А, а давление на образце увеличивается до 20 МПа. Продолжительность полного цикла компактирования составляет 3 – 4 мин.

Перемещение температурного фронта от поверхности пуансона к центру образца и скорость его перемещения определяется теплопроводностью компактированного материала. При компактировании сплава TiC+10%Ni (по массе) температурный градиент от центра до его поверхности не превышал 100 °С.

В результате компактирования получали образцы TiC+10%Ni (по массе) двух типов: цилиндрические (диаметром 16 мм, длиной 3 – 10 мм) и призматические (4 × 4 × 40 мм) для исследования физико-механических свойств.

Размеры структурных компонентов конгломератов металлокерамических порошков оценивались по уширению дифракционных максимумов с применением формулы Шерера $\Delta(2\theta) = m \lambda / (D_{hkl} \cos \theta)$, где $\Delta(2\theta)$ полуширина интерференционных максимумов в радианах; m – форм-фактор кристалла (изменяется от 0.98 до 1.39), λ – длина волны; D_{hkl} – размер зерна нормали (hkl) плоскости (нм), а θ – угол Брэгга.

Размер частиц металлокерамики составляет 100 нм. С учетом этих результатов можно предположить, что наблюдаемые на РЭМ снимке зерна представляют агломераты более мелких частиц. Плотность образцов составляла 4.63 г/см³, предел прочности – 240 кг/мм², а НРА твердость – 93.8 кг/см².

Таким образом, разработан технологический процесс компактирования твёрдосплавных материалов из нанокристаллических композиционных порошков карбида титана, сохраняющий в образцах и изделиях нанокристаллическую структуру.

3.2. Система WC–Co

С целью получения металлокерамики на основе карбида вольфрама был применён хлорид вольфрама $WCl_6 \cdot 6H_2O$ и хлорид цементирующего металла $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Растворы (или суспензии) компонентов распылялись на кварцевой подложке в окислительной атмосфере при температуре 400 °С. Второй этап метода предполагает карбидизацию при 850 °С. Органический растворитель в данном случае рассматривается не только как карбидообразующий элемент, а также как гомогенизатор компонентов металлокерамики, что определяет получение металлокерамики в наноструктурном состоянии. На **Рисунке 8** показано РЭМ изображение и рентгеновская дифрактограмма порошка металлокерамики WC+10%Co (по массе).

Компактирование порошков металлокерамики WC+10%Co (по массе) осуществлялось на установке ИПС по методике, приведённой выше. Параметры компактирования: температура консолидации – 1200 °С, продолжительность процесса – 5 мин, а давление – 20 МПа.

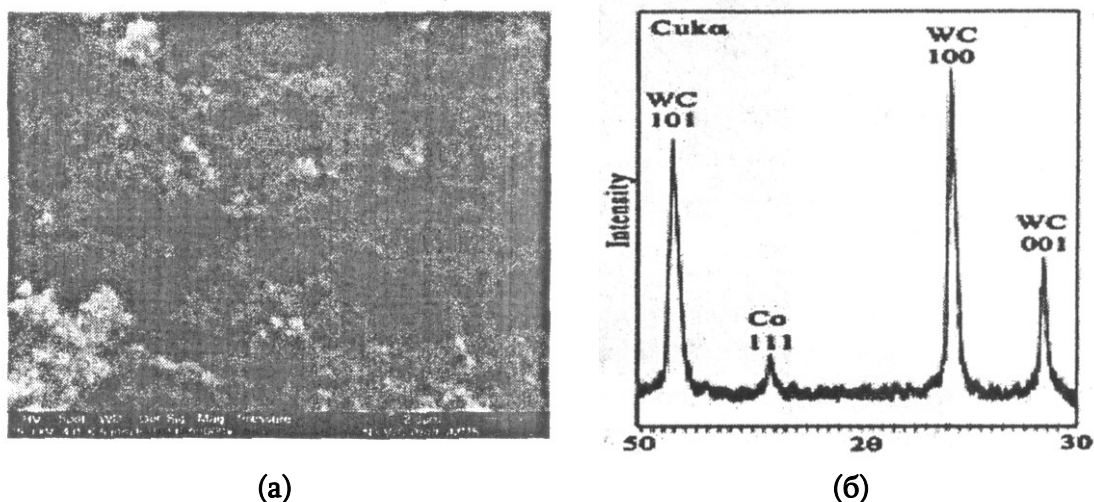


Рисунок 8. РЭМ изображение (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) порошка металлокерамики WC+10%Co (по массе).

Оценка размера зерна по формуле Шерера проведена для интерференционного максимума (201) при угле $2\theta = 102.7^\circ$, аппаратное уширение составляло $\sim 0.5^\circ$ или 0.087 рад. Если пренебречь уширением от деформации и другими типами дефектов, размер зерен металлокерамики на основе карбида вольфрама составляет 40 нм, плотность – 14.6 г/см³; предел прочности – 240 кг/мм², а HRA твердость – 93.8.

Таким образом, разработан метод получения металлокерамики на основе карбида вольфрама с цементирующим металлом (кобальтом), обеспечивающим высокую дисперсность композиционных порошков. Метод реализуется простым аппаратным оформлением, является энергосберегающим и в качестве исходных продуктов используются с коммерческой точки зрения выгодные компоненты - соли вольфрама и кобальта. ИПС-компактированием получены пилотные образцы твердосплавного режущего инструмента.

3.3. Система В₄С–CuMn(CuTi)

Целью создания композиционных металлокерамических материалов является достижение комбинации свойств неприсущих каждому из исходных компонентов в отдельности. Химическая и физическая совместимость, смачивание и степень взаимодействия карбида бора и цементирующих сплавов определяют возможность успешного решения вопроса создания металлокерамики на основе карбида бора [7].

Химическая совместимость компонентов металлокерамики является сложной проблемой для карбида бора. Выбор металлических фаз весьма ограничен. С одной стороны, при удовлетворительном смачивании $\theta < 90^\circ$ переходные металлы и металлы группы железа интенсивно реагируют с карбидом бора, создавая нежелательные промежуточные фазы. С другой стороны, непереходные металлы не взаимодействуют с карбидом бора и не смачивают его $\theta > 90^\circ$. При выборе связок для карбида бора необходимы следующие условия: хорошая смачиваемость металлов или сплавов, высокая адгезия связки к поверхности карбида, невысокая реакционная способность связки по

отношению к карбиду бора, возможность контроля степени реакции на границе раздела фаз, минимальные различия коэффициентов термического расширения фаз.

Переходные металлы IV–VI групп при температурах 1100 – 1600 °С реагируют с карбидом бора с образованием боридных фаз различного состава. Металлы этих групп образуют от 5 до 7 боридов, отличающихся содержанием бора, кристаллической структурой, плотностью и другими физическими свойствами. Образование боридов происходит в интервале температур 1240 – 1400 °С.

Взаимодействие карбида бора с металлами подгрупп IV–VI периодов показало их низкую реакционную способность при температурах плавления. В процессе синтеза металлокерамики связующая металлическая фаза не должна вызывать деградацию структуры и механических свойств карбида бора. Между компонентами металлокерамической композиции не должно происходить химическое взаимодействие.

При выборе металлических связей для карбида бора одним из важных условий является хорошая смачиваемость металлами (сплавами) поверхности карбида. Перспективными связками для карбида бора можно считать непереходные металлы. Большинство из них не взаимодействует с B_4C при отсутствии смачивания. Улучшить смачивание и повысить химическое родство на границе раздела можно введением адгезионоактивных добавок.

Марганец и титан в сплавах с медью являются адгезионоактивными по отношению к карбиду бора и снижают краевой угол смачивания. Исходя из этих предпосылок, в качестве металлической связующей фазы подобраны сплавы на основе меди, в частности, твердый раствор (Cu – 67 и Mn – 33 % по массе), медь–титановый сплав (Cu – 78 и Ti – 22 % по массе).

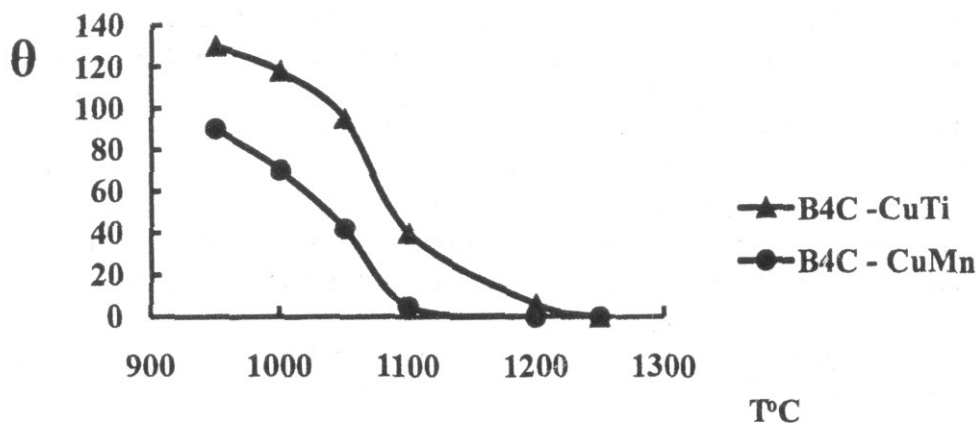


Рисунок 9. Температурная зависимость угла смачивания.

Изучена температурная зависимость краевого угла смачивания в системах B_4C –CuMn и B_4C –CuTi. В обоих случаях при температуре плавления жидкий цементирующий сплав полностью не смачивает поверхность карбида бора. Выдержка при температуре плавления или повышение температуры уменьшает угол смачивания. Как видно из Рисунка 9, оба сплава полностью смачивают поверхность карбида бора.

Изучение процессов смачивания показало, что в обеих системах угол смачивания между матрицей и цементирующими сплавами $\theta = 0$. Однако, в системе B_4C –CuMn полное смачивание наблюдается при температуре 1150 °С на 100 ° меньше, чем в системе B_4C и CuTi. На Рисунке 10 показан общий вид (а) и вертикальный срез (б) модельной сборки

B_4C -CuMn. Цементирующий сплав CuMn полностью смачивает поверхность B_4C , не образуя широкий переходный слой.

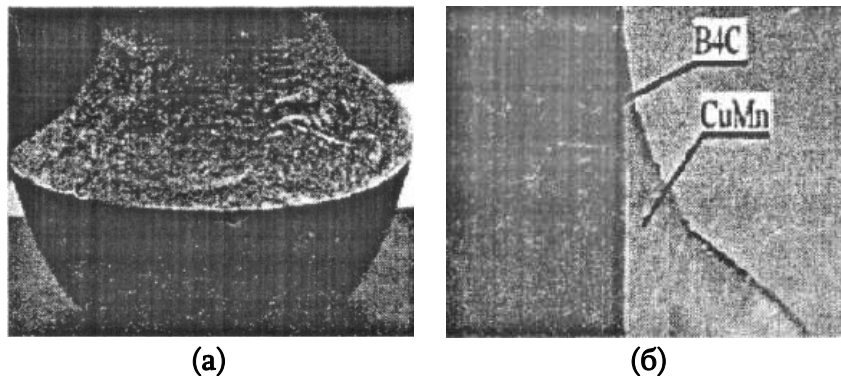


Рисунок 10. Адгезионные процессы в системе B_4C -CuMn. а – общий вид и б – продольный разрез.

Из известных методов получения металлокерамических материалов на основе карбида бора выбран карботермический метод. Он предполагает пиролиз прекурсоров в интервале температур 900 – 1300 °С. В качестве прекурсоров выбраны: борный ангидрид, поливиниловый спирт PVOH (как источник атомарного углерода) и хлориды связующих металлов: $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и гидрид титана TiH_2 .

Процесс получения предполагал распыление и выпаривание суспензии поливинилового спирта PVOH, ангидрида бора и солей соответствующих компонентов цементирующего сплава с последующим двухстадийным синтезом в среде аргона.

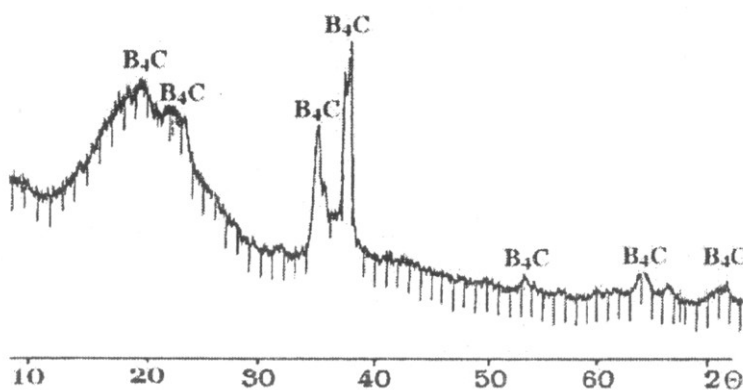


Рисунок 11. Дифрактограмма нанокристаллического карбида бора.

Дифрактограмма карбида бора, полученного карботермическим методом из смеси поливинилового спирта и ангидрида бора, показана на **Рисунке 11**.

Низкая интенсивность максимумов и значительное уширение максимума при 20 °С указывает на высокую дисперсность синтезированного карбида бора. Размер зерен, оцененный методом Шеррера, составляет 100 нм.

Темнопольное изображение микроструктуры и соответствующая дифрактограмма металлокерамики B_4C -CuMn (Cu – 67 и Mn – 33% по массе) показана на **Рисунке 12**.

Из рисунка видно, что матричный материал и цементирующий сплав распределены равномерно. На дифрактограмме не наблюдаются максимумы, соответствующие карбиду бора. Они подавляются максимумами CuMn – соединения с

более высокой электронной плотностью. Химическое вытравливание из композиционного порошка металлического соединения CuMn проявляет на дифрактограмме максимумы B_4C , аналогичные максимумам на дифрактограмме, приведённой на рис 11. Следовательно, в процессе синтеза формируется металлокерамика на основе нанокристаллического карбида бора.

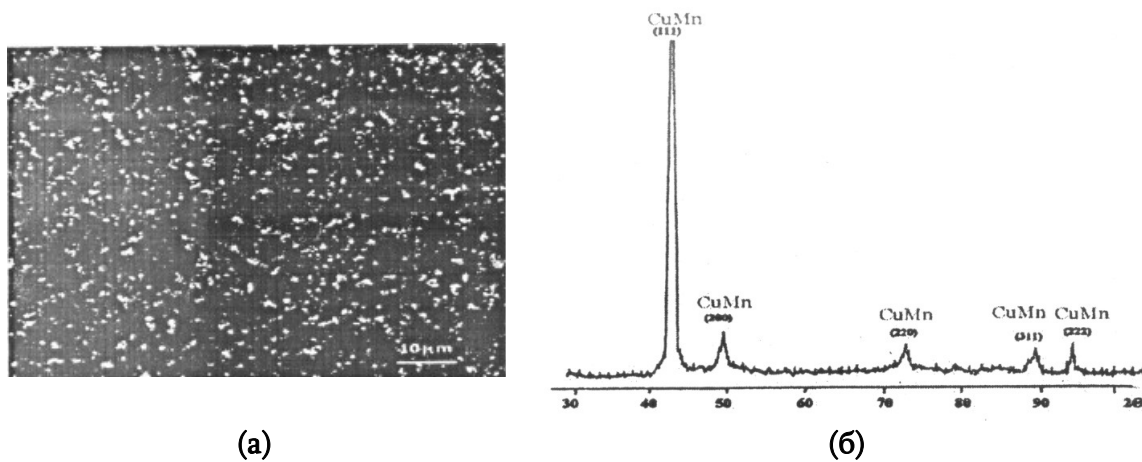


Рисунок 12. Темнопольное изображение (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) металлокерамики B_4C -CuMn.

С целью установления оптимальной продолжительности процесса компактирования металлокерамики B_4C -CuMn, изучалась зависимость предела прочности при изгибе металлокерамики от времени компактирования (Рисунок 13).

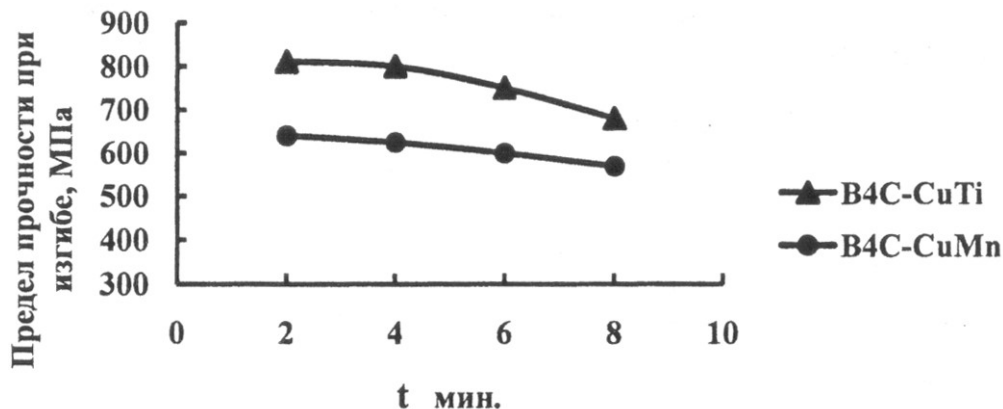


Рисунок 13. Зависимость предела прочности при изгибе металлокерамики от времени компактирования.

Увеличение продолжительности компактирования от 2 до 8 мин вызывает уменьшение предела прочности. Оптимальная продолжительность процесса компактирования составляет 2 – 3 мин.

Процесс компактирования порошка металлокерамики B_4C -CuMn, проходит в два этапа. На первом этапе протекает стартовый нагрев образца и активация процесса компактирования (параметры первого этапа: напряжение – 10 В, ток – 500 А и давление – не более 2 МПа); а на втором этапе происходит окончательное компактирование металлокерамики (параметры второго этапа: напряжение – 22 В, ток – 1500 А и давление – 4 МПа). Полная продолжительность процесса 2 – 3 мин. В процессе компактирования

порошков композиции $V_4C-CuMn$ градиент температуры между центром и поверхностью образца не превышает $100^\circ C$.

Изучена также зависимость предела прочности на изгиб от содержания цементирующего сплава в металлокерамике (Рисунок 14). Предел прочности на изгиб измеряли трехточечным методом при скорости нагружения 0.02 мм/мин. Размеры образца $4 \times 4 \times 40$ мм. Установлено, что оптимальным количеством цементирующего сплава является 35% по массе.

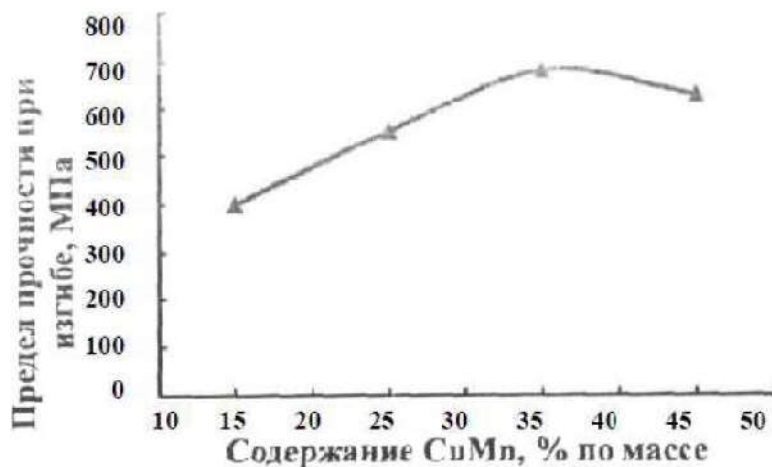


Рисунок 14. Зависимость предела прочности при изгибе металлокерамики $V_4C-CuMn$ от содержания цементирующего сплава CuMn.

Важным требованием, предъявляемым к высоконагруженным деталям из гетеромодульной керамики, является стабильность геометрических размеров в интервале рабочих температур. С этой целью измерялась температурная зависимость коэффициента термического расширения (Рисунок 15). Измерения проводились на вакуумном dilatометре с индуктивным преобразователем. Скорость нагрева образца $3^\circ/мин$; размеры образца: диаметр – 6, а высота – 10 мм.

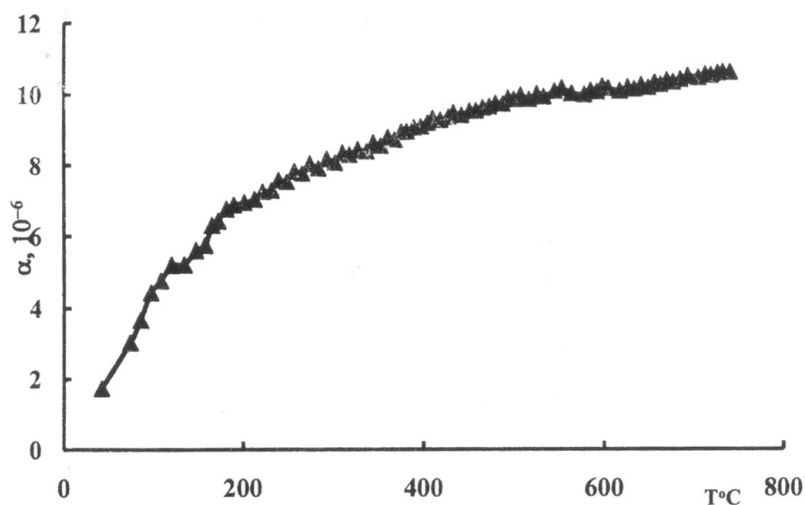
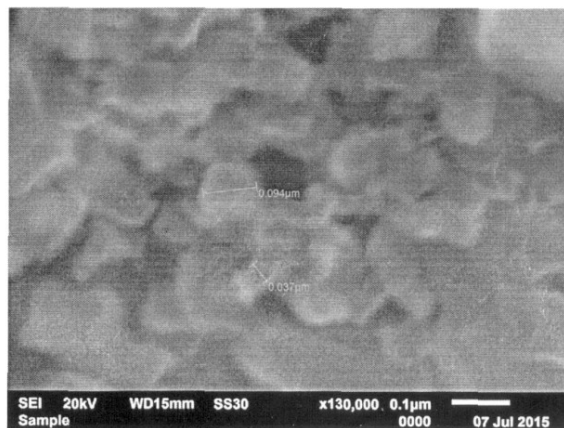


Рисунок 15. Температурная зависимость коэффициента термического расширения металлокерамики $V_4C-CuMn$.

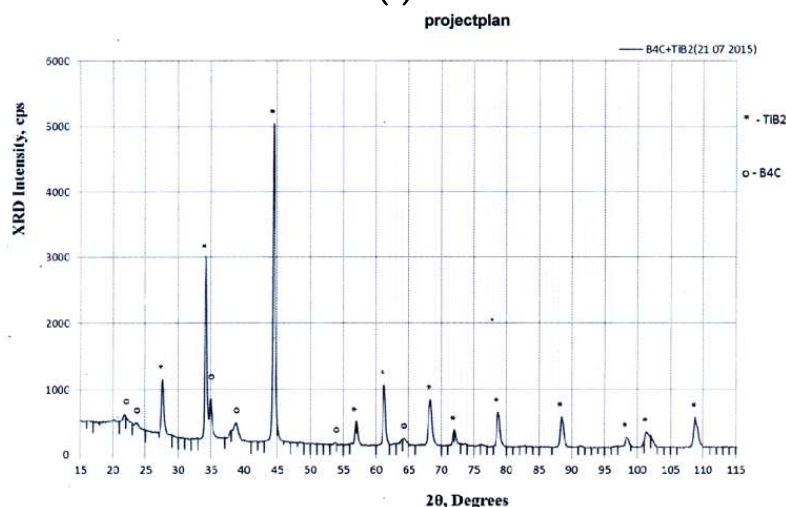
В температурном интервале 600 – 800 °С рост коэффициента термического расширения незначителен, что определяет стабильность геометрических размеров высоконагруженных деталей из металлокерамики в указанном температурном интервале.

4. Нанокристаллическая керамика на основе карбида бора

Особый интерес представляет керамика на основе карбида бора. Карбид бора (B_4C) обладает уникальными физико-химическими и механическими свойствами, такими как: высокий модуль упругости, высокая твердость, высокая температура плавления, коррозионная и радиационная стойкость, высокая абразивность, низкий удельный вес и низкий коэффициент теплового расширения. Керамика на основе карбида бора активно используется в различных областях (космическая техника, машиностроение, оборонная промышленность, атомная энергетика). Однако, высокая упругость, низкая ударная вязкость и низкая трещиностойкость значительно ограничивают возможности внедрения этого уникального материала в промышленность. Кроме этого, ковалентная структура карбида бора имеет сильное поверхностное натяжение и низкий коэффициент самодиффузии и, как следствие, процессы спекания и легирования являются сложной, дорогостоящей технологической задачей.



(a)



(б)

Рисунок 16. РЭМ изображение (а) и рентгеновская дифрактограмма (б) порошка металлокерамики B_4C - TiB_2 .

Первые попытки искоренения этих мешающих факторов были связаны с созданием гетерофазных соединений типа V_4C-TiB_2 , V_4C-ZrB_2 и др. Это увеличило трещиностойкость, хотя увеличение было незначительным. Хорошо известно, что керамические материалы с мелкозернистой структурой характеризуются высокой пластичностью, высокой твердостью и повышенной прочностью, поскольку прочность материала обратно пропорциональна размеру зерна. Создание гетерофазных квазибинарных систем с нанокристаллической структурой радикально активизирует диффузионные процессы: повышается эффективность агломерации и степень взаимодействия с легирующими элементами, в том числе с диборидом титана, который является материалом с высокотемпературной прочностью, высокой ударной вязкостью, высокой температурой плавления. Это обуславливает целесообразность изготовления нанокристаллической керамики V_4C-TiB_2 .

Для получения композиционной керамики $V_4C-20\%TiB_2$ в нанокристаллическом состоянии был использован суспензионный раствор компонентов: аморфный бор, диоксид титана, глицерин и дистиллированная вода. После распыления и термической обработки при $1250\text{ }^\circ\text{C}$, получаем порошок, каждая частица которого состоит из равномерно распределенных компонентов V_4C-TiB_2 дисперсностью не более 100 нм. На дифрактограмме существование другой фазы не наблюдается (**Рисунок 16**) [10].

В результате компактирования этого порошка методом искрового плазменного синтеза ИПС получаем диск диаметром 30 мм, толщиной 5 мм. Свойства полученного композита $V_4C-20\%TiB_2$: прочность на изгиб – 860 МПа, твердость – 29 Гпа и трещиностойкость – $4.3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

5. Выводы

При получении нанокристаллических систем целесообразно использовать в качестве исходного материала жидкие суспензии, коллоидные или молекулярные растворы компонентов. При правильном подборе состава растворов (или суспензии), химических процессов и режима отжига, получаем порошок, каждая частица которого будет состоять из равномерно распределенных нанокристаллических (10 – 80 нм) компонентов. Последующий процесс компактирования порошков ИПС методом сохраняет нанокристаллическую структуру за счет кратковременности процесса и благодаря эффекту блокирования роста зерен вторичной фазой. В результате, в полученных нанокристаллических композиционных материалах можно успешно совмещать высокую твердость, абразивность, износостойкость – с повышенной прочностью, ударной вязкостью, трещиностойкостью и т.д. В итоге, существенно повышаем эксплуатационные параметры изделий.

Для получения дисперсноупрочненных металлов и сплавов были использованы молекулярные растворы (или суспензии) солей исходных компонентов. После селективных процессов распыления, сушки и восстановления в водородной среде, получаем металлы и сплавы с равномерно распределенными оксидными включениям (Al_2O_3 и La_2O_3 и др.) дисперсностью порядка < 50 нм. В результате имеем: (а) железо, упрочненное более чем в два раза (1200 МПа) при сохранении пластических свойств; (б) при отжиге деформированного дисперсноупрочненного литого железа – незначительное

увеличение размера зерен; и (в) дисперсные частицы создают препятствия мартенситному превращению.

Для получения металлокерамики на основе абразивных карбидов, в качестве исходного сырья были использованы коллоидные растворы компонентов с углеводородами. После сушки, пиролиза, селективных процессов восстановления и карбидизации получаем порошок с нанокристаллическими (< 80 нм) компонентами карбидов и металлов. Такого типа металлокерамика обеспечивает структурную особенность, где металл переходит в керамику с непрерывным изменением структуры, морфологии и свойств без внутренних напряжений. В результате, получаем твердые сплавы ($\text{TiC}+\text{Ni}$, $\text{WC}+\text{Co}$, $\text{V}_4\text{C}+\text{CuMn}$ и $\text{V}_4\text{C}+\text{CuTi}$) с высокой твердостью и повышенными прочностными свойствами (до 2.4 ГПа).

Для получения нанокристаллической керамики на основе $\text{V}_4\text{C}-\text{TiB}_2$, в качестве исходного материала использовали суспензионные растворы аморфного бора, двуокиси титана, глицерина и дистиллированной воды. Нанокристаллическая структура целесообразна для образования гетерофазных, квазибинарных систем с ковалентной структурой, так как в этом случае радикально активируются диффузионные процессы, повышается эффективность агломерации и степени взаимодействия с легирующими элементами. В результате, получаем керамику на основе карбида бора с высокой твердостью, трещиностойкостью и повышенной прочностью (860 МПа).

Благодарность

Работа была поддержана Шота Руставели Национальным научным фондом Грузии (ШРННФГ) – Грант # AR-18-1045: «Получение на основе карбида бора наноструктурных гетерофазных керамических материалов и изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками».

Ссылки

1. А. А. Гачечиладзе, В. В. Кияненко, А. Г. Микеладзе, Ф. Н. Тавадзе. Влияние неорганических дисперсных частиц на внутреннее трение и механические свойства железа и никеля. Сообщ. АН Груз. ССР, 1986, 124, 2, 357-360.
2. А. Г. Микеладзе. Литые дисперсно-упрочненные металлы. Литейное производство, 2001, 7, 4-6.
3. N. Jalabadze, A. Mikeladze, R. Chedia. New technology for the manufacturing of new crystalline materials. IEEE-Nano, 2002, TA 3, August, 273-276.
4. D. Stover, R. Vassen, A. Mikeladze, A. Gachechiladze, T. Mikaberidze, N. Zoidze, V. Gabunia. Elaboration of nanocrystalline metal-ceramics for functional layers of solid oxide fuel cells. Energy, 2003, 4 (28), 115-119.
5. A. Gachechiladze, D. Gabunia, A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili. On technological process of boron carbide nanodispersive powders. In: Proc. 4th Int. Boron Symp. (Eds. A. Konuk, H. Kurama, H. Ak, M. Iphar), 2009, Ankara, Osmangazi Univ. – ТММОВ, 67-71.

6. A. A. Gacheciladze, A. G. Mikeladze, D. L. Gabunia, B. G. Margiev, P. V. Chedia, T. A. Tsuladze, P. K. Zeikalashvili, O. A. Tsagareishvili. Nanocrystalline hard alloys based on titanium carbide: Synthesis and compaction. *Nano Studies*, 2010, 2, 23-29.
7. M. Antadze, R. Chedia, O. Tsagareishvili, A. Mikeladze, A. Gacheciladze, B. Margiev, D. Gabunia, T. Tsuladze, D. Khantadze. Metal-ceramics based on nanostructured boron carbide. *Solid State Sci.*, 2012, 14, 11-12, 1725-1728.
8. A. G. Mikeladze, A. A. Gacheciladze, B. G. Margiev, O. A. Tsagareishvili. Metallo-ceramics based on nanostructured abrasive carbides. In: *Proc. 1st Int. Conf. «Modern technologies and methods of inorganic materials science»* (Ed. D. V. Khantadze, D. L. Gabunia, D. P. Ramazashvili, L. S. Chkhartishvili), 2012, Tbilisi, Meridian, 149-160.
9. ა. მიქელაძე, ო. ცაგარეიშვილი, ლ. ჩხარტიშვილი, მ. დარჩიაშვილი, რ. ჭედია. B_4C-TiB_2 ნანოსტრუქტურული კერამიკული შენადნობების მიღება. საქ. მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (მრავალდარგოვანი კვლევების სერია), 2017, 2, 37-44.
10. A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, M. Darchiashvili, R. Chedia, K. Sarajishvili. Synthesizing of nanostructured composite ceramics B_4C-TiB_2 and their properties. In: *Abs.19th Int. Symp. Boron, Borides & Rel. Mater.*, 2017, Freiburg, Albert-Ludwigs Univ., 58-58.

INTERPOLATION FORMULA OF MAGNETIC
NANOFLUIDS MAGNETIZATION

A. Ugulava, S. Chkhaidze, G. Mchedlishvili, R. Abramishvili

Department of Physics
I. Javakhishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia
a_ugulava@yahoo.com
soso_chkhaidze@yahoo.com

Accepted June 26, 2018

Abstract

The internal energy of the magnetic anisotropy of some nanoparticles predominates over the thermal energy even at room temperature. It is known that the magnetic anisotropy axes of the magnetic nanofluids of nanoparticles, which in the absence of a magnetic field are oriented at random, at a sufficiently strong magnetic field, are polarized along the magnetic field and the so-called mechanical anisotropy state originates. In this paper, it is shown that the magnetization curve of the subsystem of polarized particles in the case when the anisotropy energy exceeds thermal energy has a special shape similar to the shape of a hyperbolic tangent. In the present model of a magnetic nanofluid it consists of two components (subsystems) with a variable number of particles: a subsystem of particles with randomly directed axes and subsystem of particles with polarized axes. The change of the magnetic field value causes the change of the number of particles in the subsystems followed by the change the magnetization of the whole magnetic nanofluids. For a given value of the magnetic field interpolation formula of magnetic nanofluids magnetization is found from the condition that the chemical potentials of subsystems are equal. It is shown that the magnetization curve obtained on the basis of a two-component model of magnetic nanofluids, is located between the Langevin curve and the hyperbolic tangent and with increasing anisotropy takes progressively the hyperbolic tangent shape. It is also shown that in strong magnetic anisotropy saturated state of magnetization of nanoparticles occurs much earlier than it follows from the Langevin theory. This significantly increases the Curie constant.

1. Introduction

Over the past decades the field of research and development of magnetic nanomaterials has undergone dramatic changes. This is due to the development of efficient methods for preparation and stabilization of nanometer-scale magnetic particles (nanoparticles) as well as of physical methods for their investigation [1 – 4]. The increased interest of different-profile specialists in nanocrystals is aroused by various practical applications of nanomaterials. They are used in information record and storage systems, in new permanent magnets, in magnetic cooling systems, as magnetic sensors, etc.

When reducing particles to single-domain sizes (nanostructuring), and with preservation of spontaneous magnetization therein ($T < T_c$, T_c is the Curie temperature), the influence of

thermal fluctuations on the rotational dynamics of the magnetic moment of a nanoparticle begins to grow. This type of random motion of the magnetic moment is called superparamagnetism [1 – 4], and the system consisting of a macroscopic number of magnetic nanoparticles - a superparamagnetic. One of the distinguishing features of superparamagnetics from conventional paramagnetic materials is that not individual atoms or molecules are carriers of the magnetic properties of elementary particles contained therein but magnetic nanoparticles containing a large number of atoms in the magnetically ordered state. The magnetic moments of nanoparticles are much larger than magnetic moments of the single particles of a conventional paramagnetic, that is of the order of only a few Bohr magnetons. Another distinguishing feature of superparamagnetics compared to conventional paramagnetics is related to the presence of the magnetic anisotropy energy of their particles.

If nanoparticles in a superparamagnetic are obtained by nanostructuring of easy-axis ferromagnetics, then these nanoparticles will also possess a magnetization easy axis (anisotropy axis). The anisotropy energy of uniaxial nanoparticles can be represented as [1 – 5]:

$$H_A(\theta) = A \sin^2 \theta, \quad (1)$$

where A is the anisotropy constant depending on the nanoparticle size, θ is the angle between the direction of the vector of the magnetic moment \mathbf{m} of the nanoparticle and the anisotropy axis. Usually, the anisotropy factor and the magnitude of the magnetic moment of the nanoparticle are represented as [1 – 5] $A = KV_m$ and $m = |\mathbf{m}| = M_s V_m$, where K and M_s are the densities of the corresponding quantities, $V_m = \frac{\pi}{6} d_m^3$ is the central magnetic sphere volume, and d_m is the so-called “magnetic diameter” of the particle.

As it is known [3], in the case of magnetic nanofluids in the process of magnetization randomly directed axis of nanoparticles begin to line up along the field. For sufficiently strong magnetic fields the state of the mechanical anisotropy [3] sets, in which the axes are directed along the field. The aim of this work is to study the process of magnetization of the magnetic nanofluids, with gradual polarization of nanoparticles anisotropy axis.

2. Calculation of average magnetization of a macroscopic system with randomly oriented anisotropy axis

The magnetization process of a conventional “ideal gas” of paramagnetic particles possessing no internal magnetic anisotropy energy is well described by the classical Langevin theory. According to this theory, the macroscopic magnetization of the system of particles with the magnetic moment μ is given by the expression $M = N\mu L(B\mu/kT)$, where $L(x) = \coth x - 1/x$ is the Langevin function, N is the number of particles per unit volume, B is the magnetic induction of the external magnetic field, k is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. However, the presence of different forms of the anisotropy energy is characteristic for all magnetic nanoparticles. Its highest value ($K = 4.5 \cdot 10^5$ J/m³) is observed in hexagonal-structure cobalt [6], and in magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles it is an order of magnitude smaller ($K = 4.8 \cdot 10^4$ J/m³). It will be shown below that in the case of anisotropic nanoparticles Langevin theory is applicable only if the nanoparticles anisotropy axes are oriented at random.

The energy of the magnetic nanoparticles possessing the intrinsic magnetic (uniaxial) anisotropy in a magnetic field is given by [5]

$$H(\theta, \psi) = A \sin^2 \theta - E \cos(\theta - \psi), \quad E = mB, \quad A > 0, \quad (2)$$

where ψ is the angle between the anisotropy axis and the magnetic field. The first term in equation (2) expresses the energy of uniaxial magnetic anisotropy (1), and the second one corresponds to the interaction of the magnetic moment of a particle with a magnetic field.

Note that the energy of the system under consideration (2) depends on two random, independent of each other θ and ψ the angle variables. Typically, in magnetic nanomaterials, the source of random variable θ is thermal fluctuations and variable ψ randomly varies from particle to particle. Based on the random nature of these variables, the Hamiltonian (2) allows significant simplification.

Indeed, the second term in (2) depends on the difference of two independent random variables $\psi - \theta$. Obviously, this difference is also a random variable, and is not dependent on either θ , or ψ . We introduce a new random variable by replacing $\psi - \theta \rightarrow \xi$. Then, the Hamiltonian (2) is represented as

$$H(\theta, \xi) = A \sin^2 \theta - E \cos \xi. \quad (3)$$

Assuming that there is no the inter-particle magnetic interactions, and they form an “ideal gas”, we calculate the average magnetization following a standard procedure [7]. We form a single-particle partition function for the Hamiltonian function (3)

$$z = (2\pi)^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^\pi d\xi \sin \xi e^{-H(\theta, \xi)/kT}, \quad (4)$$

and then many-particle partition function $Z = z^N/N!$, where N is the number of particles in the sample volume. By calculating Z it is easy to obtain expressions for free energy

$$F = -kT \ln Z, \quad (5)$$

and the average macroscopic magnetization of superparamagnetic

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B}. \quad (6)$$

The corresponding partition function z is represented as the product of two integrals, one of which depends only on the dimensionless anisotropy energy $a = A/kT$, and the other only on the Boltzmann factor $b = Bm/kT$:

$$z_B = z_A z_L, \quad (7)$$

where

$$z_A = 2\pi \int_0^\pi e^{-a \sin^2 \theta} \sin \theta d\theta = 4\pi \frac{e^{-a}}{\sqrt{a}} \operatorname{Erfi}(\sqrt{a}) = 4\pi \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}}, \quad (8)$$

$$z_L = 2\pi \int_0^\pi e^{b \cos \psi} \sin \psi d\psi = 4\pi \frac{\sinh b}{b}. \quad (9)$$

Here $\operatorname{Erfi}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^x \exp(y^2) dy$ is one of the varieties of the probability integral,

$D(x) = \exp(-x^2) \operatorname{Erfi}(x)$ is Dawson function [8], z_A is the partition function of nanoparticle system with internal magnetic anisotropy in vanishingly weak magnetic field [9] with anisotropy axis oriented at random, and z_L is the partition function of the Langevin

paramagnetic “gas”. Supposing that at high temperatures ($b \ll 1$ and $a \ll 1$) there is a complete randomization of the anisotropy axis. Then, starting from (8) and taking into account the relationship $D(x \ll 1) \approx x$, we obtain that the corresponding partition function $z_A(a \ll 1) = 4\pi$. As the inequality $D(x) < x$ is met, then for the finite values of a , we have the following relation $z_A(a \ll 1) \neq z_A(a)$, i.e. we can assume that the anisotropy energy, initially (before the magnetic field) partially orders the anisotropy axis. Obviously, the difference $z_p(a, b \ll 1) = z_A(a \ll 1, b \ll 1) - z_A(a, b \ll 1)$ is the initial value of the partition function of nanoparticles with polarized axes.

For multi-particle partition function of the whole system, we have

$$Z_B = \frac{(z_A)^N (z_L)^N}{N!}. \quad (10)$$

It is easy to see that the free energy of the system (5) defined by the partition function (4, 7 – 9) breaks up into two terms

$$F = -kT \ln Z = F_A + F_L, \quad (11)$$

where

$$F_A = -kTN \ln z_A, \quad F_L = -kTN \ln z_L. \quad (12)$$

Then, taking into account the (7 – 9), the average magnetization of the system depends only on the second term F_L of the free energy. After simple calculations we get:

$$M = -\frac{\partial F_L}{\partial B} = NmL(b). \quad (13)$$

Note that we obtain the Langevin formula of the superparamagnetic magnetization through existing chaotic distribution of anisotropy axes of the nanoparticles. This gives reason to assume that the system of nanoparticles with randomly oriented anisotropy axes are magnetized by Langevin theory, which is not applicable for the system of nanoparticles with oriented axes.

3. Magnetization of the nanoparticle system in state mechanical anisotropy

It is known [3] that in the magnetic fluids in strong magnetic fields ($b \gg a \gg 1$), anisotropy axis are aligned along the magnetic field ($\psi = 0$), and the state of the mechanical anisotropy is set. In this case, the nanoparticles energy (2) is of the form:

$$H_f(\theta) = H(\theta, 0) = A \sin^2 \theta - E \cos \theta. \quad (14)$$

Let us find out how the nanoparticles system is magnetized if the anisotropy axes of these particles are polarized along the magnetic field. Following the standard procedure of calculating magnetic thermodynamic quantities [7], we form a single-particle partition function for the state of the mechanical anisotropy (14)

$$z_D = (2\pi)^2 \int_0^\pi d\psi \sin \psi \int_0^\pi d\theta \sin \theta \exp[-H_f(\theta)/kT], \quad (15)$$

the integration of which gives

$$z_p(a, b) = \frac{(4\pi)^2}{2\sqrt{a}} \left[e^b D\left(\sqrt{a} + \frac{b}{2\sqrt{a}}\right) + e^{-b} D\left(\sqrt{a} - \frac{b}{2\sqrt{a}}\right) \right]. \quad (16)$$

Note that equation (16) makes sense only if the mechanical anisotropy ($\psi = 0$), and it is only applicable for large values of b .

By forming multi-particle partition function and using the formula (15) and (16) in the presence of mechanical anisotropy, we get that the magnetic polarization

$$P_f(a,b) = \frac{M}{Nm} = -\frac{b}{2a} + \frac{1}{\sqrt{a}} \frac{sh b}{e^b D(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}) + e^{-b} D(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a})}. \quad (17)$$

Let us consider some limiting cases of this expression. Applying the asymptotic expansion of the Dawson function $D(x \gg 1) \approx \frac{1}{2x} + \dots$, we obtain that the magnetic polarization:

- (1) In a low temperature approximation (strong field $b \gg 1$):

$$P_f(a \gg b, b \gg 1) = 1, \text{ which corresponds to the saturated state of magnetization;}$$

- (2) In a high temperature approximation (weak field $b \ll 1$):

$$P_f(a, b \ll 1) = \left[-\frac{1}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a}D(\sqrt{a})} \right] b \quad (18)$$

and

- (3) In the “deep wells” limit ($a \gg 1$):

$$P_f(a \gg 1, b) \equiv P_h(b) = \tanh b. \quad (19)$$

The last result has a simple physical interpretation. In the limit of $a \gg 1$ nanoparticles are greatly “constrained” by two potential wells and the resulting pattern is similar to a two-level quantum system. As it is known in the state of thermal equilibrium population levels in this case are determined by hyperbolic tangent.

4. Two-component model of magnetic nanofluids

State of the mechanical anisotropy can be realized only with strong magnetic fields. In the case of arbitrary fields it can be assumed that the magnetic fluid consists of two parts (two thermodynamic subsystems), one of which consists of nanoparticles with axes oriented parallel to the field, and another – of the particles with randomly directed axes. When the magnetic field changes slowly, in the process of anisotropy axis polarization, the number of particles in the subsystems also changes and after that - the total average magnetization changes as well. Equilibrium amount of particles in the subsystems at a given value of the magnetic field is achieved at equal chemical potentials of the subsystems. This is the essence of the two-component model of magnetic nanofluids.

Suppose that at a certain value of external magnetic field induction, subsystems contain certain amounts of particles N_D and N_B in the states of the mechanical anisotropy and randomly directed axes, respectively. Nanoparticles in different subsystems are magnetized in different ways. In the first of them nanoparticles (in number N_D), are magnetized by the rule defined by the formula (17) and in the second (in number N_B) according to the rule defined by the Langevin function. When the magnetic field induction changes the changes of the polarization of both subsystems and of the number of particles in the subsystems occur there, but the total number $N = N_D + N_B$ remains constant. For a given value of B the ratio of chaotic nanoparticles with respect to the oriented ones (N_B/N_D), is determined from the condition of equality of chemical potentials of subsystems [7]:

$$\mu_D = \mu_B, \quad (20)$$

where $\mu_D = \frac{\partial F_D}{\partial N_D}$ and $\mu_B = \frac{\partial F_B}{\partial N_B}$.

The $F_{D,B} = -kT \ln Z_{D,B}$ are subsystems free energies defined by multi-particle partition functions: $Z_{D,B} = \frac{(z_{D,B})^{N_{D,B}}}{N_{D,B}!}$. From the condition of equality of chemical potentials (20) for N_D and N_B is easily obtained the ratio

$$\frac{N_{D,B}}{N} = \frac{z_{D,B}}{z_D + z_B}. \quad (21)$$

Note that we know only a few limits of partition function, z_D and z_B for large and small values of b ,

$$\begin{aligned} z_B(a, b \ll 1) &= z_A = 4\pi \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}}, \\ z_D(a, b \ll 1) &= 4\pi - z_A, \\ z_D(a, b \gg 1) &= 2\pi \frac{e^b D(b/2\sqrt{a})}{\sqrt{a}}. \end{aligned} \quad (22)$$

It's not enough just for studying the full magnetization process, which requires knowledge of the same quantities for all values of b .

In order to solve the given problem, we proceed to derive an interpolation formula, which will give the correct values of the magnetic nanofluids magnetization in both limiting cases. Of course, such a formula can not be unique. However, it is expected that a reasonably derived interpolation formula will correctly describe the full magnetization process both qualitatively and quantitatively.

Based on the two-component model of magnetic fluid, we derive the expression of the magnetic polarization $P_F(a, b)$

$$P_F(a, b) = \frac{N_B}{N} L(b) + \frac{N_D}{N} P_f(a, b). \quad (23)$$

The function $z_p(a, b)$ in the limit $b \ll 1$ must satisfy the second condition (22). For this purpose, It's enough to present it in the form:

$$z_p(a, b) = (4\pi)^2 \frac{e^b D(\sqrt{a} + b/2\sqrt{a}) + e^{-b} D(\sqrt{a} - b/2\sqrt{a})}{2\sqrt{a}} - z_p(a, b \ll 1). \quad (24)$$

Then, the number of particles in the subsystems

$$\begin{aligned} N_B &= N \frac{D(\sqrt{a})/\sqrt{a}}{1 - D(\sqrt{a})/\sqrt{a} + z_p(a, b)}, \\ N_D &= N \frac{1 - 2D(\sqrt{a})/\sqrt{a} + z_p(a, b)}{1 - D(\sqrt{a})/\sqrt{a} + z_p(a, b)}. \end{aligned} \quad (25)$$

Taking into account the expressions (25), the explicit form of the interpolation formula (23), is very awkward, so here is a graphic image of the magnetization curves of specific nanofluids (**Figure 1**). On the same figure for comparison there are also other, often encountered in practice, the magnetization curves.

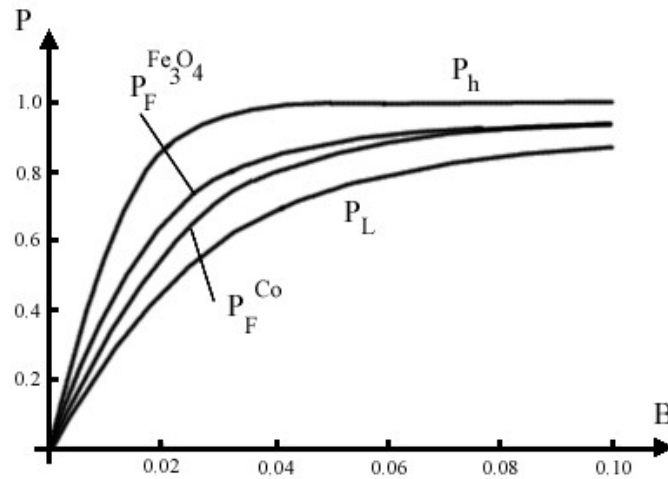


Figure 1. Magnetic polarization curves P_L , P_F and P_h , plotted according to formulae (13), (17), and (23) for magnetic nanofluids based on magnetite Fe_3O_4 ($d_m = 11$ nm, $a = 8.1$, $b = 78$ B) and magnetic nanofluids based on cobalt Co ($d_m = 7$ nm, $a = 20$, $b = 64$ B). In both cases there is the room temperature.

As it is seen from the **Figure 1**, the magnetization curves of magnetic nanofluids based on magnetite $P_F^{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ and cobalt P_F^{Co} are between Langevin curve P_L and the curve of hyperbolic tangent P_h .

5. Curie's law for magnetic nanofluids

In the high-temperature approximation (weak field ($b \ll 1$)), taking into account (25), we obtain the interpolation formula of the magnetic polarization

$$P_F(a, b \ll 1) = \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}} \frac{b}{3} + \left(1 - \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}}\right) \left(-\frac{1}{2a} + \frac{1}{2\sqrt{a}D(\sqrt{a})}\right) b. \quad (26)$$

The role of nanofluids Curie constant determined from the ratio $M = \chi CB$, plays $C^* = \chi C$, where

$$C = \frac{m^2 N}{3kT} \quad (27)$$

is Curie constant of Langevin theory,

$$\chi = \frac{D(\sqrt{a})}{\sqrt{a}} - \frac{3}{a} + \frac{3}{2\sqrt{a}D(\sqrt{a})} + \frac{3D(\sqrt{a})}{2a^{3/2}} \quad (28)$$

is the ratio of the Curie constants derived from interpolation formula (23) and the Langevin theory. As is seen, taking into account the nanoparticle anisotropy energy (1) leads to an increase of the Curie constant in χ time.

From the formula (28), we obtain the numerical values of χ of nanofluids considered here $\chi^{\text{Co}} \approx 2.2$, $\chi^{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx 1.6$.

As it is known, in the case of powder superparamagnets anisotropy axis are oriented randomly and “frozen” into that state. Therefore, their Curie constant is of form (27). Consequently, the coefficient $\chi = C^*/C$ indicates the number of times the Curie constant of

superparamagnetic powder to be increased by adding to it a liquid and turning it into the magnetic nanofluids.

6. Conclusion

The magnetic anisotropy energy partially orders the anisotropy axis of the magnetic nanofluids particles. Therefore, magnetic nanofluids, which are under the influence of infinitesimally weak magnetic field can be represented as a set of two subsystems: 1) subsystem of nanoparticles with randomly directed axes and 2) subsystem of nanoparticles with oriented axes (two-component model). Nanoparticles of first subsystem are magnetized according to Langevin theory, and nanoparticles of second subsystem - according to a special law (17), which has the shape similar to the hyperbolic tangent curve. During magnetization the number of particles with randomly directed axes decreases and the number of particles with oriented axes increases. In other words, there occurs transition of the particles from the first to the second subsystem. At a sufficiently strong magnetic field mechanical anisotropy state is set. This is the state in which the axes of all the particles are directed along the magnetic field. The condition of equilibrium between the subsystems at intermediate values of the magnetic field is the equality of the chemical potentials of subsystems. With the help of interpolation formula based on two-component model it is shown that the Curie constant of magnetic nanofluid significantly exceeds its normal value. The coefficient indicating how many times the Curie constant of superparamagnetic powder will increase by adding a liquid to it and turning it to magnetic nanofluids is calculated.

Acknowledgement

The authors acknowledge the funding from Shota Rustaveli National Science Foundation and the Ukrainian Scientific-Technological Center (Grant # 04/07–6213).

References

1. X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, **35**, R15-R42.
2. R. Skomski. *J. Phys.: Cond. Matter*, 2003, **15**, R841-R896.
3. M. I. Shliomis. *Sov. Phys. – Uspekhi*, 1974, **112**, 153-169.
4. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Yu. Yurkov. *Russ. Chem. Rev.*, 2005, **74**, 489-520.
5. S. V. Vonsovskij. *Magnetism*, 1974, New York. John Wiley.
6. S. P. Gubin, Yu. A. Koksharov. *Inorg. Mater.*, 2002, **38**, 1085-1099.
7. F. Schwabl. *Statistical Mechanics*. 2006, Berlin–Heidelberg, Springer.
8. M. Abramowitz, I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables*, 1972, New York, Dover, 295-319.
9. A. Ugulava, S. Chkhaidze, Sh. Kekutia, M. Verulashvili. *Physica B: Cond. Mater.*, 2014, **454**, 249-252.

ROLE OF INTERFACES IN SPIN DYNAMICS AND FLOWS IN MAGNETIC NANOSTRUCTURES WITH NORMAL METAL SUBLAYERS

A. M. Korostil

Institute of Magnetism
National Academy of Sciences of Ukraine
Ministry of Education and Science of Ukraine
Kyiv, Ukraine
korostilandrii@gmail.com

Accepted August 10, 2018

Abstract

The interconnection between the spin current and spin dynamics via the spin-dependent scattering and an accompanying by spin torque effect in ferromagnetic/normal metal based magnetic multilayer nanostructures is studied including a high fast out-of-equilibrium spin dynamics. Features of the spin transport through interfaces and its impact on spin dynamics are described on the base of the scattering matrix formalism for spin flows. The dependence of the spin torque effect on conductance character of the normal metal layers is considered. The exchange processes between the itinerant s and the localized d electrons are described by kinetic rate equations for electron–magnon spin-flop scattering. It is shown that the magnon distribution function remains nonthermalized on the relevant time scales of the demagnetization process, and the relaxation of the out-of-equilibrium spin accumulation among itinerant electrons provides the principal channel for dissipation of spin angular momentum from the combined electronic system.

1. Introduction

Stacks of alternating ferromagnetic and nonmagnetic metal layers exhibit giant magnetoresistance (GMR), because their electrical resistance depends strongly on whether the moments of adjacent magnetic layers are parallel or antiparallel. This effect has allowed the development of new kinds of field-sensing and magnetic memory devices [1]. The cause of the GMR effect is that conduction electrons are scattered more strongly by a magnetic layer when their spins lie antiparallel to the layer's magnetic moment than when their spins are parallel to the moment. Devices with moments in adjacent magnetic layers aligned antiparallel thus have a larger overall resistance than when the moments are aligned parallel, giving rise to GMR. At the same time, there is the converse effect: just as the orientations of magnetic moments can affect the flow of electrons, a polarized electron current scattering from a magnetic layer can have a reciprocal effect on the moment of the layer. As it is shown in [2, 3], an electric current passing perpendicularly through a magnetic multilayer may exert a torque on the moments of the magnetic layers. This effect is known as the “spin transfer”, at sufficiently high current densities may alter the magnetization state. It is a separate mechanism from the effects of

current induced magnetic fields. Experimentally, spin-current-induced magnetic excitations such as spin-waves, [4 – 9] and stable magnetic reversal [6, 7] have been observed in multilayers, for current densities greater than 10^7 A/cm².

The spin-transfer effect offers the promise of new kinds of magnetic devices and serves as a new means to excite and to probe the dynamics of magnetic moments at the nanometer scale. To control the utilization of these effects, however, it is necessary to achieve a better quantitative understanding of current-induced torques. A derivation of spin-transfer torques using a one-dimensional (1D) WKB approximation with spin-dependent potentials presented in [3] only take into account electrons which are either completely transmitted or completely reflected by the magnetic layers. For real materials the degree to which an electron is transmitted through a magnetic / nonmagnetic interface depends sensitively on the matching of the band structures across the interface [10, 11]. It is important to incorporate such band structure information together with the effect of multiple reflections between the ferromagnetic layers, into a more quantitative theory of the torques generated by spin-transfer. This could be done using the formalism [12] based on kinetic equations for spin currents. Instead, it can be made by employ a modified Landauer–Buttiker formalism, in which the ferromagnetic layers are modeled as generalized spin-dependent scatterers [13]. In this case, the calculations are carried out for a quasi-one-dimensional geometry, for which formulae for the torque generated on the magnetic layers are derived when a current is applied to the system, for either ballistic or diffusive nonmagnetic layers.

Controlling spin flow in the mentioned magnetic nanostructures at ultrafast time scales using femtosecond laser pulses opens intriguing possibilities for spintronics [14]. These laser-induced perturbations [15, 16] stir up the extreme regime of spin dynamics, which is governed by the highest energy scale associated with magnetic order: the microscopic spin exchange that controls the ordering temperature T_C . In contrast, at microwave frequencies the ferromagnetic dynamics in the bulk are well described by the Landau–Lifshitz–Gilbert (LLG) phenomenology [17], which has been successfully applied to the problem of the ferromagnetic resonance (FMR). At finite temperatures below T_C , the spin Seebeck and Peltier effects [18, 19] describe the coupled spin and heat currents across interfaces in magnetic heterostructures.

Despite their different appearances, the microwave, thermal and ultrafast spin dynamics are all rooted in the exchange interactions between electrons. Thus, it is natural to try to advance a microscopic describing of the ultrafast dynamics based on the established phenomena at lower energies. Although some attempts have been made [20, 21] to extend the LLG phenomenology to describe ultrafast demagnetization in bulk ferromagnets, no firm connection exists between the ultrafast spin generation at interfaces and the microwave spin-transfer and spin-pumping effects [22] or the thermal spin Seebeck and Peltier effects.

Solving the above-mentioned problem involves unification of the energy regimes of microwave, thermal, and ultrafast spin dynamics in magnetic heterostructures from a common microscopic point of view, so that the parameters that control the high and low energy limits of spin relaxation originate from the same electron–magnon interactions [23]. In addition to the unified framework, these unique contributions are the history-dependent, nonthermalized magnon distribution function and the crucial role of the out-of-equilibrium spin accumulation among itinerant electrons as the bottleneck that limits the dissipation of spin angular momentum from the combined electronic system.

The paper is organized as follows: in Section 2, the interconnection between the spin current and spin dynamics via the spin-dependent scattering and an accompanying spin torque effect in ferromagnetic (F) / normal metal (N) based magnetic multilayer nanostructure is studied; section 3 is devoted to description of the impact of electron-magnon spin-flop scattering on out-of-equilibrium spin dynamics in F/N based magnetic nanostructures.

2. Spin-dependent interface scattering-induced torques in magnetic multilayer nanostructures

2.1. Features of spin transfer effect

In this section, a simple intuitive picture of the physics behind the spin-transfer effect is considered. The connection between current-induced spin-transfer torques and the spin-dependent scattering that occurs when electrons pass through a magnetic-nonmagnetic interface can be illustrated most simply by considering the case of a spin-polarized current incident perpendicularly on a single thin ferromagnetic layer F , as shown in **Figure 1**. The layer lies in the $y-z$ plane, with its magnetic moment uniformly pointed in the z direction, and it is assumed that the current is spin-polarized in the $z-x$ plane at an angle θ to the layer moments. Therefore, the incoming electrons can be considered as a coherent linear superposition of basis states with spin in the $+z$ direction (amplitude: $\cos\theta/2$) and $-z$ direction (amplitude: $\sin\theta/2$). At first, assume that the layer is a perfect spin filter, so that spins aligned with the layer moments completely transmit through the layer, while spins aligned antiparallel to the layer moment are completely reflected. For incident spins polarized at an angle θ , the average outgoing current will have the relative weights $\cos^2\theta/2$ polarized in the $+z$ direction and transmitted to the right and $\sin^2\theta/2$ polarized in the $-z$ direction and reflected to the left. Consequently, both of the outgoing electron spin fluxes (transmitted and reflected) lie along the z axis, while the incoming (incident) electron flux has a component perpendicular to the magnetization, along the x axis, with magnitude proportional to $\sin\theta$. This x -component of angular momentum must be absorbed by the layer within the process of filtering the spins.

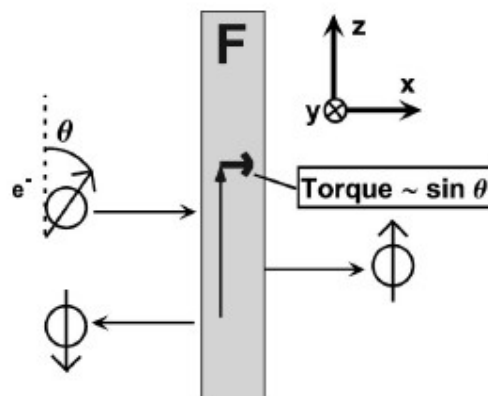


Figure 1. Schematic view of exchange torque generated by spin filtering.

Spin-polarized electrons are incident perpendicularly on thin ideal ferromagnetic layer. Spin filtering removes component of spin angular momentum perpendicular to layer moments from current. This is absorbed by moments themselves, generating effective torque on layer moments.

As to the spin-filtering is ultimately governed by the $s-d$ exchange interaction between the conduction electrons and the magnetic moments of the layer, the angular momentum is imparted to the layer moments and produces a torque on them. This exchange torque [24], which is proportional to the electron current through the layer and to $\sin \theta$, is in the direction to align the moments with the polarization of the incident spin current. The symmetry of this model precludes any generation of torque from the spin filtering of a current of unpolarized electrons. To generate the effect, then, a second ferromagnetic layer is needed to first spin polarize the current (**Figure 1**). In that case, spin angular momentum is transferred from one layer to the flowing electrons and then from the electrons to the second layer.

The presence of this second layer has the additional effect of allowing for multiple scattering of the electrons between the two layers, which gives rise to an explicit asymmetry of the torque with respect to current direction. This asymmetry is an important signature which can be used to distinguish spin-transfer-induced torques from the torques produced by current-generated magnetic fields. To see how the asymmetry arises, consider the ferromagnet–normal-metal–ferromagnet ($F/N/F$) junction shown in **Figure 2**. It consists of two ferromagnetic layers F_a and F_b , with moments pointing in directions m_a and m_b , separated by a normal metal spacer N . Normal metal leads on either side of the trilayer inject an initially unpolarized current into the system. When the current enters the sample from the left (**Figure 2a**), electrons transmitted through F_a will be polarized along m_a . As long as the normal metal spacer is smaller than the spin-diffusion length (100 nm for Cu), this current will remain spin-polarized when it impinges on F_b and will exert a torque on the moment of F_b in a direction so as to align m_b with m_a .

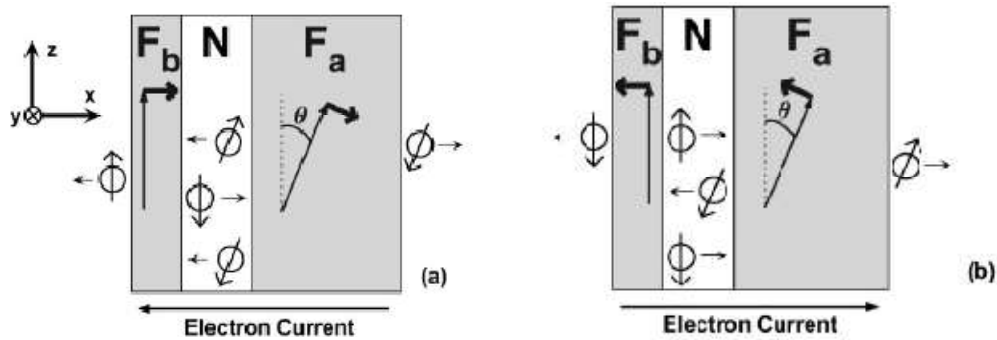


Figure 2. Qualitative picture of asymmetry of spin-transfer torque with respect to current bias in $F/N/F$ junction. For left-going electrons (a), initially polarized by magnetic layer F_a , moments of layer F_b experience torque so as to align them with layer F_a . Electron current reflected from layer F_b , in turn, exerts torque on layer F_a so as to antialign it with moment of layer F_b . Subsequent reflections between layers reduce but do not eliminate this torque. If current is reversed (b) overall sign of torque is reversed, encouraging moment of layer F_b to align antiparallel with layer F_a .

Repeating the argument for F_b , we find that the spin of the electrons reflected from layer F_b is aligned antiparallel to m_b , and, hence in turn, exerts a torque on the moment of F_a trying to align m_a antiparallel with m_b . Subsequent multiple reflections of electrons between F_a and F_b can serve to reduce the magnitudes of the initial torques, but they do not eliminate or reverse them, as the electron flux is reduced upon each reflection. If there were no anisotropy forces in the sample, the net result would be a motion with both moments rotating in the same direction (clockwise in **Figure 2a**), as described previously in [3]. When the current

is injected from the right, the directions of the torques are reversed. The flow of electrons exerts a torque on F_a trying to align its moment parallel with m_b , while it exerts a torque on F_b so as to force the moment in layer F_b antiparallel with m_a .

In [3, 6], the layer F_a was taken to be much thicker than F_b , so that intralayer exchange and anisotropy forces will hold the orientation of m_a fixed. In that case, one is only interested in the torque on F_b , which serves to align m_b either parallel or antiparallel with the fixed moment m_a depending on the current direction. This asymmetric current response has been employed in both a point-contact geometry [7] and in a thin-film pillar geometry [8] to switch the moments in $F/N/F$ trilayers from a parallel to an antiparallel configuration by a current pulse in one direction, and then from antiparallel to parallel by a reversed current. For weakly interacting layers, either orientation can be stable in the absence of an applied current, so that the resistance versus current characteristic is hysteretic, and the devices can function as simple current-controlled memory elements.

The transport properties of magnetic multilayers are often described using “two-current” models [8], in which one assumes that the effects of spin-polarized currents can be described completely in terms of incoherent currents of spin-up and spin-down electrons. Normally, only the cases of purely parallel or purely antiparallel magnetic layers are considered, and the spin currents are conserved upon passing through each normal-metal–ferromagnet interface.

In the mentioned case, there can be no current-induced torque on either magnetic layer. It is important to recognize that such two-current models are not appropriate to calculate current-induced torques for the more general case of arbitrary tilt angle between the moments in a magnetic multilayer, as the simple example discussed in this section demonstrates. Tilting of the spin axis is an essential point of the physics [9], and this must be described in terms of a coherent sum of spin-up and spin-down basis states. In the general case, the spin flux is not conserved upon passing through a magnetic layer, so that a torque is applied to each magnetic layer. As it turned out, this is a simple consequence of different transmission amplitudes for the spin-up and spin-down components of the electron flux.

2.2. Spin flux and torque in scattering approach

Treating the ferromagnetic layers as perfect spin filters provides important qualitative insights into spin transfer, but for a complete qualitative and quantitative picture, a more general approach is required. This can be realized by introduction a scattering matrix description of the $F/N/F$ junction which allows to deal with nonideal (magnetic and nonmagnetic) layers. It is important to relate the torque τ_b exerted on layer F_b by an unpolarized incident electron beam to the scattering properties of the layers. Although restriction by formulas to the $F/N/F$ junction (see **Figure 3**), the mentioned method is applicable for an arbitrary array of magnetic / nonmagnetic layers.

The spin flux \mathbf{J} in the x direction (the direction of current flow) can be written in the form [13]

$$\mathbf{J}(x) = \frac{\hbar^2}{2m} \text{Im} \int dy dz (\phi^\dagger(x) \boldsymbol{\sigma} \phi(x)), \quad (1)$$

where $\phi(x)$ is a spinor wave function and $\boldsymbol{\sigma}$ is the vector of Pauli matrices

$$\phi(x) = \begin{pmatrix} \phi_{\uparrow}(x) \\ \phi_{\downarrow}(x) \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix}.$$

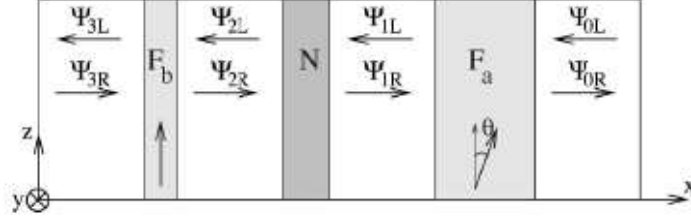


Figure 3. Schematic of the setup used for the definition of scattering matrices of F and N layers. Two layers F_b and F_a are ferromagnetic layers whose magnetic moment is oriented as shown in bottom. Layer N is a nonmagnetic metal spacer. Amplitude of left and right moving propagating waves are defined in fictitious ideal leads 0, 1, 2, and 3 between layers and between layers and reservoirs.

Note that no local equation of conservation can be written for the spin flux, since in general, the Hamiltonian (of the itinerant electrons) does not conserve spin. Specifically, the magnetic layers can act as sources and sinks of spin flux, so that the spin flux on different sides of a F layer can be different. When the angle θ is 0 or π (typical situation for GMR), the commutativity between the Hamiltonian and the (electron) spins is restored (in the absence of spin-flip scattering). It should be stressed that the Hamiltonian of the full system (electrons plus local moments of the ferromagnets plus the environment) does commute with the total spin. Therefore, the spin lost by the itinerant electrons has to be gained by other parts of the system.

Figure 3 shows the $F/N/F$ junction where (fictitious) perfect leads (labeled 0, 1, 2, and 3) have been added in between the layers F and N and between the F layers and the electron reservoirs on either side of the sample. The introduction of these leads allows for a description of the system using scattering matrices. In the perfect leads, the transverse degree of freedom is quantized, giving N_{ch} propagating modes at the Fermi level, where $N_{\text{ch}} \ll A/\lambda_F^2$, A being the cross section area of the junction and λ_F the Fermi wave length. Expanding the electronic wave function in these modes, we can describe the system in terms of the projection $\Psi_{i,j}$ of the wave function onto the left ($j=1$) or right ($j=2$) going modes in the region $i=(0,1,2,3)$. The Ψ_{ij} is $2N_{\text{ch}}$ -component vector, counting the N_{ch} transverse modes and spin. The amplitudes of the wave function in two neighboring ideal leads are connected through the scattering matrices $S_1 = S_a$, $S_2 = S_N$ and $S_3 = S_b$ that relate amplitudes of outgoing modes and incoming modes at the layer (see [25]) by the relation

$$\begin{pmatrix} \Psi_{i,1} \\ \Psi_{i-1,2} \end{pmatrix} = S_i \begin{pmatrix} \Psi_{i,2} \\ \Psi_{i-1,1} \end{pmatrix}, \quad i = (1,2,3) \quad (2)$$

The scattering matrix S_i is $4N_{\text{ch}} \times 4N_{\text{ch}}$ unitary matrices. The generalized matrix S_i is decomposed into $2N_{\text{ch}} \times 2N_{\text{ch}}$ reflection and transmission matrices

$$S_i = \begin{pmatrix} r_i & t'_i \\ t_i & r'_i \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Normalization is done in such a way that each mode carries unit current. Due to the spin degree of freedom, $r_i = \|r_{i,\sigma\sigma'}\|$ and $\sigma, \sigma' = (\uparrow, \downarrow)$, where the reflection and transmission matrices can be

written in terms of four $N_{\text{ch}} \times N_{\text{ch}}$ blocks: where the subscripts \uparrow, \downarrow refer to spin up and down in the z -axis basis. The scattering matrix of the magnetic layers depends on the angle θ the moments may make with the z axis. The matrix $S_i(\theta)$ is related to $S_i(0)$ through a rotation in spin space:

$$\begin{aligned} r_i(\theta) &= R_\theta r_i(0) R_{-\theta}, & r'_i(\theta) &= R_\theta r'_i(0) R_{-\theta}, \\ t_i(\theta) &= R_\theta t_i(0) R_{-\theta}, & t'_i(\theta) &= R_\theta t'_i(0) R_{-\theta}, \end{aligned} \quad (4)$$

where

$$R_\theta = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} & -\sin \frac{\theta}{2} \\ \sin \frac{\theta}{2} & \cos \frac{\theta}{2} \end{pmatrix} \otimes 1_N. \quad (5)$$

The nonmagnetic metallic layer will not affect the spin states, i.e., $r_{N\uparrow\downarrow} = r_{N\downarrow\uparrow} = 0$ and $r_{N\uparrow\uparrow} = r_{N\downarrow\downarrow}$. We need to keep track of the amplitudes within the system in order to calculate the net spin flux deposited into each magnetic layer. Therefore, we define $2N_{\text{ch}} \times 2N_{\text{ch}}$ matrices Γ_{ij} and Λ_{ij} ($i = (0, 1, 2, 3)$) so that all the $\Psi_{i,j}$ can be expressed as a function of the amplitudes incident from the two electrodes (regions 0 and 3):

$$\begin{pmatrix} \Psi_{i,1} \\ \Psi_{i,2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Gamma_{i1} & \Lambda_{i1} \\ \Gamma_{i2} & \Lambda_{i2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_{0,1} \\ \Psi_{3,1} \end{pmatrix} \quad (6)$$

with the convention that $\Gamma_{01} = \Lambda_{32} = 1$ and $\Gamma_{32} = \Lambda_{01} = 0$. In order to calculate the torque exercised on layer F_b for a current entering from the left, we need the matrix Γ_{21} , which for simplify is denoted as Ω ($\Omega = \Gamma_{21}$). The matrix Ω relates the amplitudes Ψ_{21} to the incoming amplitudes Ψ_{01} . Putting that $\Psi_{32} = 0$ and using (2), the matrix of the equation (6) can be explicitly expressed via elements of the scattering matrices S_i . Consequently, the following expression can be obtained for the matrix Ω :

$$\Omega = \frac{1}{1 - r_n r'_b} t'_n \frac{1}{1 - r_a t_n r'_b (1 - t_n r'_b) t'_n - t'_a r'_n} t'_a, \quad (7)$$

which will enter in determination of the torque on the moment of the ferromagnetic layer F_b .

If the system is connected to two unpolarized electron reservoirs on its two sides, then in equilibrium, the modes in the reservoirs are filled up to the Fermi level ε_F . The spin current through the system is generated when the chemical potential in the left (right) reservoir is slightly increase by $\delta\mu_3$ ($\delta\mu_0$). The spin current J_i in each region $i = 0, 1, 2, 3$ is the difference of the left going and right going contributions. In according to (1) and (6)

$$\frac{\partial J_i}{\partial \mu_0} = \frac{1}{4\pi} \text{Re} [\text{Tr} \sigma \Gamma_{iR} \Gamma_{iR}^\dagger - \text{Tr} \sigma \Gamma_{iL} \Gamma_{iL}^\dagger], \quad (8)$$

$$\frac{\partial J_i}{\partial \mu_3} = \frac{1}{4\pi} \text{Re} [\text{Tr} \sigma \Lambda_{iL} \Lambda_{iL}^\dagger - \text{Tr} \sigma \Lambda_{iR} \Lambda_{iR}^\dagger]. \quad (9)$$

Since the spin flux on both sides of F_b is different, angular momentum has been deposited in the F_b . This creates a torque $\tau_b = J_3 - J_2$ on the moment of the ferromagnet. Setting $\delta\mu_0 = eV_0$ gives

$$\frac{\partial \tau_b}{\partial V_0} = -\frac{e}{4\pi} \text{Re} \text{Tr}_{2N_{\text{ch}}} [\Sigma \Omega \Omega^\dagger], \quad \Sigma = \sigma - t''_b \sigma t'_b - r''_b \sigma r'_b. \quad (10)$$

This equation can be simplified further if the spin-transfer effect is due entirely to spin filtering (as argued in [3]) as opposed to spin-flip scattering of electrons from the magnetic layers. That is at $\tau_{b\uparrow\downarrow} = \tau_{b\downarrow\uparrow} = \tau_{a\uparrow\downarrow}(\theta=0) = \tau_{a\downarrow\uparrow}(\theta=0) = 0$, then

$$\frac{\partial r_b}{\partial V_0} = -\frac{e}{4\pi} \text{Re Tr}_{N_{ch}} \left[(\Omega_{\uparrow\uparrow}\Omega_{\downarrow\uparrow}^\dagger + \Omega_{\uparrow\downarrow}\Omega_{\downarrow\downarrow}^\dagger)(1 - r'_{b\uparrow\uparrow} r'^{\dagger}_{b\downarrow\downarrow} - r'_{b\uparrow\downarrow} r'^{\dagger}_{b\downarrow\downarrow}) \right], \quad (11)$$

where off-diagonal spin-flip terms are related to spin-flip scattering both in normal and magnetic layers. There is no spin flux conservation in this system, $\partial J_i / \partial \mu_3$ can be different from $\partial J_i / \partial \mu_0$ and, hence, there can be a nonzero spin flux even when the chemical potentials are identical in the two reservoirs.

The existence of a zero-bias spin flux and the resulting torques reflect the well-known itinerant-electron-mediated exchange interaction (also known as the RKKY interaction) between two ferromagnetic films separated by a normal-metal spacer. This interaction can in fact be described within a scattering framework [26 – 29]. The zero-bias torque has to be added to the finite-bias contribution (given by (11)). Since the former is typically a factor N_{ch}^{-1} smaller and vanishes upon ensemble averaging [25]. Therefore, the zero-bias contribution to the torque can be neglected compared to the bias induced torque, for which $\partial r_b / \partial V_0 = \partial r_b / \partial V_3$.

2.3. Averaging over normal metal layer

The torque on the moments of the ferromagnetic layers F_a and F_b not only depends on the scattering matrices S_a and S_b of these layers, but also on the scattering matrix S_N of the normal metal layer in between. If the normal layer is disordered, τ_a and τ_b depend on the location of the impurities; if N is ballistic the torque depend sensitively on the electronic phase shift accumulated in N . In general, sample to sample fluctuations of the torque will be a factor N_{ch}^{-1} smaller than the average [25]. Hence, if N_{ch} is large, the torque is well characterized by its average. After averaging, the zero-bias spin transfer current, corresponding to the RKKY interaction described above, vanishes, and only the torque caused by the electron current remains. As to all effects of quantum interference in the N layer will disappear in the process of averaging, the derived results are unchanged if the reflection and transmission matrices include processes in which the energy of the electron changes during scattering [30].

Let calculate the torque for disordered normal metal layers. The scattering matrix of the normal layer can be written using the standard polar decomposition [25]

$$S_a = \begin{pmatrix} U & 0 \\ 0 & V' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{1-T} & i\sqrt{T} \\ i\sqrt{T} & \sqrt{1-T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U' & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix}, \quad (12)$$

where U , V , U' and V' are $2N_{ch} \times 2N_{ch}$ unitary matrices and T is a diagonal matrix containing the eigenvalues of $t_n t_n^\dagger$. Since S_n is diagonal in spin space, matrices we find that U , U' , V , and V' are block diagonal: $U(U') = \begin{pmatrix} u(u') & 0 \\ 0 & u(u') \end{pmatrix}$ and similar definitions for v and v' . The outer matrices in (12) thus mix the modes in an ergodic way while the central matrix contains the transmission properties of the layer, which determine the average conductance of N .

It is necessary to average (11) over both the unitary matrices and T . A diagrammatic technique for such averages has already been developed in [31] and can be used to calculate $\partial \rho_b / \partial V_0$ in leading order in $1/N_{ch}$. It is a general property of such averages that the fluctuations

are a factor of order N_{ch} smaller than the average. This justifies the statement above, that the ensemble averaged torque is sufficient to characterize the torque exerted on a single sample.

The resulting expression for $\partial\rho_b/\partial V_0$ can be written in a form very similar to the one for (11) if one uses a notation that involves 4×4 matrices. Then, the average over the transmission eigenvalues T can be obtained taking into account that the average of a function is the function of the average, to leading order in $1/N_{ch}$. Thus, the average over T amounts to the replacement

$$\hat{t}_n = \frac{g_N}{N_{ch}} \mathbf{1}_4, \quad \hat{r}_n = \left(1 - \frac{g_N}{N_{ch}}\right) \mathbf{1}_4, \quad (13)$$

where g_N is the conductance of the normal layer and $\mathbf{1}_4$ is the 4×4 unit matrix. Entering the 4×4 block matrix $\bar{\Sigma}$ with the first and fourth rows equal to $(\Sigma_{\uparrow\uparrow} \quad \Sigma_{\uparrow\downarrow} \quad \Sigma_{\downarrow\uparrow} \quad \Sigma_{\downarrow\downarrow})$ and the zero second and third rows, it can be obtained that

$$\left\langle \frac{\partial r_b}{\partial V_0} \right\rangle = -\frac{e}{4\pi} \text{Re Tr}_4 [\bar{\Sigma} \Omega^\dagger], \quad (14)$$

where $\bar{\Sigma}$ coincide with Ω after the formal replacements $r_n \rightarrow \hat{r}_n$ and $t_n \rightarrow \hat{t}_n$. In the absence of spin-flip scattering (14) reduces to

$$\left\langle \frac{\partial r_b}{\partial V_0} \right\rangle = -\frac{e}{2\pi} \text{Re} \left[(\bar{\Omega}_{3,1} + \bar{\Omega}_{3,4}) \times \text{Tr}_{N_{ch}} (1 - r'_{b\uparrow\uparrow} r'^{\dagger}_{b\downarrow\downarrow} - t'_{b\uparrow\uparrow} t'^{\dagger}_{b\downarrow\downarrow}) \right]. \quad (15)$$

The same formalism can be used to calculate the conductance g of the system using the Landauer formula. One gets $\langle g \rangle = (N_{ch}/h) \times [\hat{t}'_{1,1} + \hat{t}'_{1,4} + \hat{t}'_{4,1} + \hat{t}'_{4,4}]$, where t' being the total matrix $t' = t'_b \Omega$.

It would like to note that, while our theory started from a fully phase coherent description of the $F/N/F$ trilayer, including the full $4N_{ch} \times 4N_{ch}$ scattering matrices of the F/N interfaces, the final result can be formulated in term of 2×4 parameters, represented by the matrices \hat{r}'_a and \hat{r}'_b (2×16 parameters in the case of spin-flip scattering). This confirms the statement that for a diffusive normal-metal spacer all effects of quantum interferences are absent [25].

The torque is characterized by symmetry properties. Due to the conservation of current, the total torque deposited on the full system is antisymmetric with respect to current direction and the equation

$$\partial\tau_b/\partial V_0 + \partial\tau_a/\partial V_0 = -[\partial\tau_b/\partial V_3 + \partial\tau_a/\partial V_3]$$

must be held before averaging. The averaging results in $\langle \partial\tau_b/\partial V_0 \rangle = \langle \partial\tau_b/\partial V_3 \rangle$. Thus, for $N_{ch} \gg 1$, the linear response of the torque to a small bias voltage is described by the expression

$$\tau_\beta = \left\langle \frac{\partial\tau_\beta}{\partial V_0} \right\rangle (V_0 - V_3). \quad (16)$$

In the given geometry, where F_a and F_b are in the $x-z$ plane, the only nonzero component of the torque is τ_b^x . The torque vanishes when the moments are completely aligned or antialigned (all the matrices are diagonal in spin space and, therefore, no x -component of the spin can be found). Around these two limits, the torque is symmetric in respect to the angle $\theta \rightarrow -\theta$ and $\pi - \theta \rightarrow \pi + \theta$, and no symmetry is between θ and $\pi - \theta$. In addition, two layers are not equivalent and exchanging scattering matrices of F_a and F_b change torque as well.

The equation (14) can be simplified in some particular cases. In the case of ideal spin filter, so that majority (minority) spins are totally transmitted (reflected) by either layer, it reduces to

$$\left\langle \frac{\partial \tau_b^x}{\partial V_0} \right\rangle = -\frac{e}{2\pi} \frac{g_N \sin \theta}{3 + \cos \theta} = -\frac{h}{4\pi e} \langle g \rangle \frac{\tan \theta / 2}{2}, \quad (17)$$

where $\langle g \rangle = 4(e^2/h)g_N \cos^2 \theta / (3 + \cos \theta)$ is the average magnetoconductance. As expected, for left-going electrons ($V_0 < 0$) the torque is positive, so it acts to align the moment of the magnetic layer F_b toward the one of F_a .

In the considered case of weak $s-d$ exchange coupling, i.e., when the scattering coefficients only weakly depend on spin, with no spin-flip scattering in the ferromagnetic layers, g_a and g_b can be defined as the average conductance per spin of the two layers (in unit of e^2/h). Then, the conductance of F_a alone is $g_a + \delta g_a$ and $g_a - \delta g_a$ for, respectively, the majority and minority spins, which defines the spin scattering asymmetry δg_a . In that case, in lowest nontrivial order in δg_a and δg_b :

$$\left\langle \frac{\partial \tau_b^x}{\partial V_0} \right\rangle = \frac{e}{2\pi} \frac{\sin \theta}{2(1 - g_b/N_{ch})} \frac{g_N^2 \delta g_a \delta g_b^2}{(g_a g_b + g_N (g_a + g_b - 2g_a g_b / N_{ch}))^2}. \quad (18)$$

This formula shows that the torque never is zero for arbitrary small spin scattering asymmetry. This proves the statement, that multiple reflections between the F layers, fully taken into account here, cannot completely eliminate the torque. The torque is not symmetric with respect to interchanging the layer F_a and F_b , in contrast to the conductance. If one changes δg_a to $-\delta g_a$, the sign of the torque is reversed. However, $\partial \tau_b^x / \partial V_0 \propto \delta g_b^2$, so if one changes δg_b to $-\delta g_b$, the sign of the torque is unchanged. The sign of the torque on a ferromagnetic layer therefore depends on whether the other layer is a positive or negative polarizer, but not on the sign of filtering for the layer experiencing the torque. This is true also in the general case. The quantity g_N^2 appears through its square. Indeed, in order for some spin to be deposited in the layer F_b , some left going electrons have to be reflected by F_b and exit the system from the right hand side. Therefore these electrons cross the normal layer at least twice and this leads to the factor g_N^2 . On the other hand the conductance is linear in g_N . Therefore, in order to maximize the torque deposited per current, one has to use the cleanest possible normal metal spacer. This statement is true in this limit of weak filtering, but not in general. Note that in the previous case (perfect spin filtering) the torque is proportional to g_N instead of the expected g_N^2 . Indeed, in that case, once the electron has been reflected by the layer F_b , it cannot go through F_a , which works as a perfect wall for it. Therefore current conservation implies that it goes out of the system through the right. For $g_N \ll N_{ch}$, the torque is actually proportional to g_N^2 for arbitrary spin asymmetry (except perfect filtering), and one gets

$$\left\langle \frac{\partial \tau_b^x}{\partial V_0} \right\rangle \propto g_N^2 \sin \theta, \quad g_N \ll N_{ch}, \quad (19)$$

where the factor of proportionality being a complicated function of the transmission probabilities of the layers.

2.4. Current-driven magnetic switching

Application to current-driven magnetic switching involves calculation of torques for scattering parameters which are more appropriate for the transition metal trilayers. In this case, the torque per unit current I , $\tau_b^x / I = \langle (1/g) \times \partial \tau_b^x / \partial V \rangle$. The main features of the mentioned

system are that the θ dependence of the torque is not of a simple $\sin\theta$ form, and that the torque per unit current diverges at $\theta = 0$.

The main feature of this system is that the θ dependence of the torque is not of a simple $\sin\theta$ form, and that the torque per unit current diverges at $\theta = 0$. In the imperfect case, when one of the layer (F_b) is a nearly perfect polarizer while the other one is not, the character behavior of the torque is represented in **Figure 4**.

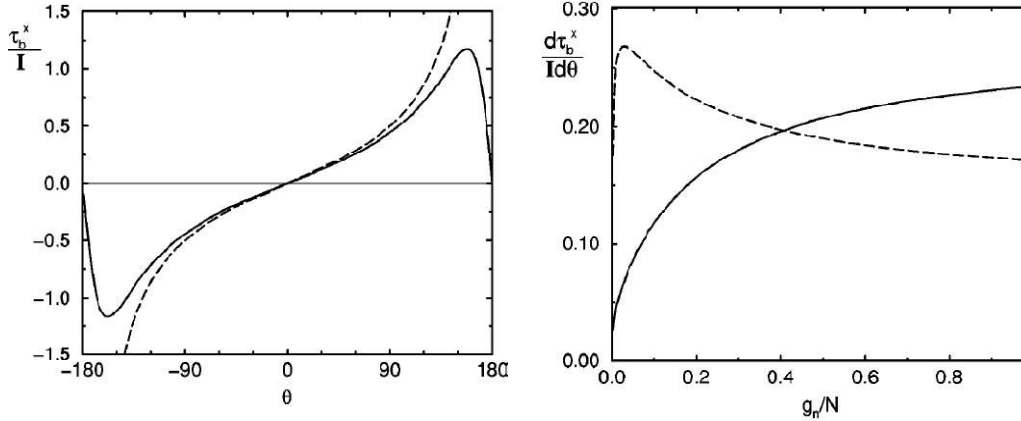


Figure 4. Normalized torque as function of θ (on left) and its derivative as function normalized conductance g_N at $\theta = 0$ (on right) per unit current for case, where F_b is nearly perfect polarizer ($|t_{b\uparrow}|^2 = 0.999$, $|t_{b\downarrow}|^2 = 0.001$ and F_a is not ($|t_{a\uparrow}|^2 = 0.3$, $|t_{a\downarrow}|^2 = 0.01$) (solid line). On left, case of perfect polarizers is described by equation (17) (dashed line). On right, dashed line corresponds to case, when F_a is nearly perfect polarizer and F_b is not.

As it can be seen in **Figure 4** on the left, although the divergence at $\theta = \pi$ is regularized, τ_b^x / I remains sharply peaked near $\theta = \pi$. This is relevant for the critical current needed to switch the magnetization of F_b from $\theta = \pi$ to $\theta = 0$. The switching of the domains follows from a competition between the spin-transfer torques on the one hand and restoring forces from local fields, anisotropy, exchange coupling, etc. The competition between these forces has been considered phenomenologically [7, 32] using a Landau–Lifschitz–Gilbert equation. The torques for θ close to 0 and π determine the critical currents to overturn a metastable parallel (antiparallel) alignment of the moment in F_a and F_b . Hence the critical current should be different at $\theta = 0$ and $\theta = \pi$. Features of the dependence of the derivative of the torque (with respect to θ closely to 0) on the conductance of the normal layer g_N in the same system with one perfectly polarizing F layer and one partially polarizing layer, is represented in **Figure 4** on the right.

Switching the two layers has a drastic effect on the torque, even at a qualitative level. In the case where F_a is the nearly perfect layer (dashed line), a maximum of the torque is found for $g_N / N_{ch} \ll 1$, i.e., in that case, a dirty metal spacer would give a higher torque (per unit of current) than a clean one.

In the abovementioned description, the scattering matrices of the ferromagnetic layers appear as free input parameters. However, it can be calculated from first principle calculations for specific materials. Such an approach has been taken in [10, 11] and the results can be used to give some estimates of torques that can be expected in realistic systems.

3. Out-of-equilibrium spin dynamics in F/N based structures

3.1. Features of out-of-equilibrium spin dynamics

The first reports on ultrafast demagnetization in Ni [33] challenged the conventional view of low-frequency magnetization dynamics at temperatures well below T_c . A multitude of mechanisms and scenarios have been suggested to explain the observed quenching of the magnetic moment. Some advocate direct coherent spin transfer induced by the irradiating laser light as the source of demagnetization [34]. Alternative theories argue that ultrafast spin dynamics arise indirectly through incoherent heat transfer to the electron system [35]. Recent experiments have demonstrated that nonlocal laser irradiation also induces ultrafast demagnetization, and atomistic modeling supports the view that heating of magnetic materials is sufficient to induce ultrafast spin dynamics [16, 36].

Terahertz (THz) magnon excitations in metallic ferromagnets have been proposed recently as an important element of ultrafast demagnetization [37, 38]. The elementary interaction that describes these excitations is the electron-magnon scattering. The proposed approach is based on kinetic equations, which were used for the low-frequency spin and charge transport associated with the microwave magnetization dynamics in heterostructures [39] and with the linear spin-caloritronic response [19, 40]. One treats far-from-equilibrium spin dynamics, in which transport is dominated by magnons and hot electrons. Electron-magnon scattering plays a critical role in this regime. Description of this interaction is related to the transverse spin diffusion in the bulk and the spin-mixing physics, e.g., spin transfer and spin pumping [40], at the interfaces.

3.2. Model of out-of-equilibrium ultra-fast spin dynamics

Characteristic properties of the out-of-equilibrium ultra-fast spin dynamics are described by the quantum-mechanical model bilayer system comprising ferromagnetic (F) and normal metal layers, in which the localized spins are distinct from the itinerant electrons at the energy scales of interest. According to the accepted description of relaxation in ferromagnetic metals, the loss of energy and angular momentum from localized d electrons is mediated by the exchange interaction to the itinerant s electrons. The spin transfer from d to s states is accompanied by the relaxation of the s electron spins to the lattice through an incoherent spin-flip process caused by the spin-orbit coupling.

Ultra-fast spin dynamics in bulk ferromagnetic metal is described by the quantum kinetic equations. The F/N interfacial spin transport due to electron-magnon interactions follows a similar essential structure, unifying the bulk and interfacial spin dynamics in magnetic heterostructures. The Hamiltonian that describes F is $H = H_0 + H_{sd}$, where H_0 consists of decoupled s and d electron energies, including the kinetic energy of the itinerant electron bath, the $d-d$ exchange energy, dipolar interactions, and the crystalline and Zeeman fields. The $s-d$ interaction is

$$H_{sd} = J_{sd} \sum_j \mathbf{S}_j^d \cdot \mathbf{s}(r_j), \quad (20)$$

where J_{sd} is the exchange energy and $\mathbf{S}_j^d(\mathbf{s}(\mathbf{r}_j))$ is the d electron (s electron) spin vector (spin density) at lattice point j . The $s - d$ interaction can be expressed in terms of bosonic and fermionic creation and annihilation operators:

$$H_{sd} = \sum_{qkk'} V_{qkk'} a_q c_{k\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow} + \text{H.c.} \quad (21)$$

where a_q^\dagger (a_q) is the Holstein–Primakoff creation (annihilation) operator for magnons with wave number q and $c_{k\sigma}^\dagger$ ($c_{k\sigma}$) is the creation (annihilation) operator for s electrons with momentum k and spin σ . H_{sd} describes how an electron flips its spin while creating or annihilating a magnon with momentum q and spin σ . The scattering strength is determined by the matrix element $V_{qkk'}$.

In (21), terms of the form $a_q^\dagger a_q c_{k\sigma}^\dagger c_{k'\sigma}$, which describe multiple-magnon scattering and do not contribute to a net change in magnetization along the spin-quantization axis have disregarded. Higher-order terms associated with the Holstein–Primakoff expansion are disregarded as well. Fully addressing magnonic correlation effects in the ultrafast regime would require a rigorous approach, e.g., using nonequilibrium Keldysh formalism [41]. However, when the $s - d$ coupling (20) is not the dominant contribution to H , a mean-field approach and Fermi's golden rule were used to compute the spin transfer between the s and d subsystems. Additionally, assume that all relevant energy scales are much smaller than the Fermi energy $\varepsilon = k_B T_F$ of the itinerant s electrons. In this limit, the electronic continuum remains largely degenerate, with electron–hole pairs present predominantly in the vicinity of the Fermi level.

In the given bilayer system, localized spin density points in the negative z direction at equilibrium, with saturation value S (in units of \hbar). In the presence of a magnon density n_d , the longitudinal spin density becomes $S_z = n_d - S$. The magnons are assumed to follow a quadratic dispersion relation $\varepsilon_q = \hbar\omega = \varepsilon_0 + Aq^2$, where ε_0 is the magnon gap and A parametrizes the stiffness of the ferromagnet. $\langle a_q^\dagger a_q \rangle = n(\varepsilon_q) \delta_{qq'}$ defines the magnon distribution function $n(\varepsilon_q)$, which is related to the total magnon density through $n_d = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_b} d\varepsilon_q D(\varepsilon_q) n(\varepsilon_q)$, where $D(\varepsilon_q) = \sqrt{\varepsilon_q - \varepsilon_0} / (4\pi^2 A^{3/2})$ is the magnon density of states. The integral over $D(\varepsilon_q)$ is cut off at an energy corresponding to the bandwidth, $\varepsilon_b = k_B T_C$, which is the magnon energy at the edge of the Brillouin zone.

Due to the $s - d$ interaction (20), the itinerant s electrons have a finite spin density at equilibrium (see **Figure 5**). One of the key driving forces of the out-of-equilibrium spin dynamics is the spin accumulation $\mu_s = \delta\mu_\uparrow - \delta\mu_\downarrow$. The bands for spin-up and spin-down electrons are split by $\Delta_{xc} \approx J_{sd} S a^3$, where a is the lattice constant of F . Introducing a dynamical exchange splitting results in the relation $\mu_s = \delta n_s / D - \Delta_{xc}$ [42], where δn_s is the out-of-equilibrium spin density of the s electrons, $D = 2D_\uparrow D_\downarrow / (D_\uparrow + D_\downarrow)$, and $D_{\uparrow(\downarrow)}$ is the density of states for spin-up (spin-down) electrons at the Fermi level. As to the mean-field band splitting due to the $s - d$ exchange vanishes when the d orbitals are fully depolarized, $\delta\Delta_{xc} / \Delta_{xc} = \pm n_d / S$, where the sign determines whether the s and d orbitals couple ferromagnetically (–) or antiferromagnetically (+).

The rate of spin transfer (per unit volume) between the s and d subsystems due to electron–magnon spin-flop processes is determined from (21) by Fermi's golden rule [40]:

$$I_{sd} = \int_{\varepsilon_a}^{\varepsilon_b} d\varepsilon_q \Gamma(\varepsilon_q) (\varepsilon_q - \mu_s) D(\varepsilon_q) [n_{BE}(\varepsilon_q - \mu_s) - n(\varepsilon_q)], \quad (22)$$

where $\Gamma(\varepsilon_q)$ parametrizes the scattering rate at energy ε_q . In the derivation of (22) it has assumed that the kinetic energy of the itinerant electrons and the empty states (holes) thermalize rapidly due to Coulombic scattering and that they are distributed according to Fermi–Dirac statistics. Correspondingly, it can be shown that the electron–hole pairs follow the Bose–Einstein (BE) distribution function, $n_{BE}(\varepsilon_q - \mu_s) = \{\exp[\beta_s(\varepsilon_q - \mu_s)] - 1\}^{-1}$ at the electron temperature $T_s = 1/(k_B\beta_s)$. The number of available scattering states is influenced by the spin accumulation μ_s .

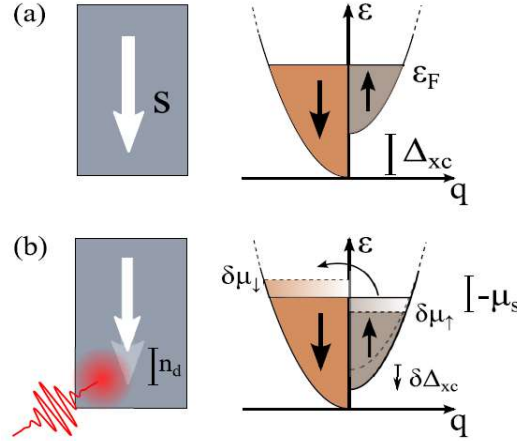


Figure 5. (a) Sketch of density of electron states in ferromagnetic metal with saturation spin density S . At equilibrium, exchange splitting Δ_{xc} shifts bands for spin-up and spin-down electrons. (b) Laser pulse heats electron bath. Out-of-equilibrium spin accumulation $\mu_s = \delta\mu_\uparrow - \delta\mu_\downarrow$ results from two different mechanisms: electron-magnon scattering induces spin density among electrons, and meanfield exchange splitting is shifted by $\delta\Delta_{xc}$ by induced magnon density n_d .

In contrast to the low-energy treatment in [40], the derivation of (22) does not constrict the form of the magnonic distribution $n(\varepsilon_q)$ to the thermalized BE distribution function. When the time scale of the $s - d$ scattering is faster than the typical rates associated with magnon–magnon interactions, magnons are not internally equilibrated shortly after rapid heating of the electron bath, as also predicted by atomistic modeling [43]. Consequently, the occupation of the magnon states can deviate significantly from the BE distribution on the time scale of the demagnetization process. Such treatment differs from that, in which the excited magnons are assumed to be instantly thermalized with an effective spin temperature and zero chemical potential and the thermally activated electron bath is assumed to be unpolarized.

3.3. Heat pulse-induced out-of-equilibrium spin dynamics

The $s - d$ scattering rate can be phenomenologically expanded as $\Gamma(\varepsilon_q) = \Gamma_0 - \chi(\varepsilon_q - \varepsilon_0)$, where Γ_0 (which vanishes in the simplest Stoner limit) parametrizes the scattering rate of the long-wavelength magnons and $\chi(\varepsilon_q - \varepsilon_0) \propto q^2$ describes the enhanced scattering of higher-

energy magnons due to transverse spin diffusion [44]. In general, one might expect other terms of higher order in q to be present in this expansion as well. The quantity $\Gamma(\varepsilon_q)$ is extrapolated up to the bandwidth ε_b that should be sufficient for qualitative purposes. Neglecting any direct relaxation of magnons to the static lattice or its vibrations (i.e., phonons), $\partial_t n_d = I_{sd} / \hbar$. The equations of motion for the s electron spin accumulation and the d electron magnon distribution function are

$$\partial_t \mu_s = -\frac{\mu_s}{\tau_s} + \frac{\rho}{\hbar} I_{sd}, \quad (23)$$

$$\partial_t n(\varepsilon_q) = \frac{\Gamma(\varepsilon_q)}{\hbar} (\varepsilon_q - \mu_s) [n_{BE}(\varepsilon_q - \mu_s) - n(\varepsilon_q)], \quad (24)$$

where ρ determines the feedback of the demagnetization on μ_s and τ_s is the spin-orbit relaxation time for the s electron spin density relaxing to the lattice. Here, τ_s is typically on the order of picoseconds [45] and represents the main channel for the dissipation of angular momentum out of the combined electronic system. In general, τ_s also depends on the kinetic energy of the hot electrons after laser-pulse excitation. However, assume that τ_s is independent of energy. The $\rho = \rho_D + \rho_\Delta = -1/D + \Delta_{xc}/S$ includes effects arising from both the out-of-equilibrium spin density and the dynamic exchange splitting. For ferromagnetic ($-$) $s-d$ coupling, these effects add up, whereas for antiferromagnetic ($+$) coupling, they compete.

At low temperatures, low-frequency excitations result in purely transverse spin dynamics. In the classical picture of rigid magnetic precession, the transverse relaxation time τ_2 is determined by the longitudinal relaxation time τ_1 via the relation, $1/\tau_2 = 1/(2\tau_1) = \alpha\omega$, where α is the Gilbert damping parameter and ω is the precession frequency. Indeed, in the limit $(q, T_s) \rightarrow 0$, $\partial_t n_d \rightarrow (\Gamma/\hbar)\varepsilon_0 n_d$, which is identical to the LLG phenomenology, indicating that $\varepsilon_0 = \hbar\omega$ and, thus, $\Gamma_0 = 2\alpha$. This result establishes the important link between the scattering rate Γ_0 in this treatment and the Gilbert damping parameter that is accessible through FMR experiments.

In the opposite high-frequency limit, pertinent to ultrafast demagnetization experiments, the layer F to be in a low temperature equilibrium state before being excited by a THz laser pulse at $t = 0$, upon which the effective temperature of the itinerant electron bath instantly increases such that $T_s \geq T_C$. This regime is clearly beyond the validity of the LLG phenomenology, which is designed to address the low energy extremum of magnetization dynamics. Dissipation in the LLG equation, including relaxation terms based on the stochastic Landau–Lifshitz–Bloch treatment [46], is subject to a simple Markovian environment without any feedback or internal dynamics. This perspective must be refined for high frequencies when no subsystem can be viewed as a featureless reservoir for energy and angular momentum.

The nonthermalized nature of the excited magnons can be appreciated in the limit in which μ_s is small compared with ε_0 and no magnons are excited ($n(\varepsilon_0 = 0) = 0$) for $t < 0$. After rapid heating of the itinerant electrons at $t = 0$, the time evolution of the magnonic distribution follows

$$n(\varepsilon_q, t) \approx n_{BE}(\varepsilon_q, t) [1 - \exp(\Gamma(\varepsilon_q, t)/\hbar)].$$

This result implies that, initially, the high-energy states are populated much faster than low-energy states. When μ_s becomes sizable, the coupled equations (23) and (24) must be solved subject to a suitable $T_s(t)$. **Figures 6a** and **b** present numerical solutions of (23) and (24)

when T_s is increased from 10^2 to 10^3 K within 50 fs with a decay time of 2 ps. By comparison, internal magnon–magnon interactions equilibrate the distribution function on the time scale $\tau_{eq}^{-1} \propto \hbar^{-1} \varepsilon_m (\varepsilon_m / (k_B T_C))^3$ [40], where ε_m is a characteristic energy of the thermal magnon cloud. For short times, I_{sd} (see (22)) dominates the magnon dynamics, and the magnon population is significantly different from the thermalized BE distribution.

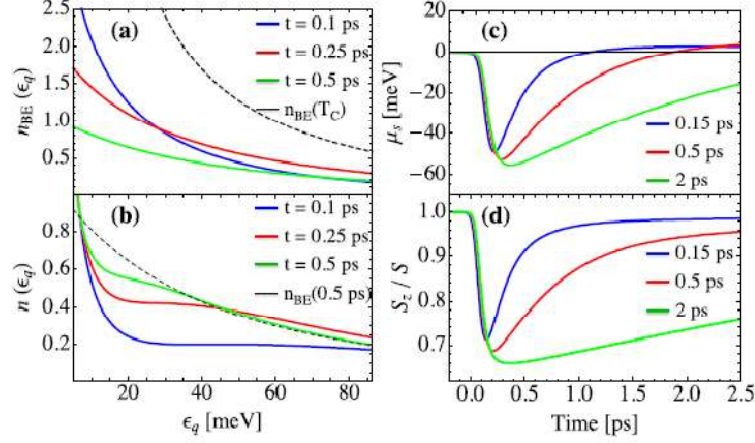


Figure 6. Numerical solutions of system (32) and (33) after T_s is increased from 10^2 to 10^3 K (T_C) within 50 fs with decay time of 2 ps. $\varepsilon_0 = 5$ meV, $A = 0.6$ meV/nm², $\rho = 6$ meV/nm³, $\tau_s = 2$ ps, and $\alpha^* = 10\alpha = 0.1$. (a) Itinerant electron–hole pair distribution $n_{BE}(\varepsilon - \mu_s)$ is rapidly depleted by spin accumulation μ_s that is built up via electron–magnon scattering. (b) In magnon distribution $n(\varepsilon_q)$ high-energy magnon states are rapidly populated, whereas low-energy states remain unaffected on short time scales. (c) Time evolution of spin accumulation $\mu_s(t)$ and (d) longitudinal spin density $-S_z(t)$ with different decay times of T_s : 0.15, 0.5, and 2 ps.

When $T_s > T_C$, the thermally excited electron–hole pairs are populated in accordance with the classical Rayleigh–Jeans distribution, $n_{BE}(\varepsilon_q - \mu_s) \rightarrow k_B T_s / (\varepsilon_q - \mu_s)$. Assuming, for simplicity, that the expansion for $\Gamma(\varepsilon_q)$ is valid throughout the Brillouin zone, (22) yields

$$\partial_t n_d|_{t \rightarrow 0} = I_s(0) / \hbar = (\Gamma_0 + 3\chi(\varepsilon_b - \varepsilon_0) / 5) k_B T_s / \hbar. \quad (25)$$

Thus, the demagnetization rate initially is proportional to the temperature of the electron bath but is reduced by the lack of available scattering states for high energy magnons within the time scale of the demagnetization process. **Figures 6c** and **d** illustrate the time evolution of the out-of-equilibrium spin accumulation $\mu_s(t)$ and the longitudinal spin density $-S_z(t)$ for different decay times of T_s .

In the ultrafast regime, the electron-magnon spin-flop scattering is governed by the effective Gilbert damping parameter $\alpha^* = \chi(\varepsilon_b - \varepsilon_0)$. Experimental investigations of the magnon relaxation rates on Co and Fe surfaces confirm that high- q magnons have significantly shorter lifetimes than low- q magnons [38]. It is reasonable to assume that the same effects are also present in the bulk. The initial relaxation time scale in the ultrafast regime is $\tau_i \propto (\alpha^* \hbar^{-1} k_B T_s)^{-1}$. This generalizes the result of [20] for the ultrafast relaxation of the longitudinal magnetization to arbitrary α^* based on the transverse spin diffusion [44].

The notion of magnons becomes questionable when the intrinsic linewidth approaches the magnon energy, which corresponds to $\alpha^* \ll 1$. Staying well below this limit and consistent with [40], assume that $\alpha^* = 0.1$. For $T_c = 10^3$ K the initial relaxation time scale $\tau_i \ll 10^2 (T_c/T_s)$ fs, which is generally consistent with the demagnetization rates observed for ultrafast demagnetization in Fe [47].

It can be shown that the interfacial scattering follows a structure similar to that of the bulk scattering in a unified description based on the electron-magnon interaction. **Figure 7** presents a schematic illustration of an F/N interface. In magnetic heterostructures and for stand-alone ferromagnets on a conducting substrate, the demagnetization dynamics of F are also affected by the spin accumulation in N , $\mu_N(x)$, which can impact how nonlocal laser irradiation (e.g., the heating of N alone) induces ultrafast demagnetization of F [15]. By adding terms of the form $\sum_{qkk'} U_{qkk'} a_q c_{k'\uparrow}^\dagger c_{k'\downarrow}$ to H_{sd} , where $c_{k'\uparrow}^\dagger$ ($c_{k'\downarrow}$) describes the creation (annihilation) of an electron with spin up (down) at the F/N interface, the interfacial spin transfer (per unit area) due to electron-magnon spin-flop scattering is [40]

$$I_i = \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_b} d\varepsilon_q \Gamma^i(\varepsilon_q) (\varepsilon_q - \mu_N^0) D(\varepsilon_q) [n_{BE}(\varepsilon_q - \mu_N^0) - n(\varepsilon_q)], \quad (26)$$

where $\mu_N^0 = \mu_N(0)$ is the spin accumulation at the interface and $\Gamma^i(\varepsilon_q)$ parametrizes the interfacial scattering rate.

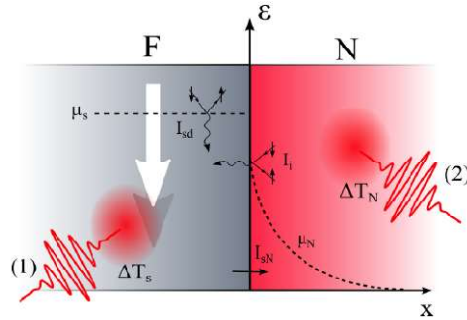


Figure 7. Sketch of metallic ferromagnet (F) coupled to normal metal (N). In ultrafast regime, both rapid heating of s electrons in F by ΔT_s (labeled (1)) and heating of N by ΔT_N (labeled (2)) can demagnetize F . I_{sd} (see (31)) induces spin accumulation μ_s in F , whereas I_i (8) induces spin accumulation μ_N^0 at F/N interface. Subsequently, $\mu_N(x)$ diffuses into N until it vanishes due to spin-flip dissipation to lattice. Additional interfacial spin current I_{sN} , due to thermodynamic biases $\delta\mu = \mu_s - \mu_N^0$ and $\delta T = T_s - T_N$, can be described by conventional thermoelectric parameters for longitudinal spin-dependent transport.

The scattering of coherent long-wavelength magnons at the F/N interface can be described in the language of spin pumping / spin Seebeck effects [40], parametrized by the spin mixing conductance $g_{\uparrow\downarrow}$ (per unit area) [39]. Motivated by $\Gamma(\varepsilon_q)$ in the bulk, the interfacial scattering rate can be written as $\Gamma^i(\varepsilon_q) = g_{\uparrow\downarrow}^*(\varepsilon_q) / (\pi S)$, where $g_{\uparrow\downarrow}^*$ reduces to $g_{\uparrow\downarrow}$ for low energy scattering, $\varepsilon_q \rightarrow \varepsilon_0$. The interface scattering (see (26)) dominates the microwave spin relaxation in thin ferromagnetic layers of thickness $d_F \leq 10$ nm [39, 48]. This trend should continue for higher frequencies and is relevant for ultrafast spin dynamics in thin magnetic layers in heterostructures.

The energy dependence of the effective spin-mixing conductance to be relatively weak compared to that of the bulk scattering $\Gamma(\varepsilon_q)$, which can be severely constrained at low energies due to momentum conservation. For a finite temperature bias δT across the interface and for magnons thermalized at the temperature $T < T_c$, the connection to the thermal spin Seebeck and Peltier effects is made by identifying $S = \partial_i I_i$ and $\Pi = TS$ as the Seebeck and Peltier coefficients, respectively.

4. Conclusions

The spin-transfer-induced torques on the magnetic moments of $F/N/F$ systems caused by a flowing current has been described in the framework of the scattering matrix formalism. This description deals with the effects of multiple scattering between the layers using the scattering matrices of the F/N interfaces as input parameters. Both the cases of a diffusive and ballistic normal metal spacer are considered. In the diffusive case, the high-dimensional scattering matrices of the F/N interfaces only appear through the averaging over the normal metal layers. This allows to make qualitative predictions about the role of the interface transparency, normal metal resistance, etc., without detailed knowledge of the microscopic details of the system.

The description has focused on the effects of “spin filtering” as the mechanism for current-induced torque, i.e., the difference in the transmission and reflection probabilities for electrons with spins parallel and antiparallel to the moments of the ferromagnetic layers (the diagonal terms in the matrices for the reflection and transmission amplitudes). A different source of spin-dependent scattering related to spin-flip scattering is described by the off diagonal terms in the scattering matrices. Its effect can be twofold. In the normal spacer, it would decrease the effective polarization, and therefore the torque. However, in the ferromagnet, the rate of spin-flip scattering is symmetric with respect to minority and majority spins, and, therefore, spin-flip scattering may be an additional source of torque as well.

The concepts of transverse spin diffusion in bulk ferromagnets and the interfacial spin-mixing physics have extended to address the ultrafast spin dynamics observed in rapidly heated magnetic heterostructures. In the ultrafast regime, the relative importance of the bulk scattering and the interfacial scattering can be extracted from measurements of demagnetization strength and spin currents in magnetic heterostructures. For metallic ferromagnets in the bulk, treating the magnonic subsystems as quasiequilibrated and parametrized by an effective temperature is insufficient to describe the far-from-equilibrium spin dynamics induced by pulsed laser heating. The magnon distribution function remains nonthermalized on the relevant time scale of the demagnetization process, in which the relaxation of the out-of-equilibrium spin accumulation limits the dissipation of spin angular momentum from the combined electronic system.

References

1. J. Akerman. *Science*, 2005, 308, 508.
2. L. Berger. *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 9353.
3. J. Slonczewski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1996, 159, L1.

4. M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W.-C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, P. Wyder. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80, 4281.
5. Z. Sun. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, 202, 157.
6. E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, R. A. Buhrman. *Science*, 1999, 285, 867.
7. J. A. Katine, F. J. Albert, R. A. Buhrman, E. B. Myers, D. C. Ralph. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 3148.
8. T. Valet, A. Fert. *Phys. Rev. B*, 1993, 48, 7099.
9. H. E. Camblong, P. M. Levy, S. Zhang. *Phys. Rev. B*, 1995, 51, 16052.
10. M. D. Stiles. *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 14679.
11. K. M. Schep, J. B. A. N. van Hoof, P. J. Kelly, G. E. W. Bauer, J. E. Inglesfield. *Phys. Rev. B*, 1997, 56, 10805.
12. A. Brataas, Y. V. Nazarov, G. E. W. Bauer. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 2481.
13. X. Waintal, E. B. Myers, P. W. Brouwer, D. C. Ralph. *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 12317.
14. G.-M. Choi, B.-C. Min, K.-J. Lee, D. G. Cahill. *Nat. Commun.*, 2014, 5, 4334.
15. A. Kirilyuk, A. V. Kimel, T. Rasing. *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 2731.
16. A. Kirilyuk, A. V. Kimel, T. Rasing. *Rep. Prog. Phys.*, 2013, 76, 026501.
17. E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. *Course of Theoretical Physics, Volume 9: Statistical Physics, Part 2*, 1980, Oxford, Pergamon.
18. J. Xiao, G. E. W. Bauer, K.-C. Uchida, E. Saitoh, S. Maekawa. *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 214418.
19. G. E. W. Bauer, E. Saitoh, B. J. van Wees. *Nat. Mater.*, 2012, 11, 391.
20. B. Koopmans, J. J. M. Ruigrok, F. Dalla Longa, W. J. M. de Jonge. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 267207.
21. J. Walowski, G. Muller, M. Djordjevic, M. Munzenberg, M. Klaui, C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101, 237401.
22. A. Brataas, A. D. Kent, H. Ohno. *Nat. Mater.*, 2012, 11, 372.
23. E. G. Tveten, A. Brataas. *Phys. Rev.*, 2015, 92, 180412.
24. L. Berger. *J. Appl. Phys.*, 1984, 55, 1954.
25. C. W. J. Beenakker. *Rev. Mod. Phys.*, 1997, 69, 731.
26. K. B. Hathaway, J. R. Cullen. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1992, 104-107, 1840.
27. J. C. Slonczewski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1993, 126, 374.
28. P. Bruno. *Phys. Rev. B*, 1995, 52, 411.
29. D. M. Edwards, F. Federici, J. Mathon, A. Umerski. *Phys. Rev. B*, 2005, 71, 054407.
30. A. Brataas, Yu. V. Nazarov, G. E. W. Bauer. *Phys. Rev. Lett.*, 2000 84, 2481.
31. P. W. Brouer, C. W. J. Beenakker. *J. Math. Phys.*, 1996 37, 4904.
32. J. Slonczewski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999 195, L261.
33. E. Beaurepaire, J.-C. Merle, A. Daunois, J.-Y. Bigot. *Phys. Rev. Lett.*, 1996 76, 4250.
34. J.-Y. Bigot, M. Vomir, E. Beaurepaire. *Nat. Phys.*, 2009 5, 515.
35. A. J. Schellekens, B. Koopmans. *Phys. Rev. B*, 2013, 87, 020407.
36. A. Eschenlohr, M. Battiato, P. Maldonado, N. Pontius, T. Kachel, K. Holldack, R. Mitzner, A. Fohlich, P. M. Oppeneer, C. Stamm. *Nat. Mater.*, 2013, 12, 332.
37. C. Illg, M. Haag, M. Fahnle. *Phys. Rev. B*, 2013, 88, 214404.
38. Y. Zhang, T.-H. Chuang, K. Zakeri, J. Kirschner. *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109, 087203.

39. Y. Tserkovnyak, A. Brataas, G. E. W. Bauer, B. I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.*, 2005, 77, 1375.
40. S. A. Bender, Y. Tserkovnyak. *Phys. Rev. B*, 2015, 91, 140402.
41. A.-P. Jauho, N. S. Wingreen, Y. Meir. *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 55285544.
42. B. Y. Mueller, A. Baral, S. Vollmar, M. Cinchetti, M. Aeschlimann, H. C. Schneider, B. Rethfeld. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111, 167204.
43. J. Barker, U. Atxitia, T. A. Ostler, O. Hovorka, O. Chubykalo–Fesenko, R. W. Chantrell. *Sci. Rep.*, 2013, 3, 3262.
44. Y. Tserkovnyak, E. M. Hankiewicz, G. Vignale. *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 094415.
45. R. Meservey, P. M. Tedrow. *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41, 805.
46. U. Atxitia, O. Chubykalo–Fesenko, J. Walowski, A. Mann, M. Munzenberg. *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 174401.
47. A. Weber, F. Pressacco, S. Gunther, E. Mancini, P. M. Oppeneer, C. H. Back, *Phys. Rev. B*, 2011, 84, 132412.
48. Y. Liu, Z. Yuan, R. J. H. Wesselink, A. A. Starikov, P. J. Kelly. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113, 207202.

ACTIVATION VOLUME OF PLASTIC DEFORMATION
OF ULTRAFINE-GRAINED COPPER

T. V. Hryhorova

B. Verkin Institute for Low Temperature Physics & Engineering
National Academy of Sciences of Ukraine
Kharkiv, Ukraine
grigorova@ilt.kharkov.ua

Accepted November 16, 2018

Abstract

Tensile and stress relaxation tests in the temperature range 77 – 295 K were carried out to study the mechanical properties and kinetics of plastic deformation of ultrafine-grained (UFG) copper prepared by equal-channel angular hydroextrusion. The temperature and strain-rate sensitivities of flow stress were analyzed to identify main mechanisms of plastic deformation. It was shown that as temperature increases the flow stress decreases but the activation volume changes non-monotonously reaching the peak value at about 200 K. In contrast to conventional copper polycrystals both temperature dependencies for UFG copper can be explained in terms of two mechanisms of thermally activated plastic deformation: “forest” intersection and dynamic recovery. The latter mechanism is necessary to take into account for a correct estimation of activation volume from stress relaxation tests even at low temperatures.

1. Introduction

Stress relaxation experiments are in frequent use for obtaining information about thermally activated processes associated with the plastic deformation of materials. The conventional methods for the analysis of stress-relaxation results of metals and alloys are based on one assumption: that the substructure and barriers remain unchanged during the test.

The plastic deformation rate of crystals at low homologous temperatures is associated with thermally activated movement of dislocations under the action of shear stress, which can be separated into two components:

$$\tau = \tau^* + \tau_i \tag{1}$$

The τ^* component – effective stress, depending on the temperature T and the strain rate $\dot{\epsilon}$, i.e. determined by short-range obstacles that the dislocation is able to overcome using thermal fluctuations, τ_i – the athermal component (or internal stress) associated with long-range obstacles and dependent on temperature due to the weak dependence of the elastic constants of the crystal. The rate of plastic deformation is described by the relation [1]

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left\{-\frac{H(\tau^*)}{kT}\right\}, \tag{2}$$

where $\dot{\varepsilon}_0$ depends on the frequency of attempts to overcome the barrier and does not depend on stress and temperature, H is the effective activation (enthalpy) energy, k is the Boltzmann constant. If there are similar short-range obstacles in the crystal, the dependence of $H(\tau^*)$ in (2) is approximated by [1]:

$$H(\tau^*) = H_0 \left[1 - \left(\frac{\tau^*}{\tau_c} \right)^p \right]^q, \quad (3)$$

where H_0 is the activation enthalpy at $\tau^* = 0$; τ_c is the threshold stress at $T = 0$ K, the numerical parameters $1 \leq q \leq 2$ and $0 \leq p \leq 1$ are determined by the shape of the potential barriers and the statistics of their distribution along the dislocation line.

In pure fcc crystals with a grain size $d > 1 \mu\text{m}$ (coarse grained – CG), such as copper, at temperatures $T/T_m < 0.3$ (T_m is the melting temperature), the strain rate is determined by the intersection of “forest” dislocations, for which $q \approx 1$ is often assumed (rectangular barrier). From relations (1 – 3) follows:

$$\tau^*(T) = \tau_c \left[1 - \frac{T}{T_0} \right]^{1/p}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\Delta \tau^*}{\Delta \ln \dot{\varepsilon}} \right)_T = \tau_c (pA)^{-1} \left(\frac{T}{T_0} \right) \left[1 - \frac{T}{T_0} \right]^{(1-p)/p}, \quad (5)$$

where $A = \ln \left(\frac{\dot{\varepsilon}_0}{\dot{\varepsilon}} \right)$, $T_0 = \frac{H_0}{kA}$, and (5) determines the effective (true) activation volume of the process of intersection “forest” dislocations:

$$V(T) = - \left(\frac{\partial H}{\partial \tau^*} \right)_T = \frac{pH_0}{\tau_c \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)^{1-1/p}}. \quad (6)$$

As it follows from (1), (4), and (6), the activation volume increases with increasing temperature (decreasing the applied stress). For CG polycrystals its value is $\sim 10^2 - 10^4 b^3$ (b is the length of the Burgers vector of the dislocation) [2, 3]. In ultrafine-grained (UFG) polycrystals ($d < 1 \mu\text{m}$) prepared by various methods of severe plastic deformation (SPD), $V(T)$ dependence is negative with $V \sim 1 - 10^2 b^3$ near room temperatures [3, 4]. These changes are explained by another thermal-fluctuation mechanism associated with the increasing role of grain boundaries during plastic deformation of UFG materials [3, 5 – 7].

Experimental estimates of the strain rate sensitivity of the flow stress and the calculation of the activation volume were recently discussed in [8]. It was noted that the results obtained for similar in structure of UFG materials, significantly depend on the method (change of strain rate or stress relaxation tests), which is explained by uncontrolled changes in the microstructure during the experiment, associated with the recovery. When the strain rate changes, the stress jump is measured at the stage of saturation of the jump, i.e. at dynamic equilibrium between the accumulation of dislocations and the recovery in the new conditions of deformation. The corresponding activation volume characterizes the process of quasi-stationary deformation rather than thermally activated dislocation slip in the bulk of the material. The problems of correctly estimating the rate sensitivity of stress by the method of rate change and the advantages of the stress relaxation method were discussed in [9] as well. It was reported in [10]

that even in conventional copper polycrystals ($d \sim 1.2 \mu\text{m}$), the recovery processes significantly affect the plastic deformation kinetics at room temperature (RT). The stress relaxation experiments were considered more exact to determine the activation volume especially for UFG materials where recovery is more pronounced near the RT.

The problems of measuring the strain rate sensitivity of stress, calculating the magnitude and temperature dependence of the activation volume to discuss the mechanisms of plastic deformation of ultrafine-grained materials in a wide temperature range determine the advisability of further research.

In present paper, the plastic deformation mechanisms of UFG copper were studied by thermally activation analysis based on the data of temperature dependencies of stress and activation volume. The influence of hardening and dynamic recovery were taken into account to evaluate the activation volume from stress relaxation experiments in the temperature range 77 – 295 K.

2. Experimental

The polycrystals of oxygen-free copper (Cu–O_f, 99.98%) were investigated. Cylindrical billets were annealed in vacuum at 873 K and then plastically deformed at room temperature by equal channel angular hydroextrusion (ECAE). The initial diameter of the billet was 13 mm and it remained practically certain unchanged after five passes along the route *B*_c. The angle between the channels in the equal-channel matrix was 90°. The total accumulated strain was 5.7. Technical details of the severe plastic deformation (SPD) by ECAE are described in [11]. After ECAE, flat dog-bone shaped tensile samples were prepared by spark cutting and stamping. After mechanical grinding and polishing, and subsequent chemical etching of samples, the dimensions of the gauge section were 15 × 3 × 0.5 mm. The microstructure of samples was studied by X-ray diffraction method. The approximation procedure is described in details in [12, 13], where the microstructure of this material was studied after 4 ECAE (grain size $d = 500 \text{ nm}$). As a result, the X-ray characteristics of the UFG Cu–O_f samples after 4 [13] and 5 [14] passes of ECAE have similar values, which indicates the similarity of their microstructure (see Table 1).

Table 1. X-ray parameters of the microstructure.

Cu–O _f	Average size of coherent scattering region (CSR) $\langle D \rangle_v$, nm	RMS micro-deformation $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$, 10 ⁻³	Dislocation Density ρ , 10 ¹⁵ m ⁻²
5 ECAE [14]	110	3.8	0.96
4 ECAE [13]	80	4.2	1,10

The Cu–O_f samples were deformed in the quasi-static tension mode with a constant rod speed, which corresponded to the initial strain rate $\dot{\varepsilon} = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. The measurements were carried out in the temperature range 77 – 295 K in a cryostat with helium gas. The temperature was maintained using liquid nitrogen vapor in the external cryostat and an electric heater around the sample. The dependences “true stress σ – true strain ε' ” at a fixed temperature was calculated in the standard way with a stress measurement error of $\sim 0.25 \text{ MPa}$, strain $\sim 2 \cdot 10^{-4}$. The curves of $\sigma - \varepsilon$ for 1 – 3 samples at each temperature were used to estimate the range of

stable deformation, which is optimal for discussing the temperature dependences of flow stress and stress relaxation.

The relaxation curves of the applied stress were recorded during the time $t = 100 - 425$ s after stopping the rod drive. To approximate the experimental curves, we used the equation of stress relaxation during the thermal-fluctuation motion of dislocations:

$$\Delta\sigma(t) = \sigma(0) - \sigma(t) = \alpha \ln(\beta t + 1), \quad (7)$$

where $\Delta\sigma(t)$ is stress relaxation during time t , $\alpha = \frac{kT}{V_a}$ and $\beta = \frac{M\dot{\varepsilon}(0)}{\alpha}$ are relaxation parameters depending on temperature and stress, $V_a = M_T kT \frac{d \ln \dot{\varepsilon}}{d\sigma}$ is the experimental (apparent) activation volume ($M_T = 3.06$), M – the effective module of the sample-machine system, $\dot{\varepsilon}(0)$ – the strain rate at $t = 0$ s (at active deformation). Module M was calculated by the formula $\frac{1}{M} = \frac{1}{E} + \frac{S_0}{Kl_0}$, where E is the Young modulus of copper (~ 112 GPa), S_0 is the sample cross-sectional area, l_0 is the initial length of the tension, K is the machine stiffness ($\sim 1.2 \cdot 10^6$ N/m).

In the calculations it was taken into account that according to (1), $\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma^*(t) + \Delta\sigma_i(t)$, where $\Delta\sigma_i(t)$ is the change of the internal stress due to the change of the microstructure during relaxation. In the linear approximation $\Delta\sigma_i(t) = \theta_r \Delta\sigma(t)/M$, where θ_r is the strain hardening coefficient during relaxation, therefore, accounting for hardening in (7) was reduced to renormalization $\Delta\sigma^* = \Delta\sigma(1 + \theta_r/M)$. The value of θ_r was estimated by the repeated loading relaxation method proposed in [15].

The dependences of the flow stress $\sigma_\varepsilon(T)$ at a fixed strain and the activation volume $V_a(T)$ calculated from the relaxation curves were used to discuss the mechanisms that control the plastic deformation rate of the UFG Cu–O_f in the temperature range studied.

3. Results and discussion

3.1. Tension curves

The effect of temperature on the shape of the “stress σ – strain ε ” curves of UFG Cu–O_f (after 5 passes of the ECAE) is illustrated in **Figure 1a**. The dependences of $\sigma(\varepsilon)$ are typical for copper polycrystals with a grain size of 200–500 nm: the strength and plasticity of the material increase with decreasing temperature [12, 16]. At deformations $\varepsilon \leq 0.013$, a high hardening coefficient of $\theta_a \sim 10^4$ MPa weakly depends on temperature, however, it quickly decreases with deformation (see **Figure 1b**). In this case, the influence of the elastoplastic transition cannot be ruled out, when the actual strain rate of the sample does not correspond to the specified speed of machine’s rod. It will be shown below that in this interval the value of total stress relaxation rapidly increases with deformation. A decrease in θ_a with deformation leads to a loss of stability in the intervals $\varepsilon \geq 0.022$ at 200 – 295 K and $\varepsilon \geq 0.063$ at 77 K. In this case, the local deformation substantially exceeds the average value calculated taking into account the uniform elongation. Thus, the common strain interval for these temperatures, in which the influence of unstable processes is minimal, is $\varepsilon \approx 0.013 - 0.019$.

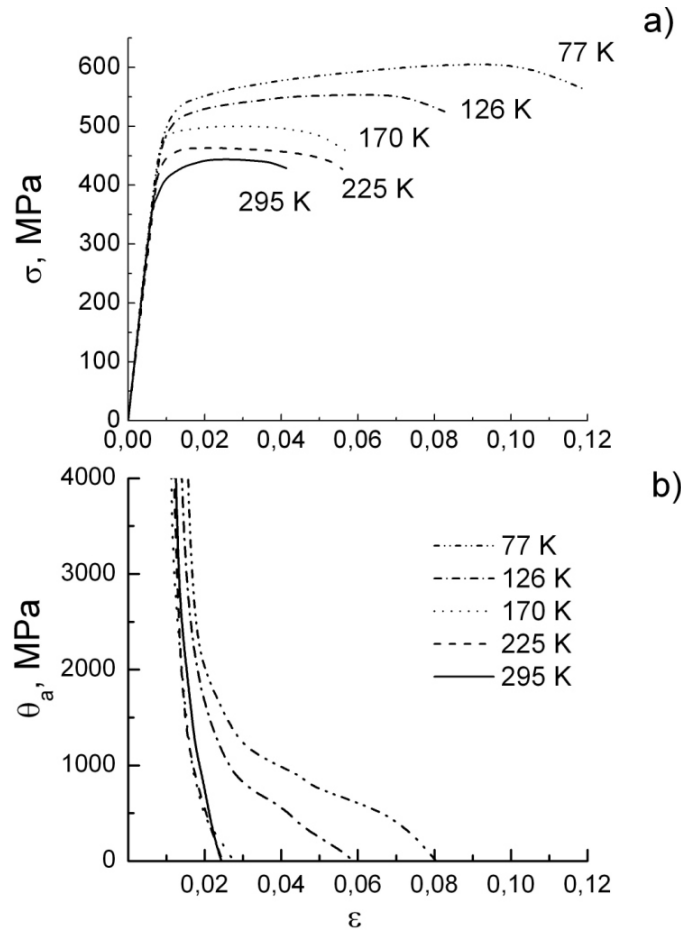


Figure 1. Tension curves of $\sigma - \varepsilon$ UFG Cu-O_f in true coordinates (a) and dependences of strain hardening coefficient θ_a on strain ε at various temperatures (b).

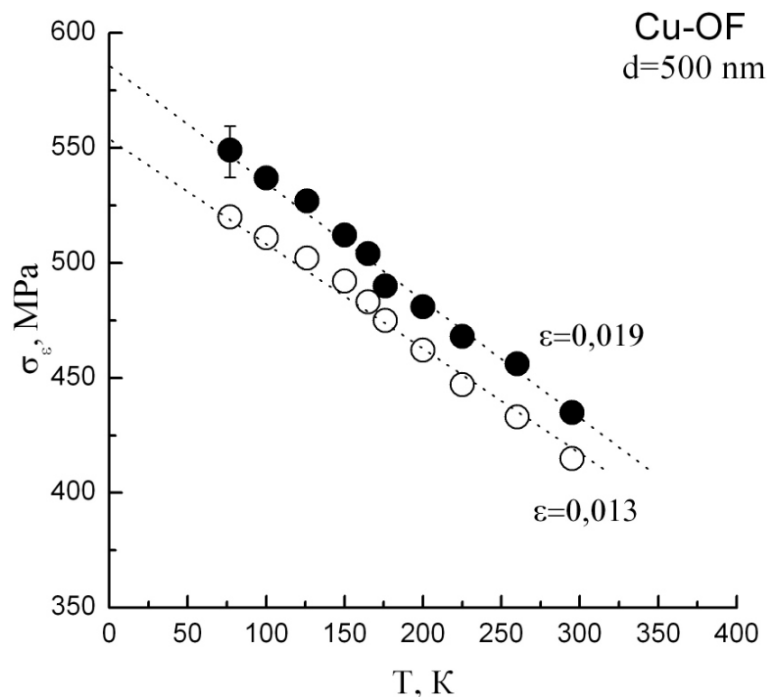


Figure 2. Temperature dependences of flow stress σ of UFG Cu-O_f at deformations $\varepsilon = 0.013$ (open symbols) and 0.019 (closed symbols).

Dependencies of the flow stress $\sigma_\varepsilon(T)$, where the index corresponds to the lower or upper boundaries of the specified strain interval, are presented in **Figure 2**.

The data slightly differ from the $\sigma_{0.2}(T)$ dependencies for this material after 4 ECAE [12], which is explained by the close parameters of the microstructure (see **Table 1**). At a temperature of 295 K, the average value $\sigma_\varepsilon = 420 \pm 10$ MPa is characteristic of the yield strength of UFG copper with a grain size of $d \sim 200 - 500$ nm in [16, 17]. If we write σ_ε as a $\sigma_\varepsilon = \sigma_i + \sigma^*(T, \varepsilon)$ and take values 410 and 430 MPa for internal stresses σ_i at a strain of 0.013 and 0.019, we can estimate the effective stresses σ^* , the temperature dependencies of which are shown in **Figure 3**.

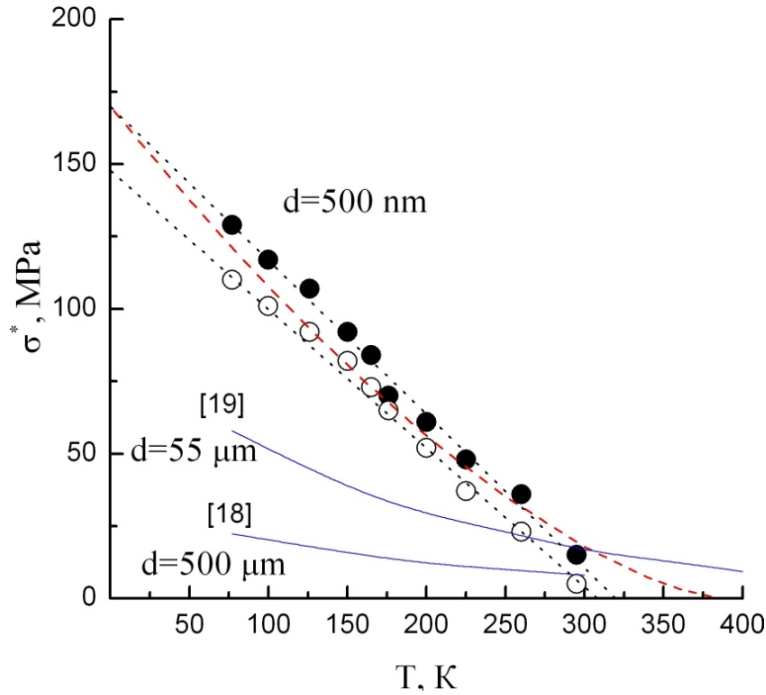


Figure 3. Temperature dependencies of effective stress σ^* . Symbols are same as in **Figure 2**: dotted lines – approximation by Eqs. (1) and (4) taking into account $\sigma^* = M_T \tau^*$, when $p = 1$, $\sigma_i = 410$ and 430 MPa (black dotted) and $p = 0.67$, $\sigma_i = 420$ MPa (dashed line) and solid lines are data for CG copper from [18, 19].

To estimate σ_i , we used the ratio $\sigma_i = \alpha_\rho \mu b M_T \rho^{1/2}$, taking the following values: interaction constant $\alpha_\rho = 0.35$ [17], shear modulus $\mu = 42.1$ GPa, length of Burgers vector $b = 0.256$ nm, orientation factor $M_T = 3,06$. Under the assumptions made, the values of $\sigma^* \approx 7-14$ MPa at $T = 295$ K in **Figure 3** are consistent with the lattice friction stress in UFG copper ~ 30 MPa [17] and effective stress $\sim (6 - 20)$ MPa in CG copper [18, 19]. The obtained dependencies of $\sigma^*(T)$ are satisfactorily approximated by the relation (4) at $p = 1$ (with a slope $d\sigma^*/dT \sim 0.43$ MPa/K, dotted lines in **Figure 3**). Also within the scatter, these dependencies can be approximated at $p = 0.67$ (dashed line in **Figure 3**). Considering that the effective distance between short-range obstacles $L^* \propto (1/\tau^*)^{1-p}$ [20], such approximation does not uniquely determine the statistics of their distribution along the dislocation line. According to (4), σ^* tends to zero at values of T_0 in the interval of $\sim 325 - 380$ K, and the threshold stress values of σ_c at $T = 0$ are $\sim 150 - 170$ MPa. The estimation of the energy parameter of the barrier H_0 with $\sigma^* = 0$ gives the value $H_0 \approx 0.56 - 0.66$ eV. These values are close to the enthalpy of activation

of the displacement of atoms at the grain boundary (~ 0.7 eV), the migration energy of vacancies (~ 0.78 eV), or the grain-boundary diffusion in the UFG copper ($\sim 0.64 - 1.08$ eV) [5]. They also correspond to the mechanism of dislocation intersection in UFG copper (~ 0.54 eV) [12], the formation energy of a step at the intersection of dislocations [21], or the enthalpy of activation of cross slip at 300 K ($\sim 0.73 - 0.99$ eV) [2]. Thus, the obtained estimate H_0 does not allow one to unambiguously establish a mechanism controlling the rate of plastic deformation. Note that the calculation of H_0 from the $\sigma^*(T)$ dependence is approximate even with minimal plastic deformation due to the non-identical microstructure of the samples, due to the deformation history of the UFG material.

3.2. Stress relaxation

In the stress relaxation experiment the stress drop $\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma^*(t) + \Delta\sigma_i(t)$ occurs mainly due to change of the effective stress, provided that the microstructure during relaxation is constant, i.e. $\Delta\sigma_i = 0$. However, even with saturation at the end of the relaxation curve, the stress does not correspond to the level of internal stress [18, 22]. Nevertheless, the magnitude of the total (maximum) relaxation stress $\Delta\sigma_m$ for a fixed time t is of practical interest.

The dependence of the relaxation stress drop $\Delta\sigma_m$ ($t = 100$ s) on the tensile strain ε at various temperatures is illustrated in **Figure 4**.

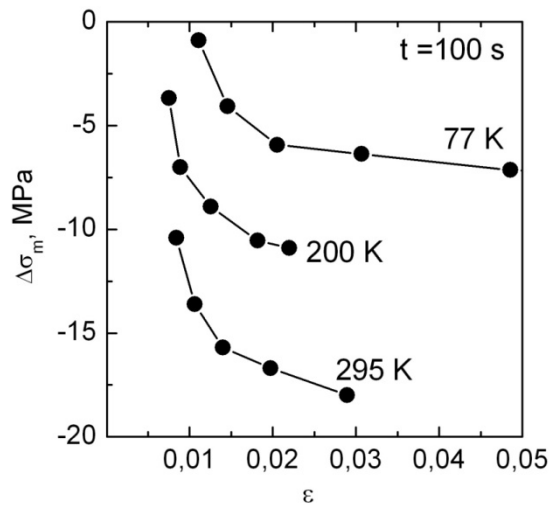


Figure 4. Dependencies of total stress drop during relaxation $\Delta\sigma_m$ on tensile strain ε . Relaxation time $t = 100$ s.

At low ε and high temperatures, $\Delta\sigma_m$ increases rapidly with the strain. Perhaps such a strong dependence is due to processes in the transient region from elastic strain region to stationary deformation hardening one. In [23], noted that the stress relaxation experiments need to be carried out outside the transition region, called “period of transient loading strain”, in the region of the usual regular strain hardening. So to reduce the effect of transient region processes, further stress relaxation experiments were carried out in the middle of the interval of strain $\varepsilon = 0.013 - 0.019$.

Let's consider the effect of temperature on the relaxation parameters in equation (7). The stress relaxation curves in coordinates corresponding to the logarithmic law are presented in **Figure 5**.

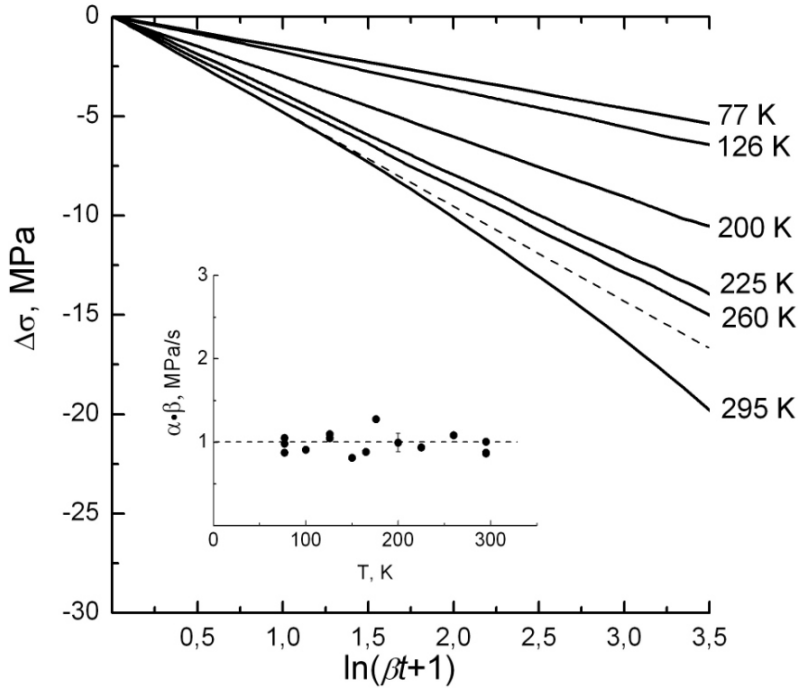


Figure 5. Relaxation curves $\Delta\sigma(t)$ in coordinates corresponding to Eq. (7). Inset: product of parameters α and β used for approximation by Eq. (7) of relaxation curves at different temperatures and strains.

The data are given taking into account the renormalization of θ_r / M . When selecting the relaxation parameters α and β in (7), it was taken into account that their product is determined by the characteristics of the deformation machine and the experimental conditions and should not depend significantly on temperature and deformation (see inset in **Figure 5**). Since the parameter β depends on T , the time scale in **Figure 5** is determined by temperature, for example, the total relaxation time is 70 to 150 s at 77 and 295 K, respectively. It can be seen that at all temperatures except 295 K, the relaxation of the stress $\Delta\sigma(t)$ is satisfactorily described by a logarithmic law. The slope of the lines, which determines the parameter α in (7), monotonously increases with temperature. The values of α are further used to calculate the activation volume of plastic deformation.

At $T = 295$ K, the relaxation stress rate is higher than predicted by the logarithmic law (7). At the same time, the full relaxation $\Delta\sigma_m \sim 20$ MPa for $t = 150$ s exceeds the effective stress $\sigma^* \approx 7\text{--}14$ MPa, calculated as the difference $\sigma^* = \sigma_\varepsilon - \sigma_i$. The noncompliance of logarithmic law may indicate that one of the conditions, namely, the constancy of the microstructure during stress relaxation test, is not fulfilled. Let us analyze the curve at 295 K increased the relaxation duration. In **Figure 6** the corresponding experimental dependence $\Delta\sigma(t)$ (Curve 1) and its logarithmic approximation (7) for short relaxation duration (Curve 2) with the parameter of $\alpha = 4.9$ MPa are shown.

At $t = 425$ s, the total stress drop $\Delta\sigma_m$ is ~ 27 MPa, i.e. the inequality $\Delta\sigma_m > \sigma^*$ is satisfied (see **Figure 3**). Since at any time $\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma^*(t) + \Delta\sigma_i(t)$, the experimental “excess” of relaxation can be explained by a decrease in internal stresses value $\Delta\sigma_i(t)$ due to the processes of recovery.

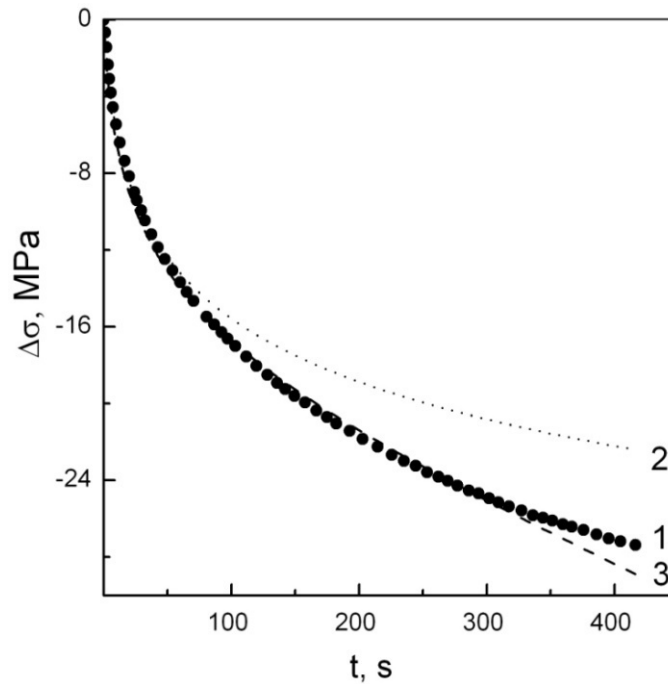


Figure 6. Stress relaxation curves at $T = 295$ K. Curve 1 – experiment, Curve 2 – approximation by Eq. (7) at $\alpha = 4.9$ MPa, and Curve 3 – approximation by Eq. (9) at $\alpha = 3.8$ MPa and $r = 0.025$ MPa/s.

In [24], an analysis of stress relaxation was carried out taking into account hardening and recovery, and a thermal-fluctuation stress relaxation equation was proposed. It is assumed that the internal stress σ_i increases in proportion to the strain and decreases in proportion to the time during relaxation, i.e.

$$\Delta\sigma_i = \theta_a \Delta\varepsilon - r\Delta t, \quad (8)$$

where $\theta_a = \left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial\varepsilon}\right)_{t,T}$ – the work hardening coefficient at beginning of relaxation, i.e. at $t = 0$ s,

and $r = -\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial t}\right)_{\varepsilon,T}$ – recovery rate.

And the expression describing the relationship between the stress and relaxation time in [24] is described as:

$$\Delta\sigma(t) = \frac{\alpha}{1 + \theta_a/M} \ln \left[\dot{\varepsilon}(0)M(1 + \theta_a/M) \left(\frac{1}{r}\right) \left(\exp\left(\frac{r}{\alpha}t - 1\right) + 1 \right) \right]. \quad (9)$$

The Curve 3 in **Figure 6**, corresponding to (9), satisfactorily describes the experimental data at $r = 0.025$ MPa/s and $\alpha = 3.8$ MPa. Note that the recovery, being taken into account, leads to a noticeable decrease in the parameter α compared to (7) (Curve 2). The recovery rate $r = 0.025$ MPa/s at a given active deformation rate of $\sim 10^{-4}$ s $^{-1}$ corresponds to a softening coefficient of ~ 250 MPa. At $T = 295$ K, the experimental value of the hardening coefficient, which includes both hardening and softening processes, is $\theta_r \approx 600$ MPa. This corresponds to the fact that at 295 K the hardening rate is about three times the recovery rate. From (9) it follows that for large relaxation durations the recovery completely determines the stress relaxation curve, which tends to a straight line with an inclination of $\sim r/(1 + \theta_a/M)$. Since the author possesses no information about the literature data on the recover rate in UFG

polycrystals, one can only note that the obtained value of r in UFG copper by one to two orders of magnitude exceeds the values for α -Fe [24] and NaCl [25] single crystals, and InCd polycrystals [25].

3.3. Activation volume

The dependencies of V_a on temperature, calculated by approximation of experimental data by (7), are presented in **Figure 7**.

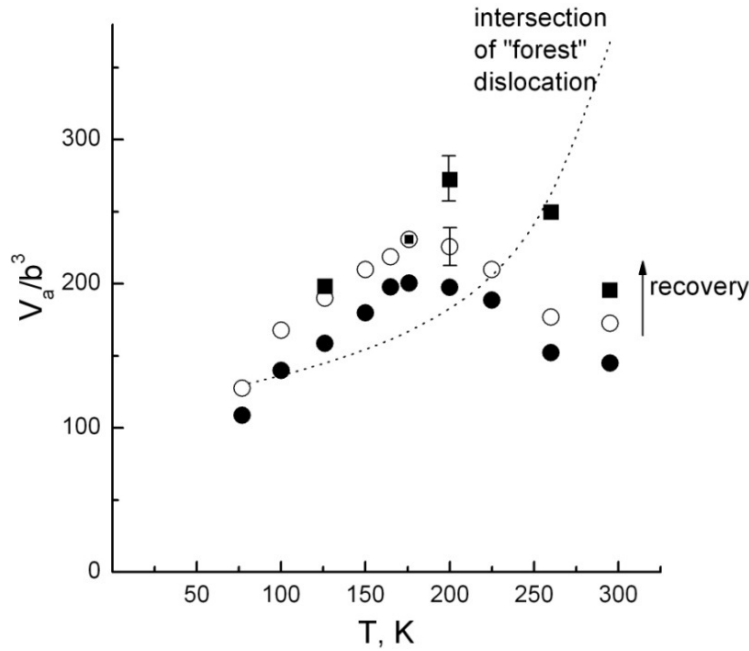


Figure 7. Dependencies of activation volume V_a on T (approximation by Eq. (7)). Symbols are same as in **Figure 2**. The dashed line is dependence $V^*(T)$ according to relation (6) with $p = 2/3$ (see text). Open and closed symbols (circles) – calculation results without recovery, closed symbols (squares) – taking into account recovery according to Eq. (9).

The light and dark symbols correspond to the lower and upper limits of the strain interval, at which the $\sigma^*(T)$ dependencies were plotted in Fig. 3. It is seen that a larger strain corresponds to a smaller value V_a . A feature of UFG copper is the non-monotonic dependence $V_a(T)$. Similar dependencies in UFG materials were previously observed in [2 – 7, 12], and various mechanisms were used to explain them, based on the increasing role of grain boundaries during plastic deformation [5, 7].

In the interval $T < 200$ K, the V_a increases with temperature. As it is seen in **Figure 7**, this agrees qualitatively with the dependence $V^*(T)$ (dashed line) for the thermal-fluctuation process of intersecting “forest” dislocations (eq. (6)) with the same values of the theory parameters as the $\sigma^*(T)$ -curve in **Figure 3**. The difference in experimental and theoretical estimates of the activation volume is explained by transient processes, which were discussed in [9] and are associated with mechanical drives and relatively low machine stiffness, as well as the possible dependence of stiffness on stress and temperature. The different temperature sensitivity

of the experimental V_a and effective V^* activation volumes also indicate the error in taking into account hardening and recovery, depending on temperature.

At $T \geq 200$ K, the volume V_a decreases with an increase in temperature. This contradicts the thermal-fluctuation mechanism of intersection of “forest” dislocations (2 – 6). Note that in this temperature range the contradiction is expressed only at the inverse dependence of $V_a(T)$ and does not refer to the dependence of V_a on ε . This may take place due to incorrect estimation of V_a under more difficult conditions of relaxation, when recovery processes start to play a significant role, such as activating cross slip and annihilation of dislocations.

The change in the magnitude of the activation volume when accounting for the recovery process using (9) is shown in **Figure 7** by square dots. It can be seen that the recovery significantly affects the magnitude of the activation volume only in the region of moderately low temperatures. At T below 200 K, such estimation does not change the activation volume (within calculation error and scatter data). This suggests that in this temperature range the recovery processes are suppressed due to sufficiently low temperatures. A much smaller value of parameter r – almost two orders of magnitude compared to moderately low temperatures – is an additional confirmation of the suppression of recovery processes at low temperatures. It should also be noted that at T above 200 K, the r has a constant value and is 0.025 MPa/s.

Thus, for a correct evaluation of the activation volume of materials with a high dislocation density, it is necessary to take into account recovery processes not only in the high temperature region, but also in the region of moderately low temperatures. The recovery processes in UFG copper, being taken into account, can significantly change not only the magnitude of the activation volume, but also the slope of its temperature dependence in the temperature range studied.

4. Conclusions

The temperature and strain rate sensitivities of the flow stress of the UFG Cu-O_f polycrystals obtained in tensile and stress relaxation tests in the temperature range 77 – 295 K were studied.

At temperatures below ~ 200 K, the experimental dependencies of the flow stress and the activation volume on temperature correspond to the mechanism of thermally activated intersection of “forest” dislocations.

Above ~ 200 K, a decrease in the activation volume with increasing temperature is observed, which contradicts the “forest” intersection mechanism. One of the reasons explaining this contradiction is the dynamic recovery.

The increased role of the recovery, stimulated by a high density of dislocations in the UFG copper, leads to a significant underestimation of the activation volume calculated from the stress relaxation data.

Acknowledgments

The author wishes to thank Dr. N. V. Isaev for the help in interpreting the experimental results and helpful discussions. The author also wishes to thank Dr. S. S. Polishchuk for his research on the structure and Dr. O. A. Davydenko for providing the copper specimens.

References

1. U. F. Kocks, A. S. Argon, M. F. Ashby. *Progr. Mater. Sci.*, 1975, 19, 288.
2. J. Bonneville, B. Escaig, J. L. Martin. *Acta Metall.*, 1988, 36, 1989.
3. H. Conrad. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, 341, 216.
4. H. Conrad, K. Jung. *Scripta Mater.*, 2005, 53, 581.
5. H. Conrad, D. Yang. *J. Electronic Mater.*, 2002, 31, 4.
6. J. Chen, L. Lu, K. Lu. *Scripta Mater.*, 2006, 54, 1913.
7. M. Kato, T. Fujii, S. Onaka. *Mater. Trans.*, 2008, 49, 1278.
8. W. Blum. *Scripta Mater.*, 2018, 146, 27.
9. B. Wielke. *Acta Metall.*, 1978, 26, 103.
10. C.-M. Kuo, C.-H. Lin, Y.-C. Huang. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 396, 360.
11. A. Beloshenko, V. N. Varyukhin, V. Z. Spuskanyuk. *Theory and Applications of Hydrostatic Extrusion*, 2007, Kyiv, Naukova Dumka.
12. N. V. Isaev, T. V. Grigorova, O. V. Mendiuk, O. A. Davydenko, S. S. Polishchuk, V. G. Geidarov. *Low Temp. Phys.*, 2016, 42, 825.
13. N. V. Isaev, T. V. Grigorova, S. E. Shumilin, S. S. Polishchuk, O. A. Davydenko. *Low Temp. Phys.*, 2017, 43, 1420.
14. N. V. Isaev, T. V. Hryhorova, O. A. Davydenko, S. S. Polishchuk. *Low Temp. Phys.*, 2018, 44, 1540.
15. G. Sargent, G. Jones, H. Conrad. *Scripta. Met.*, 1969, 3, 481.
16. S. Ocudo, H. Abe, Y. Miyajima, T. Fujii, S. Onaka, M. Kato. *Mater. Trans.*, 2014, 55, 1525.
17. J. Gubicza, N. Q. Chinh, J. L. Labar, S. Dobatkin, Z. Hegedus, T. G. Langdon. *J. Alloys & Comp.*, 2009, 483, 271.
18. V. I. Dotsenko, A. I. Landau. *Mater. Sci. Eng.*, 1976, 22, 101.
19. M. Bocek, H. Schneider, P. Sindelar. *Mater. Sci. Eng.*, 1971, 8, 161.
20. J. Friedel. *Dislocations*, 1964, London, Pergamon Press.
21. S. Basinski. *Phil. Mag.*, 1959, 4, 393.
22. T. Kruml, O. Coddet, J. L. Martin. *Acta Mater.*, 2008, 56, 333.
23. E. W. Hart, H. D. Solomon. *Acta Metall.*, 1973, 21, 295.
24. P. Groh, R. Conte. *Acta Metall.*, 1971, 19, 895.
25. S. V. Lubenets. *Phys. Solid States*, 2002, 44, 72.

ELECTRODEPOSITION OF TUNGSTEN NANOSTRUCTURED GALVANIC COATINGS FROM TUNGSTATE CONTAINING MELTS

V. V. Malyshev¹, A. I. Gab¹, D.-M. Ya. Brusikova¹,
T. M. Dmytrenko¹, M. Gaune-Escard²

¹Institute of Engineering & Technology
University "Ukraine"
Kyiv, Ukraine

viktor.malyshev.igic@gmail.com

²Ecole Polytechnique (IUSTI)
Aix-Marseille University
Marseille, France
mgescard@gmail.com

Accepted November 16, 2018

Abstract

Electroreduction of dimer complexes of tungsten in metaphosphate-containing melts is studied using methods of voltammetry. Deposition of tungsten and tungsten-molybdenum coatings from oxyhalide and oxide melts and the influence of the electrolysis parameters on the properties of the deposits are investigated.

1. Introduction

In applied electrochemistry it is best to utilize inexpensive, noncorrosive, nonhygroscopic solvents, an example of which is the equimolar mixture KCl-NaCl. In this alloy the concentration of stable complexes of oxygen-containing tungsten anions is sufficient and losses in the form of sublimates are insignificant. Among the advantages of such baths we may cite their stability in air, and compatibility with aluminum oxide (alundum, corundum), making it possible to work in open electrolyzers with a soluble tungsten anode. Due to the fact that tungsten binds into stable complexes, it is less favorable and without contact deposition it is cathodically deposited not only on metals from the platinum group (which occurs in purely halide melts), but also on graphite, copper, and nickel. Nonadhered coatings having complex composition may be deposited on steel samples from these melts [1 – 3].

Melts based on tungstates and molybdates, which are typically ionic liquids, are thermally stable, have comparatively high melting temperatures and viscosity, and rather high conductivity and high disintegration stress [1, 4 – 6]. This makes them suitable for use in electrodeposition of refractory metals and alloys of such metals. They not only retain all the advantages of oxyhalide melts, but make it possible to deposit coatings on steel as well.

2. Experimental

A collection of electrochemical and physicochemical methods was used in investigating the behavior of tungsten-containing electrochemically active particles and deposition of coatings, including potentiometry, voltammetry, potentiostatic and galvanostatic electrolysis, X-ray phase analysis, profilometry, and wear and abrasion tests. The operations involved in the fabrication of the electrolytes, the set-up of the electrodes and the cells, and the technique used to study the coatings have been previously described in details in [7, 8].

3. Results and discussion

3.1. Electroreduction of oxide forms of tungsten(VI) in metaphosphate-containing melts

In a chloride melt, the tungstate ions WO_4^{2-} are not electrochemically active particles (**Figure 1**, Curve 2). With the introduction of PO_3^- ions into the melt, two waves at the potentials $-(0.1 - 0.2)$ and $-(0.3 - 0.5)$ V relative to a Pb/Pb^{2+} reference electrode appear in the voltammeter patterns (**Figure 1**, Curve 3). At a PO_3^- concentration in the range of ratio $0.01 < [\text{PO}_3^-] / [\text{WO}_4^{2-}] < 0.18$, metallic tungsten is the product of potentiostatic electrolysis at these potentials. Increase in NaPO_3 concentration ($[\text{PO}_3^-] / [\text{WO}_4^{2-}] > 0.18$) leads to the appearance of tungsten phosphides in the electrolysis product.

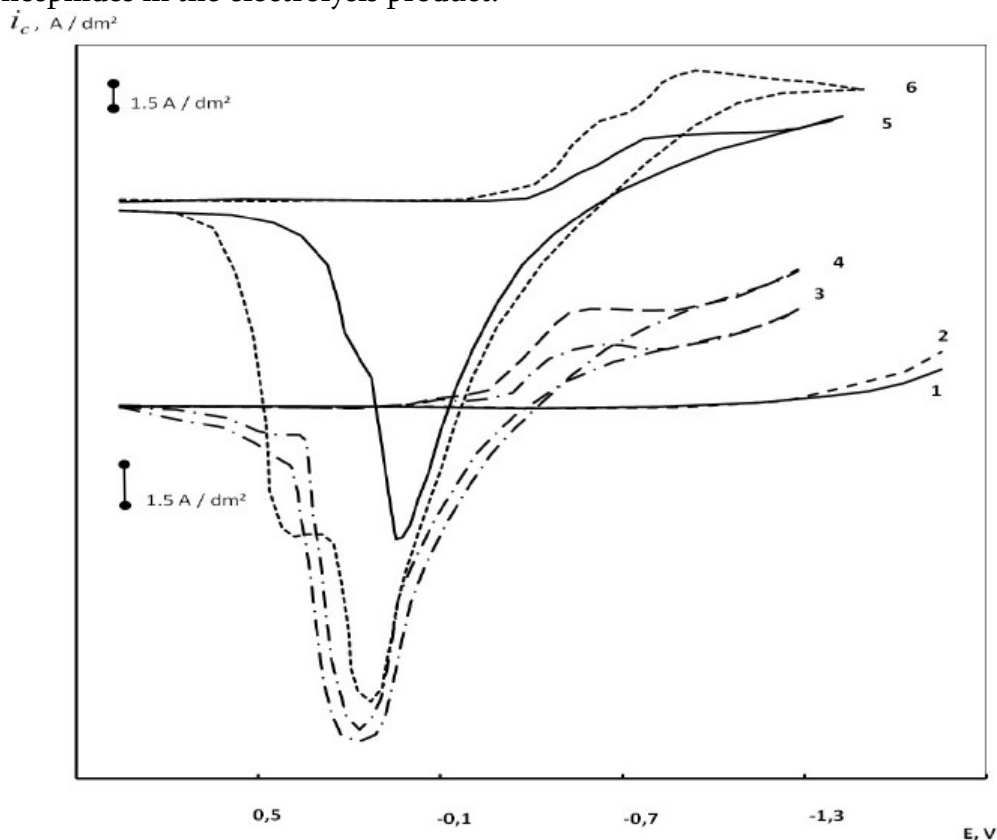
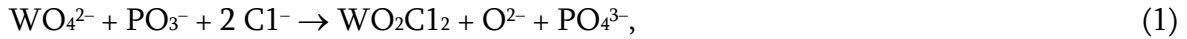


Figure 1. Voltammetric curves of melt K,Na/Cl (1), with containing $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4$ (2), with successive addition of $5 \cdot 10^{-5}$ (3), $6 \cdot 10^{-5}$ (4), $1 \cdot 10^{-4}$ (5), and $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \text{ NaPO}_3$ (6); $T = 973 \text{ K}$, cathode made of platinum, rate of polarization is 0.1 V/s .

Cyclic voltammeter patterns ($E_p^{c-a} = (0.550 - 0.630) > 0.047 \text{ V} = 3.2 R T / 2 F$) as well as the dependence of the potentials of the wave half-peaks on the rate of polarization of the electrode point at the irreversible nature of its electrode process. Modeling of electrode processes [9, 10] gives us a basis for suggesting that the first wave of the voltammeter patterns of the system KCl–NaCl–Na₂WO₄–NaPO₃ must belong to the class of tungsten oxychlorides; the latter are the result of the reactions



and that the second wave of the voltammeter patterns must belong to the class of ditungstate ions formed according to the reaction



A reduction wave at a potential from –1.1 to –1.2 V is observed on the voltammeter patterns of the Na₂WO₄–NaPO₃ melts (**Figure 2**). The maximum currents here are proportional not to the total concentration of tungsten in the melt, but only to the concentration of added metaphosphate. The reduction process occurs in a single stage. Metallic tungsten is the product of potentiostatic electrolysis of the melt at the potential –1.2 V.

The fact that the limiting current is proportional to the concentration of sodium metaphosphate proves that the ratio $i_{\text{lim}} / V^{1/2}$ is constant, where i_{lim} is the limiting current and V – the rate of polarization. The kinetic constant $i_{\text{lim}} / (nFC)$ equals to the kinetic constant for stationary waves ($8.3 \cdot 10^{-5} - 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm/s}$) in all points to control the electrode process by diffusion of electrochemically active particles to the electrode. The ditungstate ions formed according to the reaction (3) become electrochemically active particles in the combined electrode process:

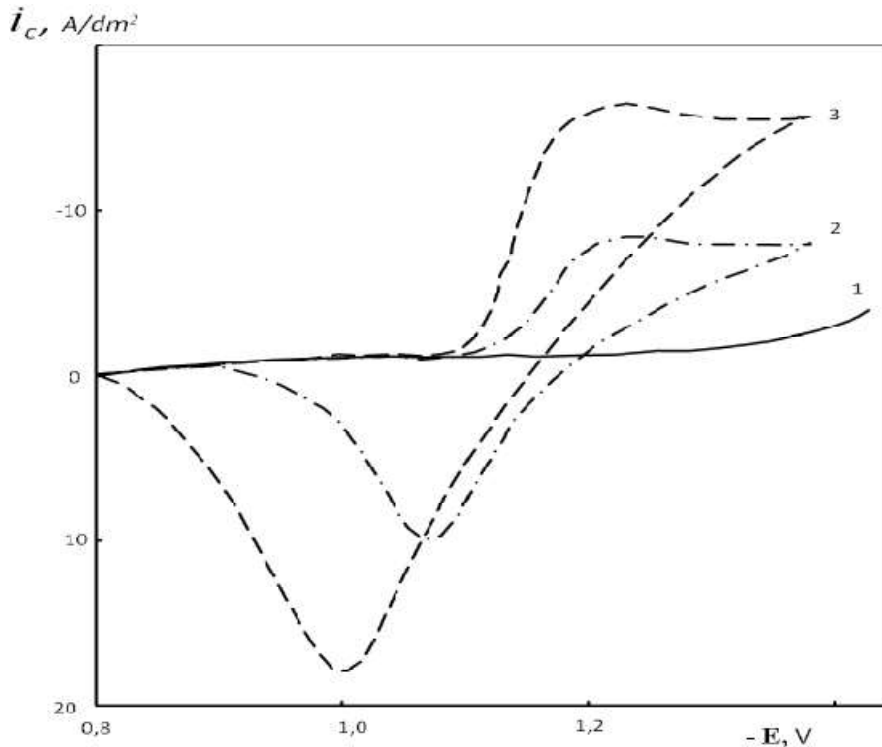


Figure 2. Voltammetric dependencies of tungstate melt containing NaPO₃: Na₂WO₄ background (1), $2 \cdot 10^{-4}$ (2), and $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ NaPO₃ (3); $T = 1173 \text{ K}$, platinum cathode, rate of polarization is 0.1 V/s .

In the stationary state, the slope of the dependence $E - \log(i_a - i)$ at different NaPO_3 concentrations arises up to 38 – 42 mV, while the quantity of electrons brought into the electrode process $n = 5.8 \pm 0.3$. This shows that the charges transportation process (4) is reversible. According to the Matsuda–Ayabe criterion, the quantity of electrons n determined from the half-width of the peaks of the nonstationary voltammeter patterns is in the range 5.9 – 6.1 for NaPO_3 , concentrations < 10 mol. % and rates of polarization in the range 0.04 – 0.2 V/s.

3.2. Electrodeposition of tungsten and tungsten–molybdenum coatings by electrolysis of metaphosphate-containing melts

The condition that must be satisfied to achieve excellent adhesion of any coating to a base is that the potential of free corrosion must be more positive than the deposition potential. Therefore, the stationary potentials of copper, nickel, steel St.3, stainless steel, and titanium in selected electrolytes relative to the half-cells $\text{KCl-NaCl-2.5mol.\%PbCl}_2/\text{Pb}$ and $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-2mol.\%WO}_3/\text{O}_2$, Pt were measured in order to evaluate whether tungsten coatings could be applied to different substrates (Table 1). The deposition potential of tungsten is significantly more negative than the corrosion potentials of copper and nickel in a $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ melt that is why the coating can be successfully deposited. The different steels in these melts are covered with unadhered powder. In an $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ melt the stationary potentials of all the electrodes are significantly more positive than the deposition potential of tungsten and a highly adhesive coating is obtained on all the bases.

The stationary potentials were not established in the case of titanium in none of the melts that were considered, a circumstance appearing to be related to the intensive oxygen saturation of its surface layer. Prior to deposition of tungsten, the titanium was copper or nickel plated.

Table 1. Stationary potentials (V) of copper, nickel, steel St.3, and stainless steel 30KhGA, and deposition potentials of tungsten in oxyhalide and oxide melts.

Composition of melt, mol. %	Material of electrode				Deposition potential of tungsten, V
	Copper	Nickel	Steel St.3	Stainless steel 30KhGA	
KCl-NaCl $-2.5\text{Na}_2\text{WO}_4$ -0.35NaPO_3	-(0.13 – 0.15)	-(0.25 – 0.27)	-(0.49 – 0.51)	-(0.55 – 0.57)	-(0.31 – 0.42)
Na_2WO_4 -5.0NaPO_3	-(0.85 – 0.87)	-(0.89 – 0.91)	-(1.07 – 1.11)	-(1.02 – 1.05)	-(1.20 – 1.35)

3.3. Influence of electrolysis parameters on structure of tungsten coatings

Electrodeposition of tungsten coatings was realized from the electrolytes $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ and Na_2WO_4 with NaPO_3 additives. The influence of variations in the concentrations of Na_2WO_4 and NaPO_3 , temperature, cathodic current density, and the electrolysis duration on

the composition and structure of the cathodic deposits were studied. Optimal deposition parameters with current reversal were selected.

3.4. Influence of tungstate and sodium metaphosphate concentrations

Tungsten coatings in a $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ melt were produced once the previously determined relation $0.02 < [\text{PO}_3^-] / [\text{WO}_4^{2-}] < 0.18$ was satisfied. At a Na_2WO_4 concentration less than 1 mol. %, the deposit does not exhibit adhesion and phosphide impurities are found in the deposit. At concentrations greater than 10 mol. % the diffraction patterns reveal tungsten oxides. At concentrations of metaphosphate exceeding $[\text{PO}_3^-] / [\text{WO}_4^{2-}] = 0.18$, the tungsten is again released from the phosphides and no adhesive coating is formed.

Tungsten coatings in a $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaPO}_3$ melt were obtained at a metaphosphate concentration of from 0.5 to 15 mol. %. Above this limit, tungsten bronzes are deposited and the growing deposit rapidly becomes dendritic.

3.5. Influence of electrolysis temperature

Uniform tungsten coatings fabricated from oxyhalide electrolyte were obtained at the temperature range 973 – 1073 K, and cathodic current density of up to 25 A/dm². At higher temperatures the stability is lost and the volatility of the system grows. At a temperature below 973 K only thin (up to 5 μm in thickness) tungsten layers are obtained and the deposit rapidly degenerates into the powder. At current densities below 25 A/dm² dispersed tungsten powders are formed.

Uniform tungsten coatings from oxide electrolyte are obtained at T in the range 1023 – 1123 K and current densities of up to 40 A/dm². At temperatures below 1023 K it is possible to fabricate only thin (up to 15 – 20 μm in thickness) tungsten layers, and at current densities greater than 40 A/dm², highly dispersed powder deposits of tungsten with specific surface up to 40 – 50 m²/g.

3.6. Influence of cathodic current density and electrolysis duration

The parameters of the reverse deposition regime were selected for the electrolytes $\text{KCl-NaCl-2.5mol.}\% \text{Na}_2\text{WO}_4\text{-0.35mol.}\% \text{NaPO}_3$ and $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-5mol.}\% \text{NaPO}_3$. Adhesive, uniform, nonporous coatings from electrolytes with this composition were obtained at temperatures of 923 and 1173 K and current densities in the ranges 1 – 15 and 3 – 25 A/dm², respectively.

The dimension of the crystallites in the deposit as a function of the current density has a minimum, and above 25 A/dm² the crystallites become significantly larger, a process that is accompanied by a simultaneous growth in surface roughness (**Figure 3**). Ultimately, the deposit degenerates into the dendrites. At current densities below 2.5 A/dm² the rate of corrosion of the substrate is too great and no adhesive coating is created.

The rate of deposition of tungsten in the range of current densities that were studied arises up to 5 – 15 μm/h in oxyhalide electrolyte and 20 – 45 μm/h in oxide electrolyte, and the current yield of tungsten in the form of a coating arises up to 60 and 95 %, respectively (**Figure 4**). Dependences of the thickness of the coating and its current yield are presented in **Figure 5**. As the electrolysis duration increases, current yield falls.

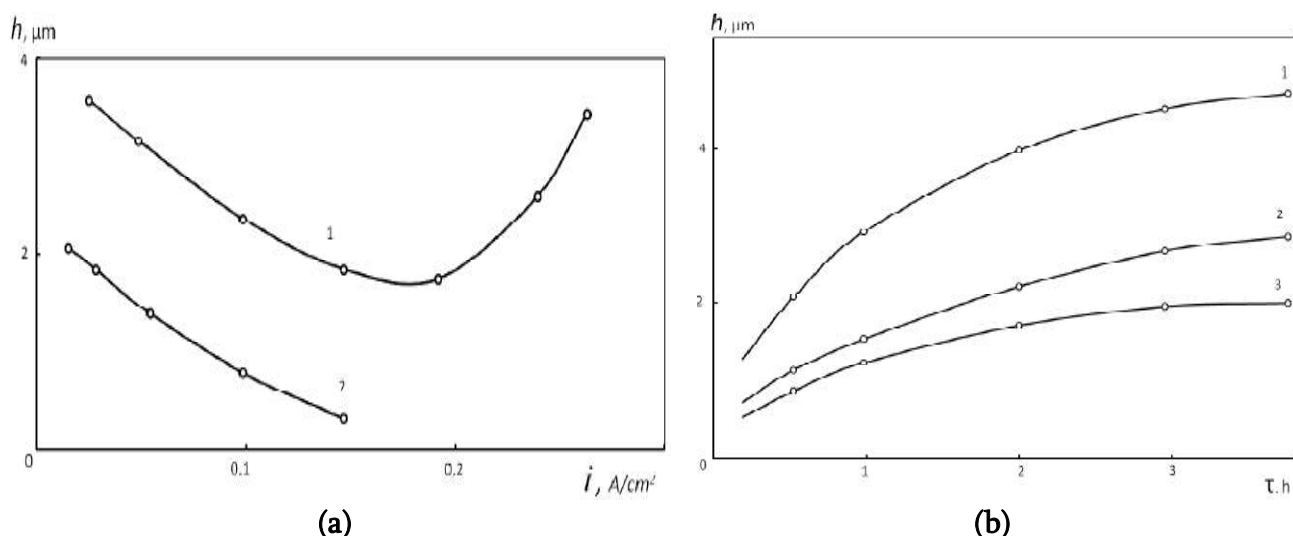


Figure 3. Dependence of amplitude of surface roughness of tungsten coatings on samples of steel St.3 (2a, 2b, 3b) and copper (1a, 1b) on current density (at $\tau = 1.5$ h) (a) and electrolysis time (b). a1, b1: KCl–NaCl–2.5mol.%NaPO₃ melt and a2, b2, a3, b3: Na₂WO₄–5mol.%NaPO₃ melt. 1b: direct current $i_c = 10$ A/dm², b2: $i_c = 15$ A/dm², and b3: reverse deposition regime ($i_c = 15$ A/dm², $\tau_c = 25$ s, $i_a = 10$ A/dm², and $\tau_a = 0.5$ s).

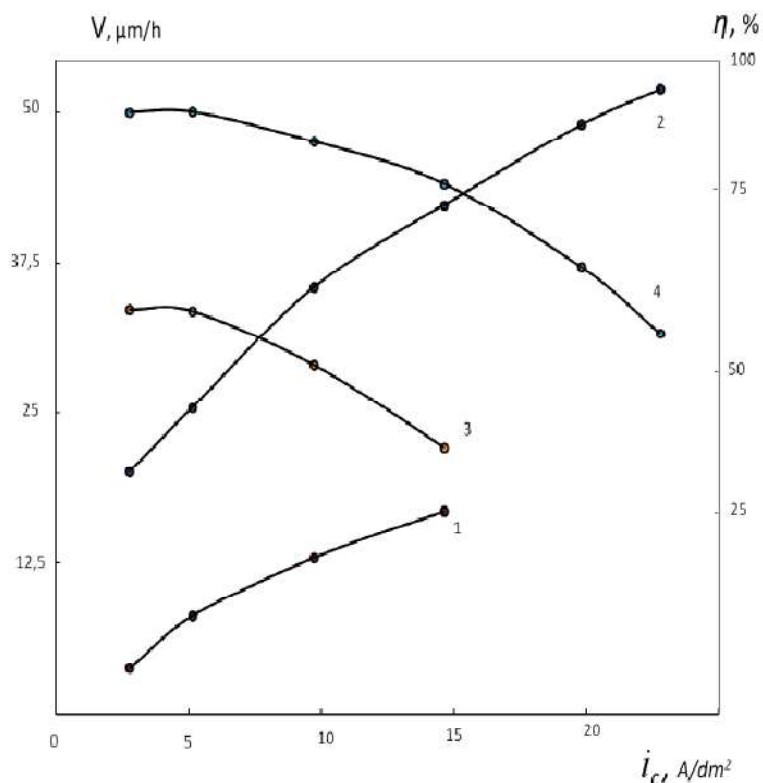


Figure 4. Deposition rate of tungsten coating (1, 2) on copper samples and current yield of coating (3, 4) as functions of current density. 1, 3 – oxyhalide electrolyte and 2, 4 – oxide electrolyte.

Adhesive, uniform tungsten coatings on nickel, copper, graphite, tungsten, and molybdenum were obtained from oxyhalide electrolyte. Steels St.3, 15Kh, St.45, 40Kh, 30KhGA (All-Russia State Standard 1050–74), tool steels U7, UIO, R6M5 (All-Russia State Standard 1435–74), solid alloys VK6 and VK20 (All-Russia State Standard 19265–73), and copper- and nickel-plated titanium were added to these substrates in the oxide melts.

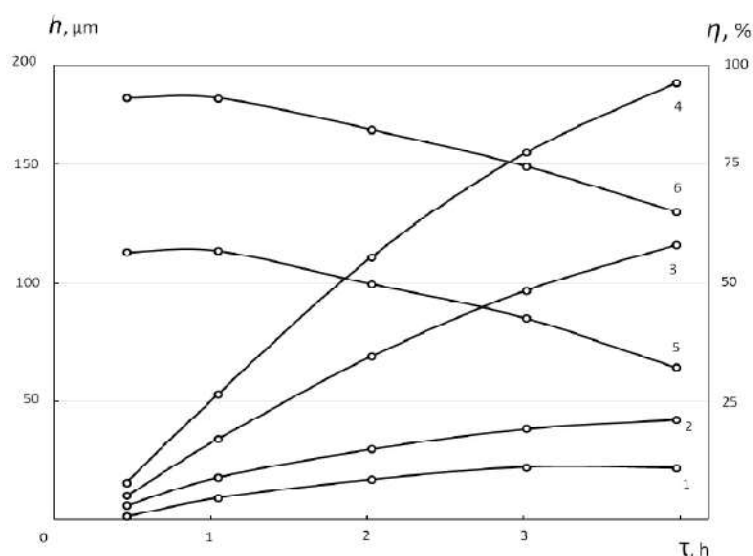


Figure 5. Thickness of tungsten coating (1 – 4) on nickel samples and current yield of coating (5, 6) as functions of electrolysis time. 1 – $i_c = 2.5 \text{ A/dm}^2$; 2 – $i_c = 7.5 \text{ A/dm}^2$; 3, 4, 5, 6 – $i_c = 15 \text{ A/dm}^2$; 1, 2, 3, 5 – oxyhalide electrolyte; 4, 6 – oxide electrolyte.

3.7. Control of structure of coatings in reverse deposition regime

Profilometric investigations (**Figure 3**) show that with thickening of the deposit, it is transformed from a single-phase, finely crystalline structure into a coarser structure. An attempt was made to avoid production of a coarse-grained structure through use of a reverse electrolysis regime. The ratio of the length of the cathodic period to the anodic period was varied from 15 to 50, the anodic period from 0.5 to 3.0 s, and the anodic current density from 20 to 50 A/dm^2 . For the electrolyte $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}5\text{mol.}\%\text{NaPO}_3$ with $T = 1173 \text{ K}$, the optimal parameters were $i_c = 15 \text{ A/dm}^2$, $i_a = 30 \text{ A/dm}^2$, $\tau_c = 25 \text{ s}$, and $\tau_a = 1.5 \text{ s}$. As a result, it was possible to create comparatively smooth coatings up to 0.5 mm in thickness on the cathode.

3.8. Electrodeposition of tungsten–molybdenum alloys

The influence of the concentration of molybdenum oxide(VI) and the cation composition of a melt on the composition of the cathodic products was studied in order to arrive to a well-founded choice of systems for electrodeposition of tungsten-molybdenum alloys. The experiments were conducted with the alloy $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Na}_2\text{WO}_4$ at $T = 1173 \text{ K}$ and $i_c = 5 \text{ A/dm}^2$. At high concentrations it was established that in a MoO_3 melt, molybdenum oxide(VI) rather than molybdenum is separated on the cathode. The limiting concentration at which this occur grows from 2.0 to 8.5 mol. % as the radius of the cation of the alkaline metal is increased, i.e., in the series $\text{Li}_2\text{WO}_4 < \text{Na}_2\text{WO}_4 < \text{K}_2\text{WO}_4 < \text{Rb}_2\text{WO}_4$ (**Figure 6**).

Independently of the cation composition, at a MoO_3 concentration below 1.0 mol. % Mo–W, alloys (with W content of from 1 to 5 at. %) are deposited on the cathode. At higher concentrations (but still below the limiting concentration) metallic molybdenum is deposited. Thus, in melts based on Li_2WO_4 the range of concentrations within which pure molybdenum is produced is from 1 to 2 mol.%; for melts based on Na_2WO_4 , 1–4.5 mol.%; and for melts based on K_2WO_4 and Rb_2WO_4 , 1 – 7 and 1 – 8.5 mol. %, respectively. Though, as shown above, electrolytes based on K_2WO_4 ($T_{\text{melt}} = 1253 \text{ K}$) and Rb_2WO_4 ($T_{\text{melt}} = 1225 \text{ K}$) are the most

favorable for fabrication of metallic deposits, they are more refractory and scarcer. Therefore, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (1 : 1) ($T_{\text{melt}} = 931$ K), which contains 10 mol. % WO_3 and which is the least refractory mixture, was selected for deposition of the alloys. Molybdenum was introduced into the melt in the form MoO_3 or by dissolution of the molybdenum anode.

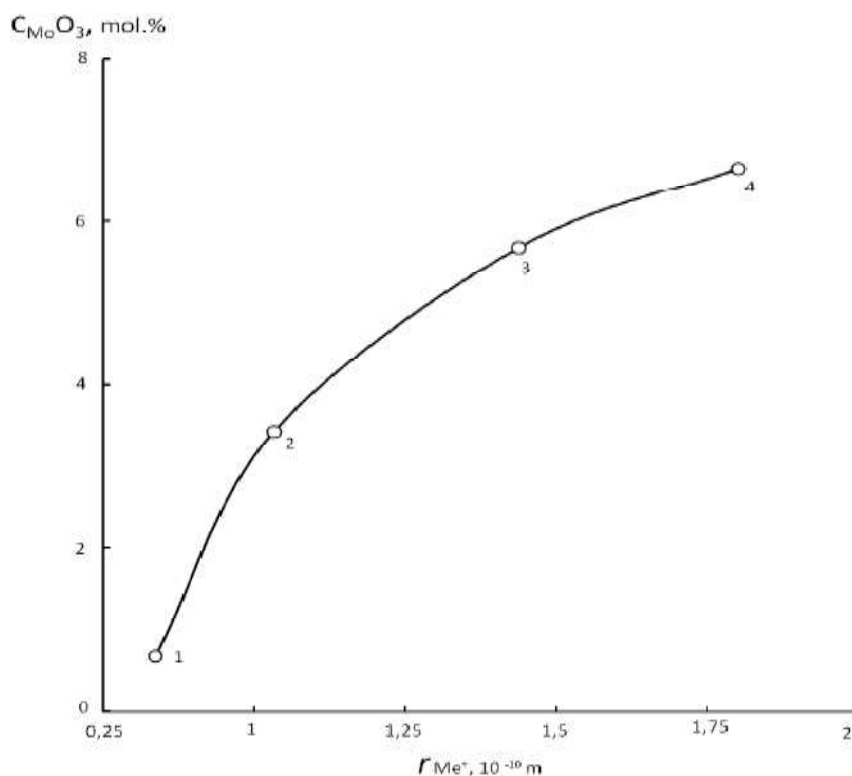


Figure 6. Dependence of transition concentration of MoO_3 in $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ melt on cation radius of Me^+ . 1 - Li^+ , 2 - Na^+ , 3 - K^+ , and 4 - Rb^+ .

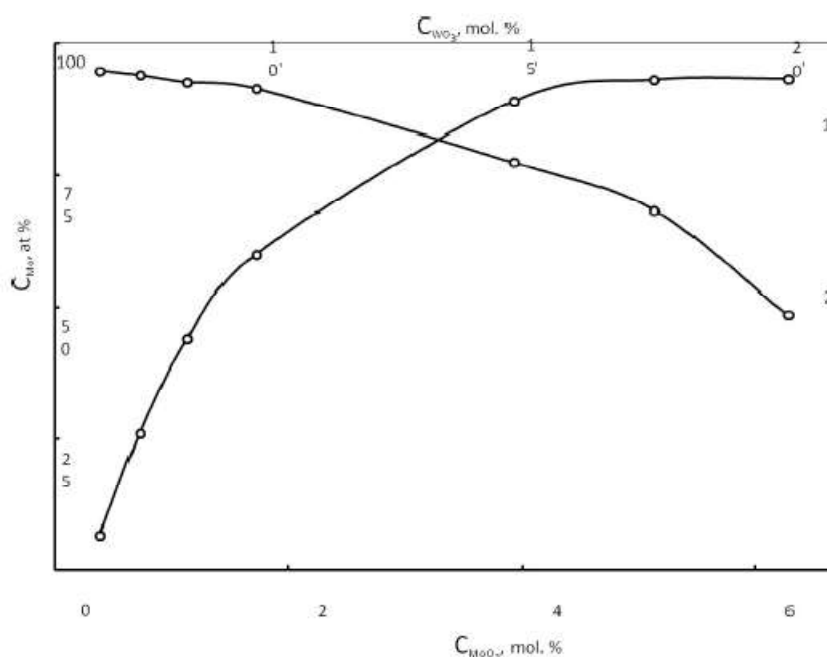


Figure 7. Dependence of composition of Mo-W alloy in Na_2MoO_4 melt at $i_c = 5$ A/dm² on MoO_3 concentration (1) in the case of 10 mol. % WO_3 and on WO_3 concentration (2) in the case of 2.5 mol. % MoO_3 .

The influence of the MoO₃ concentration, temperature, and cathodic current density on the composition and structure of Mo–W alloys was studied (**Figure 7**); it was found that the molybdenum content in the alloy grows with increasing MoO₃ concentration and decreasing WO₃ concentration and cathodic current density. Temperatures in the range 1223 – 1273 K affects the composition of the alloy only slightly. However, the microhardness varies from 220 to 485 kg/mm² as the composition of the alloy is varied from 1.2 to 100 at. % W, a result which is in agreement with the microhardness of Mo and W and of their alloys obtained by electrolysis of purely chloride melts under analogous conditions [11 – 13].

3.9. Physical-chemical and functional properties of tungsten coatings

In terms of outward appearance, the coatings are light-gray finely crystalline uniform deposits. According to the data of microscopic X-ray analysis crystal structure, foreign metallic impurities are present in the coatings at up to 0.02 wt. %, and do not exert any pronounced influence on the structure of the coatings. Based on estimation standards, the area of the pores in the coatings amounts to up to 0.2 %, a figure which is considered an indicator of practically nonporous coatings.

According to the thickness of the coating, microhardness does not vary and is in the range 460 – 485 kg/mm². A diffusion zone extending for 5 – 20 μm, which is revealed by microscopic X-ray spectrum analysis of a transverse microsection of a sample, attest to interdiffusion of the elements of the coating and the base and maintains excellent adhesion of the coating. The continuity of the transition of the coating into the base is confirmed by stereoscopic scanning patterns of spallings of coating samples on which the columnar structure of the deposit is also clearly visible.

Samples of tungsten-coated steel St.45 were subjected to an exhaustive abrasion resistance testing. The counterbody was hardened steel St.45. As a result of deposition of the coating the abrasion resistance increased by from 4.5 fold to 5.7 fold.

Abrasion resistance tests of samples of steel St.45 with tungsten coatings were conducted by subjecting a 100 μm fraction of electrocarborundum to a load of 52 ± 0.25 N. Thanks to the coating, the abrasion resistance grew by from 2.5-fold to 4.3-fold.

4. Conclusions

1. It was found that the mechanism and the final product of the processes of electroreduction of tungsten in chloride and tungstate melts containing sodium metaphosphate are determined by the acid-base properties of the melts.
2. Optimal electrolysis conditions were determined and new halide-oxide and oxide electrolytes were proposed for the deposition of tungsten coatings.
3. Physical-chemical and functional properties of tungsten coatings deposited from metaphosphate-containing melts were determined.

References

1. V. I. Shapoval, V. V. Soloviev, V. V. Malyshev. Electrochemically active species and multielectron processes in ionic melts. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, 70, 2, 161-176.

2. C. K. Gupta. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, 2003, John Wiley & Sons.
3. V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts. *Mater. Sci. & Eng. Technol.*, 2015, 45, 11, 67-72.
4. S. Glastone. *An Introduction to Electrochemistry*, 2006, Kindle Book.
5. V. Malyshev. Formation of catode products of electrolysis of tungstate–molybdate melts. *Mater. Sci.*, 2012, 48, 2, 208-212.
6. A. O. Omelchuk, S. V. Volkov, O. G. Zarubitskii. Modern elctrochemical processes and technologies. *J. Mining & Metall. B*, 2003, 39, 1–2, 93-107.
7. V. Malyshev. Electrodeposition of different types of tungsen cathode deposits from ionic melts. *Mater. Sci.*, 2011, 47, 3, 345-354.
8. V. Malyshev, A. Gab, A. M. Popescu, V. Constantin. Electroreduction of tungsten oxide(VI) in molten salts with added metaphosphate. *Chem. Res. Chinese Univ.*, 2013, 29, 4, 771-775.
9. M. Erdogan, I. Karakaya. Electrochemical reduction of tungsten compounds to produce tungsten powder. *Metall. & Mater. Trans. B*, 2010, 41, 4, 798-804.
10. R. Abdulaziz, L. D. Brown, D. Inman, S. Simons, P. R. Shearing, D. J. L. Brett. Novel fluidised cathode approach for the electrochemical reduction of tungsten oxide in molten LiCl–KCl eutectic. *Electroch. Commun.*, 2014, 41, 4, 44-46.
11. K. Nitta, T. Nohira, R. Hagiwara, M. Majima, S. Inazawa. Electrodeposition of tungsten from ZnCl₂–NaCl–KCl–KF–WO₃ melt and investigation on tungsten species in the melt. *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 3, 1278-1281.
12. H. Nakajima, T. Nohira, R. Hagiwara. Electrodeposition of metallic tungsten in ZnCl₂–NaCl–KCl–WCl₄ melt at 250 °C. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, 8, 7, C91-C94.
13. K. Nitta, M. Majima, S. Inazawa, T. Nohira, R. Hagiwara. Electrodeposition of Tungsten from Li₂WO₄–Na₂WO₄–K₂WO₄ based melts. *Electrochem.*, 2009, 77, 8, 621-623.

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED COATINGS MOLYBDENUM (TUNGSTEN) – NICKEL (COBALT) IN TUNGSTATE MELTS

V. V. Malyshev, D. B. Shakhnin, A. I. Gab,
T. F. Lukashenko, O. Yu. Dmytrenko

¹ Institute of Engineering & Technology
University “Ukraine”
Kyiv, Ukraine
viktor.malyshev.igic@gmail.com

Accepted November 16, 2018

Abstract

The electrochemical behavior of nickel and cobalt in a tungstate melt and the effect of the electrolysis conditions on the composition and structure of the deposits of the nickel (cobalt)–molybdenum (tungsten) alloys and intermetallic compounds in oxide tungstate melts are studied. As the molybdenum (tungsten) concentration in the melt increases or the nickel (cobalt) concentration decreases, the phase composition of the cathodic deposits changes from nickel through nickel (cobalt) – molybdenum (tungsten) alloys and intermetallics of different compositions to pure molybdenum (tungsten).

1. Introduction

For the cathodic codeposition of metals, the correspondence of their crystalline lattices and the difference in their standard electrode potentials are of great importance. An analysis of the results of studying the electrochemical production of alloys [1, 2] shows that the “thermodynamic” regime of their formation is observed at similar deposition potentials of components (≤ 0.2 V) and that the alloy composition is independent of the current density over a wide concentration range. For a high potential difference (> 0.2 V), the “kinetic” regime is observed, and the alloy composition depends weakly on the potential difference.

From a practical point of view it seems significant to study the electrodeposition of alloys whose components have crystalline lattices of different types but similar electrode potentials. Molybdenum (tungsten) and nickel in a NaCl–KCl melt satisfy these requirements. They have body centered and face centered crystal lattices, respectively, and their standard electrode potentials differ by 0.14 V in a halide–chloride melt based on NaCl–KCl at 1073 K and by 0.15 – 0.35 V (depending on the melt basicity) in a halide–oxide melt NaCl–KCl–Na₂MoO₄–NiCl₂ at 1023 K [3]. As compared to nickel, the potential of molybdenum (tungsten) in both melts is more positive, and the compositions of the resulting continuous molybdenum (tungsten), molybdenum (tungsten) – nickel, and nickel deposits depend on the electrolyte composition and electrolysis conditions. A protective medium over a bath is necessary in this case. Connected deposits are formed only on graphite, copper, nickel, and precious-metal substrates.

Oxide tungstate–molybdate melts $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--MO}_3$, where M is Mo or W, were used for the electrodeposition of molybdenum (tungsten) coatings [4 – 6]. In the present work, we study the electrochemical behavior of nickel and cobalt in a Na_2WO_4 melt and the possibility of electrodeposition of molybdenum (tungsten) – nickel (cobalt) alloys from this melt. From a practical viewpoint, we are interested in these alloys due to the use of nickel and cobalt-based structural materials for the electrosynthesis of powders of molybdenum and tungsten carbides and to the considerable enhancement in the plasticity of molybdenum and tungsten having nickel and cobalt additions [7].

Therefore, it is important to study the electroreduction of nickel and cobalt against the background of tungstate–molybdate melts in both the theoretical and practical aspects, the more so as, in oxide melts (unlike halide–oxide melts), these metals are more precious (inert) than molybdenum (tungsten), and, hence, the range of substrates for deposition becomes larger and includes different steels. Moreover, these melts need no protective medium over a bath.

2. Experimental

The main procedure of the study was chronovoltammetry with potential sweep rates ranging from $5 \cdot 10^{-3}$ to 5.0 V/s. The experiments were carried out in air in a reactor of quartz or a heat and corrosion-resistant steel. A platinum crucible served as an anode and a container for a melt in chronovoltammetric measurements. An alundum crucible was used in the experiments on alloy deposition. Platinum, nickel, and cobalt electrodes served as indicator electrodes. A platinum/oxygen electrode $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--}0.2\text{WO}_3/\text{Pt}$, air was a reference electrode. A thin-walled alundum tube [4, 8] was used as a membrane separating the melt of the reference electrode from the melt under study. Sodium tungstate was of special purity grade. Molybdenum, nickel, and cobalt oxides were of reagent grade. Reagents were dried before use for 10 – 12 h in vacuo at 200 – 250 °C and then calcined at 400 – 450 °C.

The kinetic parameters of the electrode process were diagnosed and estimated using the theory of stationary and nonstationary electrode processes [5, 6].

Plates of MPG–7 graphite, nickel, copper, St.3 steel, and grade 45 steel with a surface area of 2.0 – 3.5 cm² served as substrates for the electrodeposition of metals and alloys. The deposits prepared were studied by X-ray diffraction, electron microprobe analysis, and metallography using DRON–4.0, Cameca, and Neophot–21 instruments, respectively. The microhardness was measured on a PMT–3 device. The initial electrolyte was purified via electrolysis at 850–900°C using an anode made of a metal that is like to ions in the melt.

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical behavior of nickel(II) and cobalt(II) against background of tungstate melt

The $I - V$ characteristics in the tungstate melt containing nickel(II) or cobalt(II) oxide exhibit a reduction wave at the potentials ranging from –0.7 to –0.8 V and from –0.8 to –0.9 V, respectively (**Figure 1**). An increase in the oxide concentration results in an increase in the corresponding wave and its shift toward a positive direction. The reduction process proceeds in one step. An increase in the polarization rate to 5.0 V/s does not reveal steps in this process.

Potentiostatic electrolysis at the wave potentials detects the only product, namely, nickel or cobalt, respectively.

The peak current remains directly proportional to the concentration of nickel and cobalt oxides at different polarization rates at $T = 1173$ K (Figure 2). The ratio $i_p / V^{1/2}$ is virtually constant in the interval of polarization rates from 0.05 to 2.0 V/s at $T = 1173$ K (Figure 3). The mass transfer constant i_p / nFC (cm/s), which characterizes the method of transporting the reactants to the electrode surface, equals $(2.3 - 2.9) \cdot 10^{-4}$ (for NiO used as a depolarizer) and $(2.1 - 2.7) \cdot 10^{-4}$ (for CoO as a depolarizer), which agrees with diffusion controlled transport. The directly proportional dependence of the ultimate current on the oxide concentration, the $i_p / V^{1/2}$ ratio constant over a wide interval of polarization rates, and the i_p / nFC value indicate that the electrode process is limited by the diffusion of electroactive particles to the electrode surface. Therefore, under these polarization conditions, the rate of formation of electrochemically active particles imposes no restrictions on the electrode process.

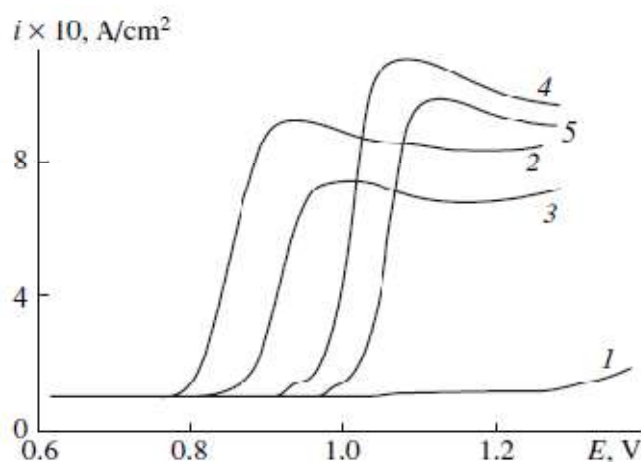


Figure 1. $I - V$ characteristics of (1) Na_2WO_4 melt upon addition of oxides (mol/cm^3): (2) $3 \cdot 10^{-4}$ NiO, (3) $2.5 \cdot 10^{-3}$ CoO, (4) $7 \cdot 10^{-4}$ MoO_3 , and (5) $6 \cdot 10^{-4}$ WO_3 . Platinum cathode, $T = 1173$ K, polarization rate is 10 V/s.

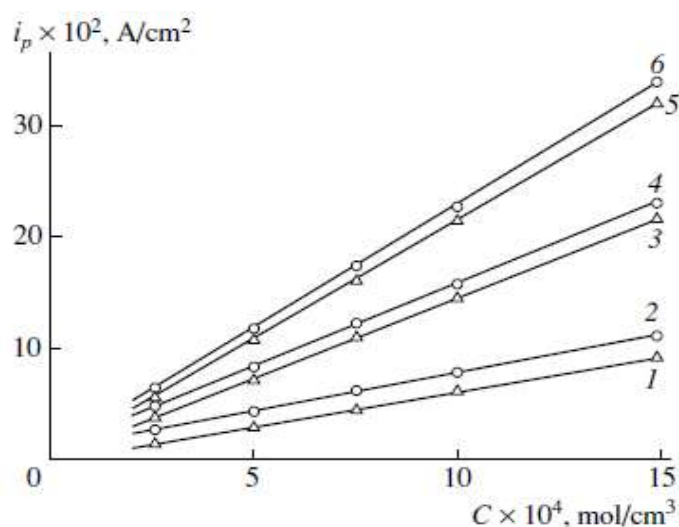


Figure 2. Current peak i_p as a function of the concentrations of (1, 3, 5) CoO and (2, 4, 6) NiO in tungstate melt at $T = 1173$ K and different polarization rates: (1, 2) 0.2, (3, 4) 1.0, and (5, 6) 5.0 V/s.

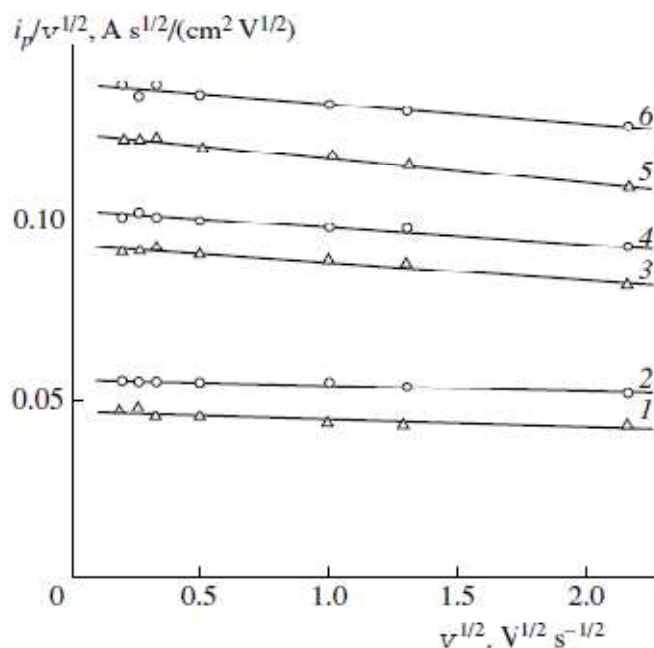


Figure 3. Plot of $i_p / V^{1/2}$ versus $V^{1/2}$ for electroreduction of (1, 3, 5) cobalt and (2, 4, 6) nickel containing melts at $T = 1173$ K and different $C_{MO} \cdot 10^{-4}$ values: (1, 2) 10, (3, 4) 12.5, and (5, 6) 15.0 mol/cm³.

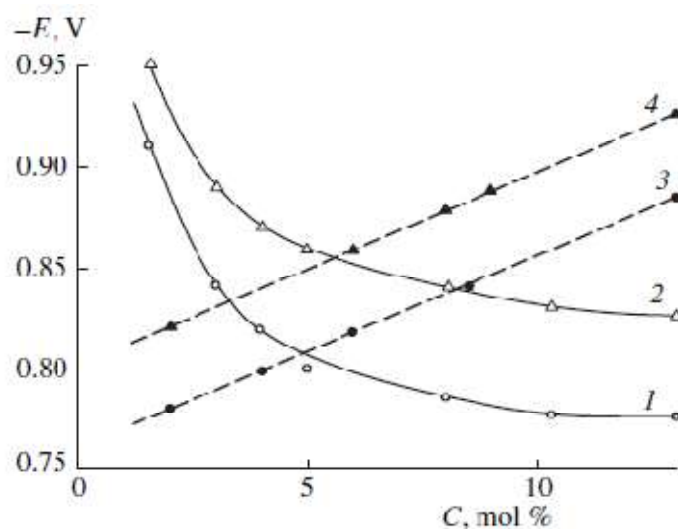


Figure 4. Equilibrium potentials of (1, 3) nickel and (2, 4) cobalt electrodes in sodium tungstate melt in (1, 2) standard and (3, 4) logarithmic coordinates versus concentration of (1, 3) nickel(II) oxide and (2, 4) cobalt(II) oxide. $T = 1173$ K.

According to the dependences of the equilibrium potentials of the nickel and cobalt electrodes on the oxide concentration in the sodium tungstate melt (**Figure 4**), the number of electrons per electroactive particle is 1.91 – 2.23 and 1.83 – 2.28, respectively. Electrode reaction $M^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow M^0$ corresponds to these values. These reaction explains the decreasing of the potential of platinum oxygen electrode with increasing the activity of oxygen-ions caused by the addition of nickel(II) and cobalt(II) oxides (**Figure 5**).

To reveal the character of charge transfer step (1) and to determine the number of electrons transferred in the electrode process, we analyzed the stationary $I - V$ characteristics in the semilogarithmic coordinates $E - \log(i/i_d - 1)$. The slopes of these curves for different NiO

concentrations are 107 – 127 mV and $n = 1.8 - 2.1$ V. For different CoO concentrations, the slopes of the curves are 103 – 122 mV and $n = 1.7 - 2.1$ V. The theoretical value of the slope of the curve for a two electron reversible reaction is 112 mV. The experimentally determined slope coincides with the theoretical value, which indicates that the charge-transfer step is reversible. The latter is also confirmed by the following experimental facts: the deposition and half wave potentials are independent of the polarization shift rate up to 0.2 V/s, and the concentration dependence of the equilibrium potential of (1) is described well by the Nernst equation.

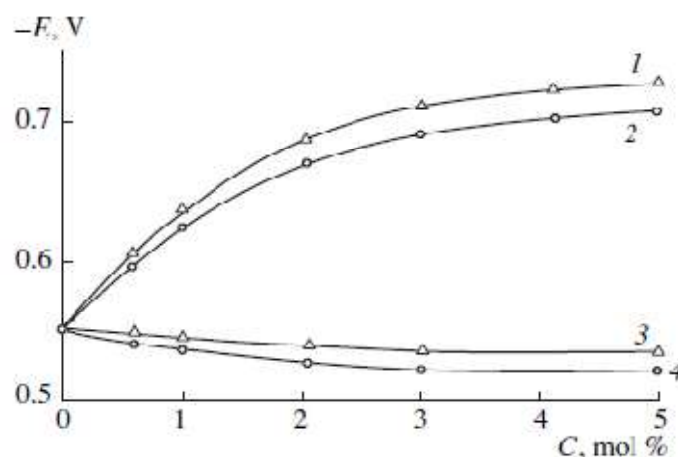


Figure 5. Equilibrium potentials of indicator platinum/oxygen electrode in sodium tungstate melt versus concentration of (1) nickel(II) oxide, (2) cobalt(II) oxide, (3) cobalt tungstate, and (4) cobalt molybdate. $T = 1173$ K.

The number of electrons participating in the electrode process was also determined from the difference in the peak and half-peak potentials of the stationary $I - V$ characteristics $E_p/2 - E_p = 2.2 RT/nF$. For different oxide concentrations and polarization rates from 0.05 to 0.2 V/s, we have $n = 1.9 - 2.1$ (for NiO) and $1.7 - 2.0$ (for CoO).

A transition from a reversible to a quasireversible electrode process is observed at a polarization rate higher than 0.5 V/s. This is confirmed by a deviation of the $i_p - V^{1/2}$ dependence from the directly proportional dependence and by the appearance of the dependence of the peak and half peak potentials on the polarization rate.

Thus, the analysis of the experimental data suggests that the reversible equilibria and the processes involving nickel and cobalt(II) can occur in the sodium tungstate melt.

3.2. Combined electroreduction of nickel (cobalt) and oxide forms of molybdenum(VI) - (tungsten(VI)) from tungstate melt and synthesis of nickel (cobalt) -molybdate (tungstate) alloys.

The addition of molybdenum(VI) oxide to the nickel-containing tungstate melt induces the dimolybdate ion reduction wave



which was studied in details in [9, 10]. The difference in the potentials of nickel and molybdenum deposition is 0.09 – 0.115 V at 1173 K. Unlike halide and halide oxide melts, nickel exhibits a more precious behavior than molybdenum in an oxide melt.

A Na_2WO_4 –2.5mol.% MoO_3 melt was used as a stock electrolyte to deposit alloys of various compositions. After the electrolyte had been cleaned by electrolysis, we electrodeposited molybdenum coatings using a molybdenum anode in the temperature range 1123 – 1173 K at a cathodic current density ranging from 0.02 to 0.15 A/cm^2 to determine the structure of the molybdenum deposits. It was found that, at the current density from 0.02 to 0.10 A/cm^2 , the molybdenum coatings have a columnar structure, a thickness of 100 – 150 μm , and a microhardness of 1.8 – 1.9 kN/mm^2 . Further electrolysis does not increase the coating thickness: dendrites or isolated powdered deposits grow. The depth profiles of the molybdenum and nickel concentrations in the coating and nickel substrate indicate interdiffusion of the elements of the coating and substrate, which provides their good adhesion (**Figure 6**).

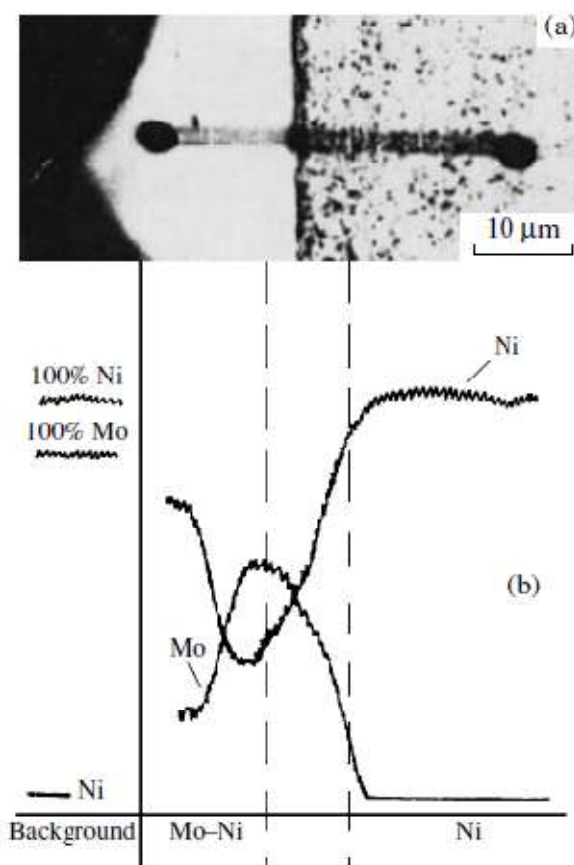


Figure 6. (a) Trace of electron probe on polished section of sample and (b) depth profiles of molybdenum and nickel concentrations in coating and nickel substrate. $[\text{NiO}] = 0.1 \text{ mol}/\%$, $[\text{MoO}_3] / [\text{NiO}] = 22$, $T = 1173 \text{ K}$, $i_c = 0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$, and $t = 1 \text{ h}$.

For the cathodic codeposition of metals to form an alloy, the molybdenum anode was replaced by a more inert nickel electrode, and electrolysis was carried out at cathodic current densities of 0.05 and 0.10 A/cm^2 in the same temperature range (1123 – 1173 K).

The concentration of MoO_3 was maintained at 1.0 – 2.5 mol. %, and the NiO concentration was varied from 0.1 to 1.0 mol. %. The molar ratio of the molybdenum and nickel ions changed from 250 to 1. The experimental results are given in **Table 1**. An increase in the NiO concentration or the temperature and a decrease in the cathodic current density increase the nickel content in the deposit. Continuous layers of the intermetallics MoNi , MoNi_3 , and MoNi_4 are sequentially deposited on the cathode at 1123 – 1173 K from the melts

containing 0.1 – 1.0 mol. % NiO. The possibility of formation of these intermetallic compounds is confirmed by the Mo – Ni phase diagram [11, 12]. All of them have a fine grained or a layered structure, and their microhardness H decreases in this series from 7.15 to 3.45 kN/mm². At current densities up to 0.05 A/cm², the melts containing no MoO₃ form complex nickel layers with a block or columnar–block structure 40 – 50 μm thick having a microhardness of 1.15 – 1.20 kN/mm². They transform into dendrites upon the further growth of nickel coatings or an increase in the current density above 0.05 A/cm².

Table 1. Effect of electrolysis conditions on composition and structure of molybdenum–nickel alloys deposited from Na₂WO₄(1.0–2.5)mol.%MoO₃(0.01–1.0)mol.%NiO melt.

[NiO], mol. %	[MoO ₃] [NiO]	T , K	i_c , A/cm ²	Phase composition	H , kN/mm ²	Structure
0.01	250	1123	0.100	Mo	1.70	columnar
0.02	120	1173	0.100	Mo, MoNi	1.80	columnar
0.1	22	1173	0.075	MoNi	7.15	layered
0.1	22	1173	0.100	MoNi, MoNi ₃	–	layered
0.5	4	1173	0.065	MoNi ₃	5.60	layered
0.6	8	1173	0.065	MoNi ₃ , MoNi ₄	4.17	layered
0.7	2	1173	0.060	MoNi ₄	3.45	fine-grained
1.0	1	1173	0.050	Ni	1.15	columnar

The introduction of tungsten(VI) oxide into nickel-containing tungstate melt produces the ditungstate ion reduction wave



which was considered in detail in [9, 10]. The difference in the potentials of nickel and tungsten deposition is 0.13 – 0.16 V at 1173 K, and this potential is higher for nickel.

The procedure of alloy deposition is similar to the procedure described above, but the starting melt was the Na₂WO₄–5.0mol.%WO₃ melt. The experimental results are presented in Table 2.

Table 2. Effect of electrolysis conditions on composition and structure of tungsten–nickel alloys deposited from Na₂WO₄–(1.0–5.0)mol.%WO₃–(0.01–1.0)mol.%NiO melt.

[NiO], mol. %	[WO ₃] [NiO]	T , K	i_c , A/cm ²	Phase composition	H , kN/mm ²	Structure
0.01	500	1123	0.100	W	3.80	columnar
0.1	50	1173	0.075	WNi	9.25	layered
0.5	10	1173	0.065	WNi ₃	7.20	layered
0.7	6	1173	0.065	WNi ₃ , WNi ₄	5.10	layered
0.8	6	1173	0.060	WNi ₄	4.20	layered
1.0	2	1173	0.050	Ni	1.20	columnar

In this case, the deposition dependences are similar to those obtained for the Mo–Ni alloys. The addition of tungsten(VI) oxide to a cobalt-containing tungstate melt results in the appearance of the ditungstate-ion reduction wave corresponding to reaction (2). The difference in the potentials of cobalt and tungsten deposition is 0.08 – 0.14 V at 1173 K, and, unlike halide and halide–oxide melts, cobalt in the oxide melt is more inert than tungsten (molybdenum). Cobalt and tungsten (molybdenum) have crystalline lattices of different types (hexagonal and cubic, respectively) and have similar electrode potentials ($\Delta E^0 < 0.2$ V). Two intermediate phases can exist in the Co–W(Mo) systems: CoW (CoMo) and Co₃W (Co₃Mo) [11, 12]. The Na₂WO₄–1.5mol.%WO₃ melt was used as a stock electrolyte for alloy deposition. In this electrolyte, tungsten coatings with a columnar structure form at current densities of 0.04 – 0.12 A/cm²: they are 0.2 mm thick and have a microhardness of 3.40 – 4.20 kN/mm². For the cathodic codeposition of metals, the tungsten anode was replaced by a more inert cobalt anode. The experiments were carried out at cathodic current densities of 0.075 – 0.120 A/cm² in the temperature range from 1123 to 1173 K. The WO₃ concentration was maintained at 0.1 – 1.5 mol. %, and that of CoO was changed from 0.01 to 1.0 mol. %. The molar ratio of the tungsten to cobalt ions was varied from 250 to 1. The experimental results are given in **Table 3**. An increase in the CoO concentration, a rise in the temperature, and a decrease in the cathodic current density increase the cobalt content in the deposit. Continuous layers of the CoW and Co₃W intermetallics are sequentially deposited on the cathode at 1123 – 1173 K from the melts containing 0.1 – 1.0 mol. % CoO. The structures of the intermetallics are fine grained or layered. Their microhardnesses exceed those of the individual components of the alloys, being 8.40 and 5.00 kN/mm², respectively.

Table 3. Effect of electrolysis conditions on composition and structure of tungsten–cobalt alloys deposited from Na₂WO₄–(0.01–1.0)mol.%CoO–(0.1–1.5)mol.%WO₃ melt.

[CoO], mol. %	[WO ₃], mol. %	<i>T</i> , K	<i>i</i> _c , A/cm ²	Phase composition	<i>H</i> , kN/mm ²	Structure
0.01	1.5	1123	0.12	W	3.72	columnar
0.1	1.0	1123	0.10	W, CoW	4.11	columnar
0.1	0.3	1173	0.12	CoW	8.23	layered
0.5	0.3	1173	0.08	CoW, Co ₃ W	6.556	layered
0.7	0.2	1173	0.07	Co ₃ W	5.09	layered
1.0	0.1	1173	0.05	Co	1.56	columnar

Continuous cobalt deposits 0.5 μm thick with a microhardness of 1.5 – 1.8 kN/mm² form at current densities as high as 75 mA/cm² from the melts without WO₃. They transform into dendrites with the further growth of the cobalt coatings at current densities higher than 0.05 A/cm². The depth profiles of the tungsten and cobalt concentrations in the coating and nickel substrate indicate interdiffusion of the elements of the coating and substrate (**Figure 7**).

The addition of molybdenum(VI) oxide to the cobalt-containing tungstate melt of MoO₃ induces the dimolybdate ion reduction wave corresponding to reaction (2). The difference in the potentials of cobalt and molybdenum deposition is 0.06 – 0.110 V at 1173 K (cobalt is more inert than molybdenum). These dependences of electrodeposition of tungsten–cobalt alloys are

also characteristic of the deposition of molybdenum–cobalt alloys. Depending on the ratio of the MoO_3 and CoO concentrations and the cathodic current density, continuous deposits of Mo, CoMo , Co_3Mo , and Co can be prepared from a Na_2WO_4 – MoO_3 –NiO melt

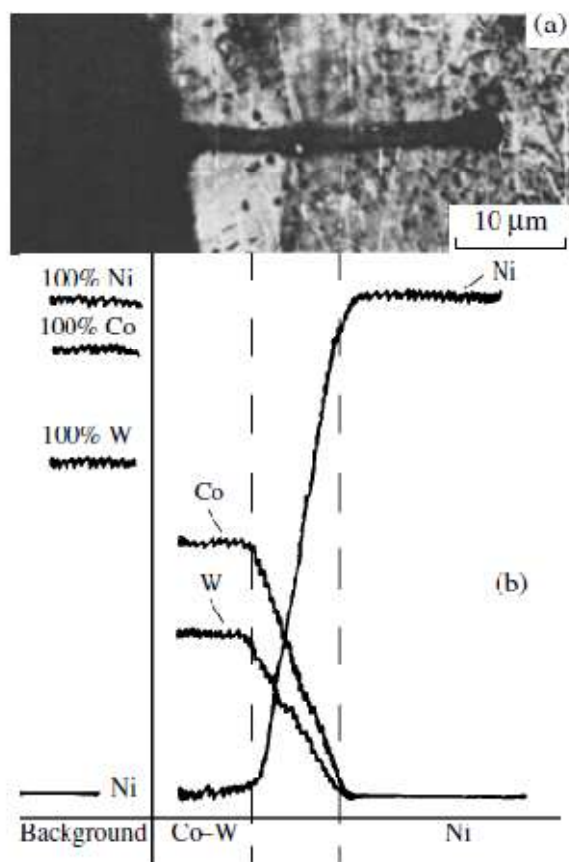


Figure 7. (a) Trace of electron probe on polished section of sample and (b) depth profiles tungsten, cobalt, and nickel concentrations in coating and nickel substrate. $[\text{CoO}] = 0.7$ mol. %, $[\text{WO}_3] = 0.2$ mol. %, $T = 1173$ K, $i_c = 0.07$ A/cm², and $t = 1.5$ h.

The dependences of electrodeposition of the cobalt–tungsten (molybdenum) alloys and intermetallic compounds are retained when cobalt tungstate or molybdate is used as a cobalt source during synthesis

4. Conclusions

1. Molybdenum (tungsten)–nickel (cobalt) alloys and intermetallides can be deposited as continuous layers on a cathode from oxide melts.
2. The composition and structure of the deposits can be controlled by varying the concentration of the corresponding components in the melt, the temperature, and the cathodic current density.
3. An increase in the nickel (cobalt) content in an alloy with an increase in its concentration in the melt, a decrease in the cathodic current density, or an increase in the electrolysis temperature are most likely due to an increase in the fraction of the total current consumed to deposit nickel (cobalt) and to a decrease in the diffusion retardation for the ions of the more electrochemically negative component of the alloy.

References

1. V. I. Shapoval, V. V. Soloviev, V. V. Malyshev. Electrochemically active species and multielectron processes in ionic melts. *Russ. Chem. Rev.*, 2001, 70, 2, 161-176.
2. V. V. Malyshev, H. B. Kushkhov, V. I. Shapoval. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI–B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochem.*, 2002, 32, 5, 573-579.
3. I. A. Novoselova, V. V. Malyshev, V. I. Shapoval, D. T. Supatashvili, Kh. B. Kushkhov, High-temperature electrochemical synthesis of binary and ternary intermetallic high-melting molybdenum and tungsten compounds with cobalt, nickel, and carbon. *Russ. J. Appl. Chem.*, 1997, 70, 8, 1218-1224.
4. Eds. P. Kissinger, W. R. Heineman. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 1996, CRC Press.
5. C. H. Hamman. *Electrochemistry*, 1998, Wiley–VCH.
6. S. Glastone. *An Introduction to Electrochemistry*, 2006, Kindle Book.
7. J. F. Shackelford, M. K. Muralidhara. *Introduction to Materials Science for Engineers*, 2005, Pearson Int. Ed.
8. G. J. Janz. *Molten Salts Handbook*, 2013, Elsevier.
9. V. V. Malyshev, V. V. Soloviev, L. A. Chernenko, V. N. Rozhko. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts. *Mater. Sci. & Eng. Technol.*, 2015, 45, 11, 67-72.
10. K. Nitta, M. Majima, S. Inazawa, T. Nohira, R. Hagiwara. Electrodeposition of Tungsten from Li_2WO_4 – Na_2WO_4 – K_2WO_4 based melts. *Electrochem.*, 2009, 77, 8, 621-623.
11. W. D. Callister, D. G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering*, 5, 2011, John Wiley & Sons.
12. D. A. Porter, K. E. Easterling, M. Sherif. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2009, CRC Press.

HIGHLY PHOTSENSITIVE AND RADIANT ENERGY-SAVING MOLECULAR SWITCHES

L. V. Devadze, J. P. Maisuradze, G. Sh. Petriashvili,
Ts. I. Zurabishvili, N. O. Sepashvili, Sh. A. Akhobadze

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

Accepted December 1, 2018

Abstract

The work is based on an increase of effective photosensitivity of some spiropyran (spirochromens) in a liquid-crystal matrix, which was discovered and studied by authors previously. The merocyanine molecules formed as a result of photoinduction with the ultraviolet (UV) light are structured as nano-particles, the micelles. The originated micelles deplete the base solution off merocyanine molecules and spiropyran molecules start to transform into the merocyanine molecules to restore the thermodynamic equilibrium. The merocyanine molecules formed photochemically are added by the molecules formed to restore thermodynamic equilibrium. The coloration of the system continues at the expense of the internal energy without consuming the radiant energy. By doping the composition in the polymer by using the innovative method developed by us, we obtained highly photosensitive and energy-saving polymer films with the ability of photo-regulation of their optical properties. Such an economy of the electrical power is quite significant when recording and reading large information massifs. Therefore, we consider it purposeful to use such polymer films as a photosensitive system in modern computers recording and processing the data, molecular machines, etc.

Introduction

The work is based on an increase of effective photosensitivity of some spiropyran (spirochromens) in a liquid-crystal matrix, which was discovered and studied by us [1].

The principal structural detail of the equipment used in molecular electronics and photonics is an electronic switch, or bistable compound, which can exist in two, thermodynamically stable isomeric forms. A transfer from one isomeric form into another under the external impact is followed by a reversible change of its physical properties, which is used to record and read the coded information. In terms of informatics, these structures are associated with the concepts of logical zero (0) and logical one (1), while the regroupings between the bistable structures are associated with the information shifts.

Some important advantages of the bistable photochromic molecular systems to other types of switches are: ecological purity of the energy, i.e. the light, needed to initiate switching, swift response (at a femtosecond level), availability of modern optical equipment (lasers, radiation detectors), etc. The photochromic molecular switches can be used as the basis to make: three-dimensional data storage and processing systems, regulated filters of optical density,

logical units of the molecular machines, different kinds of sensors (e.g. chemosensors used to detect heavy metal ions), containers delivering the drugs in a living body, etc. [2].

Results and discussion

A photochromic molecule is made up of two units: a photoantenna, which absorbs the light quantum, and a functional unit, which responds to the changes induced by the absorption in the photoantenna. In such systems, the light plays the role of a trigger mechanism. The spiropyrans among the photochromes are distinguished for preparation easiness and wide structural variations that allows obtaining the compounds with desirable thermodynamic, kinetic, spectral and photochemical properties. A photo-initiated isomerization of spiropyrans is given in **Figure 1**.

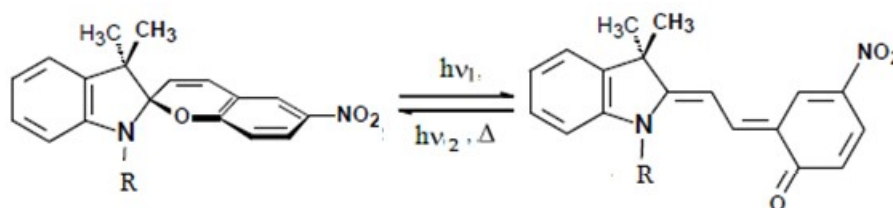


Figure 1. R = C_nH_{2n+1}, n = 1 compound I, n = 14 compound II.

A photoinduced regrouping of spiropyran cyclic structure in coplanar merocyanine is followed by the changes of such physical properties of the compound, as dipole moment, polarization capability, absorption and irradiation spectra, etc. The macroscopic properties of the compound change as well.

A photoinduced isomerization of spiropyrans is characterized by a high quantum yield of direct and inverse reactions and record-high coefficients of two-photon absorption for both isomers. This fact made it possible to create the first prototype of three-dimensional molecular memory, with the volume of information recorded in it by using the ultraviolet light reaching 10¹⁴ bit/cm³ [3].

The surface activity of photoinduced merocyanine of some spiropyrans is important. A spiropyran molecule, which contains a long alkyl radical at a nitrogen atom, in terms of the UV light photoinduction, is transformed into the amphiphilic, merocyanine molecule: with zwitterion (lyophilic) and non-polar (lyophobic) fragments. Surfactant molecules in a polar solvent with the balance between the lyophilic and lyophobic fragments of a molecule (length of alkyl radical ≥ C₈H₁₇ and ≤ C₁₈H₃₇), at a certain temperature and in terms of critical concentration of micelle formation, self-organize into nanoparticles, micelles [4]. The physical-chemical properties of nanoparticles differ from the properties of both, the individual molecules and the mass body. As a result of the study of nanostructures united as stable supra-molecular structures under the influence of intramolecular forces, it is possible to create and develop the desirable nanomaterials with properties better than those of the natural materials [5].

Let us consider a system, which represents a nemato-chiral liquid-crystal composition doped with a spiropyran with a long alkyl radical (R = C₁₄H₂₉) at the nitrogen atom and photoinduced reaction taking place in it. The initial single-phase equilibrium, the solution is slightly colored. Immediately after switching the UV light, the solution is colored and the originated merocyanine molecules, under the influence of the lyophobic forces, self-structure into the micelles. At this moment, their Gibbs potential is minimal. A nanophase is formed in the solution. At a macro-level, the solution remains single-phase and homogenous, but it is

double-phase and heterogeneous at a nano-level. At a given temperature, before the irradiation, the solution consists of a matrix, spiropyran and small number of merocyanine molecules, which are in thermodynamic equilibrium with the spiropyran. In terms of the thermodynamic equilibrium, $K_T < K_{PH}$, where K_T is a constant of a thermodynamic equilibrium and K_{PH} is a constant of a photochemical equilibrium. During the exposition with UV light, the thermodynamic equilibrium of the composition is violated, the system approaches the photochemical equilibrium and the solution gets colored. The formation and increased concentration of the merocyanine molecules in the irradiation process is followed by their structuring as micelles. The critical concentration of micelle formation, due to its inversely proportional relationship with the alkyl radical length, is low for the compounds with a long alkyl radical and micelle formation starts as soon as the trigger is switched. The pseudophase formed at the nano-level in the base solution, the micelles, deplete the base solution of merocyanine molecules and spiropyran molecules start to transform into the merocyanine molecules to restore the thermodynamic equilibrium. The merocyanine molecules formed photochemically are added by the merocyanine molecules formed to restore the thermodynamic equilibrium, i.e. the process is realized at the expense of the internal energy and the system coloration continues without consuming the radial energy. During the photo-reaction described above, at the moment the trigger is switched off, before the relaxation process starts, the photochemical equilibrium in the system is established, while thermodynamic equilibrium is violated. The recording of the coded information must be occurred during thermodynamic equilibrium, since this is a photochemical process. To save the recorded information, it is necessary to control the duration of the relaxation processes by means of solvent polarity, temperature, etc.

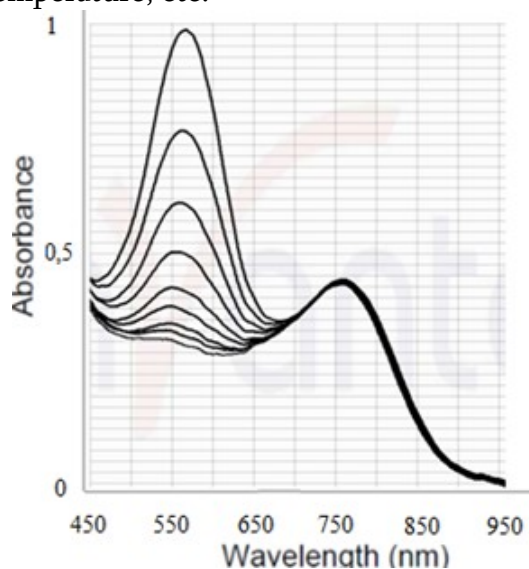


Figure 2. Process of dark decoloration of photoinduced by UV light of polymeric films. Shortwave band corresponds to merocyanine and longwave band corresponds to Bragg selective reflection.

For practical use, it is comfortable to place the spiropyrans in the solid media, e.g. their integration with a polymer matrix and preparation of photosensitive systems to record, store and read out the information or creation of three-dimensional optical devices. Obviously, the polymer matrix must have satisfactory physical-mechanical properties: high transparency,

compatibility with the spirocyan and free volume for the isomerization of an integrated molecule. The experiment has demonstrated that immediate placement of the molecule in the polymer leads to the constrained free movement. The reaction of discoloration taking place in the dark is no more of the first order and the possibility of nanostructuring, the micelle formation, is limited. By means of the study, we concluded that the degree of structuring is particularly high in a self-organized liquid-crystal media. Therefore, it is better to place the spirocyan molecule in the polymer not immediately, but by means of a liquid crystal. Taking it into account, we realized the microcapsulating of the liquid-crystal composition doped with spirocyan in polymethylmethacrylate (PMMA) by using the innovation technology designed by us [6]. At using this method of microcapsulating, all properties of the composition in the capsule are preserved and the degree of freedom of a molecule is high; the process of nanostructuring is not constrained, the course of the relaxation processes, for example, the spontaneous reaction of discoloration, is of the first order (**Figure 2**), etc.

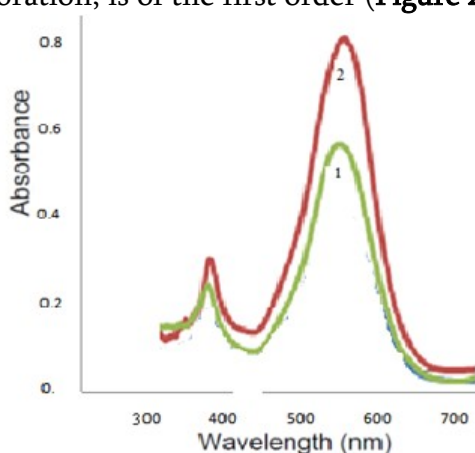


Figure 3. Absorption spectra of photoinduced spirocyan doped nemato-chiral liquid-crystal compositions integrated with polymer by microcapsulating. 1 – R = CH₃ (compound I) and 2 – R = C₁₄H₂₉ (compound II).

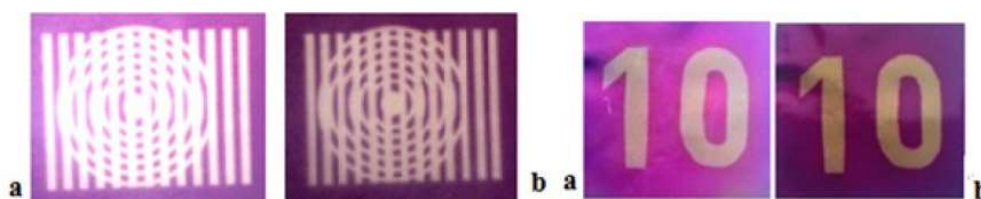


Figure 4. a – doped with compound I and b – doped with compound II.

The experiment has demonstrated that between two equimole compositions, one of which is doped with a short-radical spirocyan and another is doped with a long-radical analogue, when the spirocyan is transformed into merocyanine, in terms of the same exposition, the height of the absorption band of the latter composition exceeds that of the former (**Figure 3**), i.e. in order to obtain the same quality of the recorded information, less radiant energy is consumed in the latter case. This result was clearly seen when recording the image on the polymer films (**Figure 4**).

The economy of the electrical power at studying the laboratory samples is insignificant, but it is quite significant during recording and reading out large information massives.

Nemato-chiral liquid-crystal compositions doped with dinitro-substituted spirocyan in position 6 – 8 (compound III) turned out to be interesting.

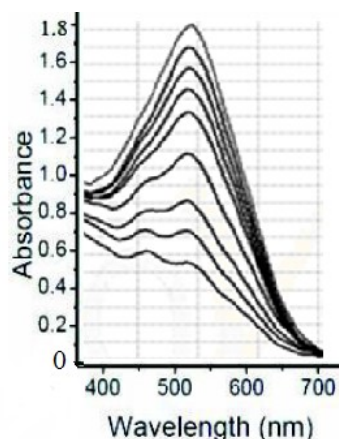


Figure 5. Dark coloration of discolored solution of compound III in liquid-crystal matrix. Between the curves, $\tau \approx 1.5$ min.

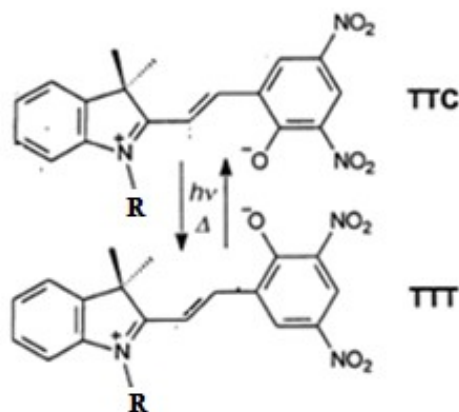


Figure 6. R = C₁₄H₂₉, compound III.

In case of two electro-acceptor NO₂ groups, in the molecule of compound III, C–O bond is disrupted right in the initial state. Therefore, the solution in the dark is colored, i.e. the thermodynamic equilibrium is shifted to merocyanine, $K_T > K_{PH}$. Negative (inverse) photochromy, typical to these compounds, is used to create two-direction optical switches, data storage and processing systems, as well as in the fields of biology, military (for a soldier's uniform camouflage), etc. [7 – 9]. Micelle formation of compound III in liquid-crystal matrix, starts as soon as the solution is prepared, without a trigger. It is evidenced by the anomalously high solubility of the compound (with a 20 % weight proportion). For a short-radical analogue, this value is one order less [8]. We studied the kinetics of the spontaneous reaction of the solution discolored with visible light in nemato-chiral liquid-crystal matrix, at a room temperature (**Figure 5**). The absorption band of spectrum consists of two peaks, as the coloration reaction starts. The shortwave peak, trans-trans-cis-isomer (TTC) purportedly, is higher than the relevant absorption band of longwave trans-trans-trans-isomer (TTT) (**Figure 6**). After some time, the two peaks reach the same height and then, the longwave peak starts increasing and the shortwave peak starts lowering and merging with the longwave peak, evidencing that at restoring the thermodynamic equilibrium in the solution a short-term life TTC isomer is transformed into stable TTT. Nanostructuring of the system increased the life duration of TTC isomer to some minutes (**Figure 5**). In the non-micelled solutions of compound III, with a short radical at a nitrogen atom, due to the short life of TTC ($\tau \approx 95$ ps), observation of this process is possible only by using a super-velocity equipment, so called flash photolysis [11].

Experimental

We observed the process of saving the radiant energy in the nemato-chiral liquid-crystal compositions doped with short- and long-radical spiropyran, microcapsulated in polymer films. Spiropyran 6-nitro-2H-chromen-2-spiro-2'-*N*-alkyl-3',3'-dimethylindoline and all its derivatives examined in the work are synthesized by us [10, 12]. We used certified liquid crystals by "Merck" firm to make liquid-crystal compositions.

For practical use, as it was mentioned above, it became necessary to place the composition in the solid polymer media by microcapsulating method and prepare photosensitive films on their basis [13]. For the light generation of the image, we irradiated the photochromic polymer film with mercury lamp HG 100 AS and 340 – 420 nm wide-band filter. The image was deleted by using the same light source, by using a 540 – 630 nm wide-band filter. We studied the absorption and reflection spectra by means of the fiber-optical spectrometer Avaspec-2048, Avantes, linked to the computer.

Conclusion

The equipment used in molecular electronics and photonics can be switched and operated by using the radiant energy: the information is recorded by using the ultraviolet (UV) light and is read with the visible light or fluorescence; however, electrical power is consumed in any case. The work proposes highly photosensitive and stable molecular switches created by microcapsulating in the polymer of nemato-chiral liquid-crystal compositions doped with long-radical spiropyran. They help to economize the electrical power needed for the photoinduction occurring during the photochromic transformations.

References

1. K. Japaridze, L. Devadze, J. Maisuradze, G. Petriashvili, Ts. Zurabishvili, I. Mzhavanadze, N. Sepashvili. Bull. Georgian Natl. Acad. Sci., 2013, 7, 57.
2. R. Klajn. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 148.
3. D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Science, 1989, 24, 842.
4. J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1976, 72, 1525.
5. R. Klajn, J. Fraser Stoddart, B. A. Grzybowski. Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 2203.
6. K. Japaridze, Ts. Zurabishvili, G. Petriashvili. Georgian Patent P 5232, 2011.
7. V. A. Barachevsky. Rev. J. Chem., 2017, 7, 3, 334.
8. V. A. Barachevsky, T. M. Valova. Optics & Spectroscopy, 2017, 123, 404.
9. W. Tian, J. Tian. Dyes Pigm., 2014, 105.
10. K. G. Japaridze, L. V. Devadze, J. P. Maisuradze, N. O. Sepashvili, G. Sh. Petriashvili. In: Abs. 7th All-Russ. Conf. "Molecular Modeling", 2011, Moscow, 30.
11. J. Buback, M. Kullmann, F. Langhojer, P. Nuernberger, R. Schmidt, F. Wurthner. J. Am. Chem. Soc., 2010, 11, 132.
12. K. G. Japaridze, J. P. Maisuradze, G. G. Gachechiladze, E. S. Gomelauri. Chem. Heterocyclic Comp., 1971, 6, 775.
13. G. Petriashvili, M. Penelope de Santo, L. Devadze, Ts. Zurabishvili, N. Sepashvili, R. Gary, R. Barberi. Macromol. Rapid Commun., 2016, 37, 500.

THIN-FILM SOI TRANSISTOR AS BASE OF GENERATION
OF SMART NANOSENSORS OF EXTERNAL
INFLUENCES WITH IMPROVED PROPERTIES

A. V. Leonov¹, V. N. Mordkovich¹, M. I. Pavlyuk²

¹Institute of Microelectronics Technology & High Purity Materials
Russian Academy of Sciences

Moscow, Russia

alex25.08@mail.ru

mord36@mail.ru

²JSC ICC Milandr

Moscow, Russia

mikhail@milandr.ru m

Accepted December 18, 2018

Abstract

It was demonstrated that magnetosensitive SOI (silicon-on-insulator) thin film transistors (TFT) with built in channel, double gates MOSOM (metal-oxide-Si-oxide-metal) control system, and opposite ohmic contacts to lateral channel sides (so called field effect Hall sensor – FEHS) provide the creation of smart magnetic nanoelectronic sensors with radically improved characteristics in comparison with conventional Si Hall elements. In particular FEHS improved magnetosensitivity operating temperature, radiation immunity, and power consumption. Such advantages are due of FEHS construction and SOI-technology for its manufacture. It was also demonstrated that SOI MOSOM TFT with built-in channel may be the attractive sensitive elements for sensors of other external influences such as temperature, radiation, atmospheric gases composition, etc.

Introduction

It is a well-known fact that microelectronics is one of the industries that is developing at an extremely fast rate. However, less known is that within the micro-and-nanoelectronic elemental and component base, the leading position in terms of development growth belongs to sensors and microsystems (most microsystem designs include a sensor unit that provides interaction with the environment). It is quite understandable, since the mass introduction of sensors into electronic devices is experiencing the constantly growing demand from the digital economy as well as informational technologies, and in fact, defines the current stage of the scientific and technological revolution [1]. Herewith, the development of new sensors implies both a significant improvement in their electrical and reliability characteristics and an increase in the economic characteristics of production. The latter requirement implies the necessity to use the processes and equipment of silicon microelectronics in the mass production of sensors to

the maximum extent. The purpose of this article is to show that, in most cases, both of these tasks can be done if thin-film silicon transistors with a built-in channel and two-gate field control system of a metal–dielectric–semiconductor–dielectric–metal (MDSDM) type are used as sensing elements for external influence transducer.

The article summarizes the results of the authors' studies, mainly related to magnetically sensitive transistors of the type mentioned above. The choice of magnetic field sensors as the main object of the research caused by their widespread use in various fields of general civil and special applications. As a proof, we can refer to their production volume, which according to the forecast will be about 5.9 billion pieces per year by 2020 [2]. Along with it, more than two-thirds of such sensors range will consist of the Hall elements [3], i.e. sensors whose sensing element is a passive ohmic resistor [4]. The thin-film magnetotransistor is a Hall-magnetically sensitive element, controlled by an electric field, the so-called field effect Hall sensor – FEHS.

The use of SOI structures as a source material for the formation of thin-film silicon MDSDM transistors, in which one of the field control systems uses a substrate and a hidden dielectric layer of the SOI structure. The design of FEHS is shown in **Figure 1**.

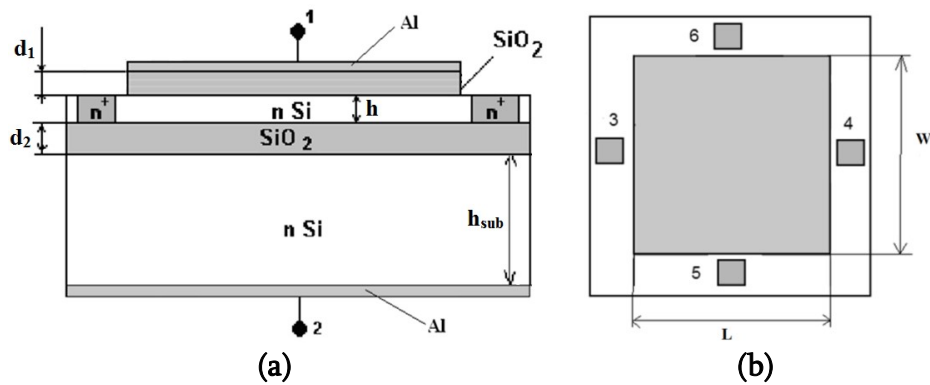


Figure 1. Scheme of FEHS. (a) cross section, 1 and 2 – gates, 3 and 4 – current contacts, 5 and 6 – Hall contacts, $h = 0.2 \mu\text{m}$ (Si channel thickness, d_1 and $d_2 = 0.35 \mu\text{m}$ (SiO_2 layers thickness), $h_{sub} = 400 \mu\text{m}$ (Si substrate thickness) and (b) top view.

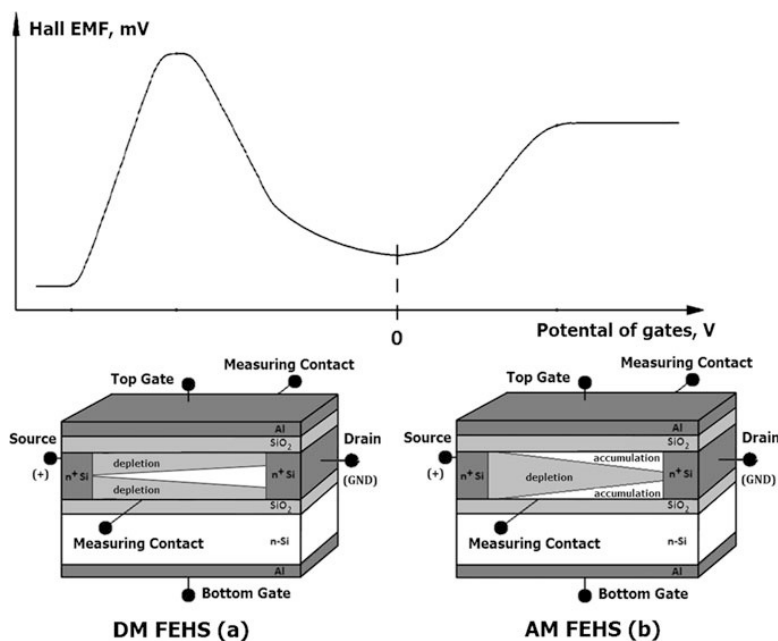


Figure 2. Typical magnetic-transfer characteristics of the FEHS and explanation of design and operation modes: FEHS in depletion mode (a) and FEHS in accumulation mode (b).

The typical magnetic transferring characteristic of FEHS, which can function both in a normally open and normally closed magnetotransistor, is well shown in **Figure 2** [5, 6]. The results presented below are obtained in the mode of a transistor with an electrons enriched channel near the SiO₂–Si boundaries, since in this particular mode the characteristics of the FEHS most fully surpass characteristics of traditional silicon Hall elements (EH). It is significant, that the superiority of FEHS over conventional silicon Hall element caused by both the SOI technology itself, and the specifics of the SOI design of a thin-film magnetically sensitive MDSDM transistor with a build-in channel.

Advantages of FEHS due to SOI technology

FEHS, designed on a basis of the SOI structure, naturally has the benefits that are genetically integrated in SOI transistors. These include, in particular, an increase in the operating temperature approximately up to 200 °C and a significant improvement of radiation resistance toward pulsed ionizing radiation [7]. In a magnetically sensitive SOI transistor, operating in the electron accumulation mode near the SiO₂–Si interfaces, these benefits are manifested at a significantly greater extent.

It is shown experimentally (**Figure 3a**) that the maximum operating temperature of the FEHS exceeds 320 °C, and this value is limited only by the design of a device' package [8]. At the time, a theoretical analysis shows that this is not the limit for FEHS, which, in the enhancement-mode, can operate at the temperature of about 500 °C. Thus, silicon FEHS in this regard becomes competitive towards Hall elements based on A₃B₅ semiconductor compounds, the use of which still considered as the only possibility to create high-temperature semiconductor Hall elements. Also, notice that economically the production of magnetically sensitive elements based on A₃B₅ semiconductor compounds concedes to silicon ones.

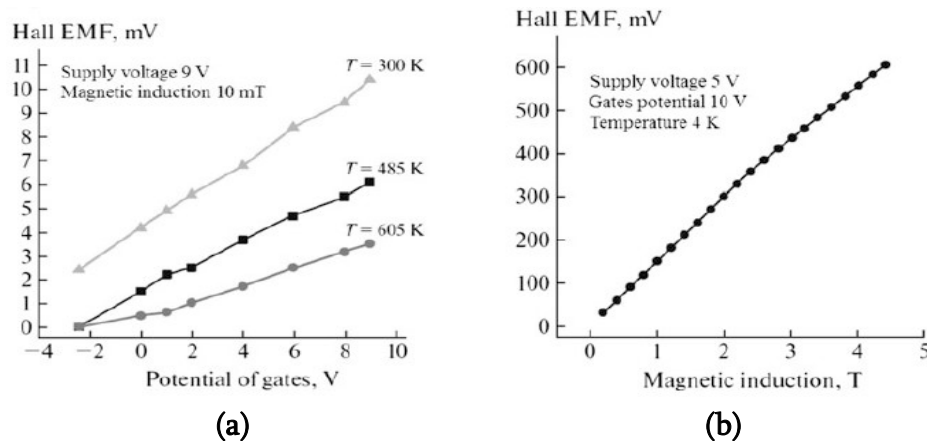


Figure 3. Experimental results of Hall EMF measurements at elevated temperature (a) and liquid helium temperature (b).

The undeniable advantage of FEHS is the ability to operate at helium temperatures, which traditional Hall semiconductors do not possess, regardless of the type of semiconductor used (Si, Ge, diamond, A₃B₅ compounds, etc.) (**Figure 3b**). At helium temperatures, the atoms of dopants are in a neutral charge state, and there are no current carriers in the Hall element. FEHS is free from this restriction, since, being a field magnetotransistor by nature is capable of receiving electrons from a power source in such situation.

At least, the magnetosensitivity of FEHS is much higher than that of traditional Si EH. It is well known, that the magnetic response of an EH is proportional to the result of multiplication of the magnetic field on the channel current. The latter is determined by the concentration of electrons and their mobility. In the traditional Hall element, silicon is usually lightly doped in order to maintain high mobility (in the case of silicon, this can be achieved if the concentration of donors in the channel does not exceed about $7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [9]. This requirement is met in the channel of our FEHS (the concentration of donors is about $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). In the FEHS electron-enhanced layers near the both SiO₂-Si interfaces, the electron concentration increases to $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, depending on the magnitude of the positive potentials of the MDSDM gates. Naturally, at such concentrations, the electron mobility may decrease 2 – 2.5 times. However, the increase in the channel current due to a significant increase in the concentration of electrons in the accumulated layers is many times greater than the decrease in their mobility, which determines the increase in the threshold sensitivity of FEHS compared with Si Hall elements.

FEHS reacts fundamentally different to corpuscular radiation than the Si Hall element does. Thus, when a silicon resistor Si EH is irradiated with neutrons and protons, the change in conductivity is associated primarily with the compensation of donors by radiation defects, while changes in mobility are a second-order effect [10]. In the contrast, in FEHS, the prevailing effect, in such a situation, is a change in mobility, while the effect of radiation defects, formation in the crystal lattice of silicon with impurity concentration equals to Si EH, appears at significantly larger (about 2 times of magnitude) particle doses [11]. The main reason for this is an increased contribution of electric and elastic force fields in a thin FEHS nano-scale by thickness channel into the distribution of primary radiation defects of silicon (vacancies and interstitial atoms) and the resulting change in the kinetics of the formation of stable radiation defects of the Si crystal lattice as a result of irradiation. As a result, the concentration of charged radiation defects in the neutron-irradiated FEHS channel is approximately 2 times lower than in the samples of monocrystalline bulk silicon with equal initial electron concentrations and equal irradiation doses [12].

It is well known that in Si MOS transistors, the main mechanism of radiation degradation of characteristics under the effect of ionizing irradiation is due to the accumulation of radiation-induced charge in the gate dielectric SiO₂ and the generation of surface states in Si near the SiO₂-Si interfaces [13]. FEHS contains two gate dielectrics and two SiO₂-Si interfaces. Obviously, the radiation changes in the properties of the dielectric layers and the corresponding FEHS interfaces should have a much stronger effect on the current of the FEHS channel as compared to traditional Si MOP transistors. However, as we shall see below, the design of the FEHS allows the implementation of certain circuit solutions that radically suppress the influence of radiation on the FEHS characteristics. The stability of the FEHS to the radiation pulse also caused by the presence of a hidden dielectric barrier in the SOI structure, which does not allow non-equilibrium electrons and holes, arising in the substrate of the SOI structure during irradiation, to get into the FEHS channel and to affect significantly on the measurements of Hall voltage. In the first approximation, the concentration of non-equilibrium current carriers in a thin channel is about the same time less than in the substrate (i.e., in our case, not less than $1.5 \cdot 10^3$ times). Moreover, the relaxation time of such carriers is about microseconds, which does not affect the Hall voltage measurements in the frequency range typical for the use of Hall elements, not exceeding 100 – 200 kHz [14].

As it already has been noted before, the concentration of electrons in enhanced layers near the SiO₂-Si interfaces is much higher than in silicon Hall elements. Therefore, the power consumption of FEHS is significantly (5 - 10 times) lower than that of silicon Hall elements.

Advantages of FEHS due to MDSDM control system

The two-gate field FEHS system allows modulating the channel current with the help of the potential variations of the MDSDM gates and by doing this, modulating the Hall voltage. In this case, synchronous detection of a modulated magnetically induced signal can drastically drop the noise level (**Figure 4**) and increase the FEHS threshold sensitivity by more than an order of magnitude [15]. More to that, it was also shown in that FEHS can be used as a mixer if the change of potentials frequencies at the gates of the MDSMD system differs from each other, using the heterodyne mode. If the alternating magnetic field affects the FEHS, then, by connecting a variable frequency generator to the MDSDM system's gates and using heterodyne mode, one can not only measure the induction of alternating magnetic fields, but also determine their frequency spectrum.

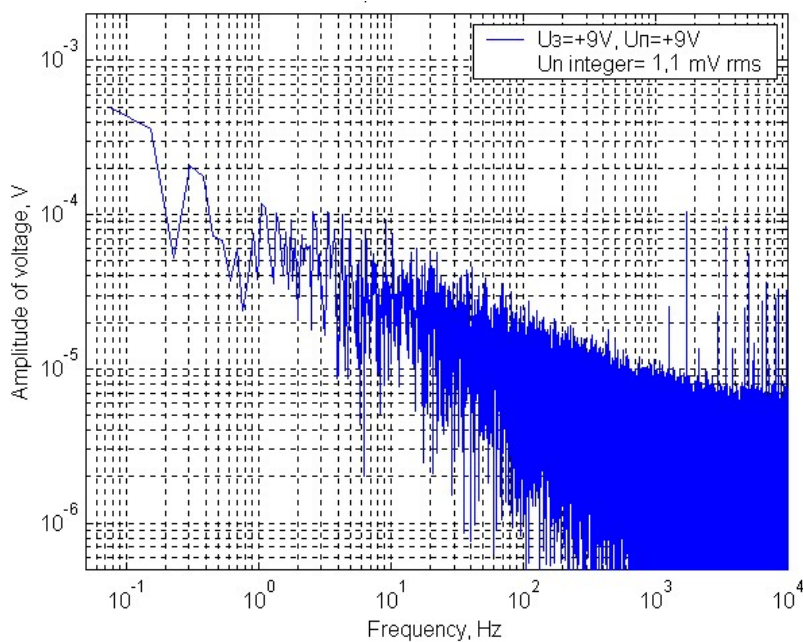


Figure 4. SOI FEHS noise spectral frequency characteristic.

The two-gate FEHS system allows one to organize the feedbacks between the Hall signal and field gates or / and the power supply. Due to these feedbacks, FEHS acquires the properties of self-compensation of the operating current, i.e. maintaining the stability of magnetic field measurements when measuring temperature and in other cases, causing a change in the channel current (for example, when exposed to radiation or uncontrolled power changes) [16]. This auto-compensation of the operating current, illustrated in **Figure 5**, allows one to consider FEHS as an intelligent sensor.

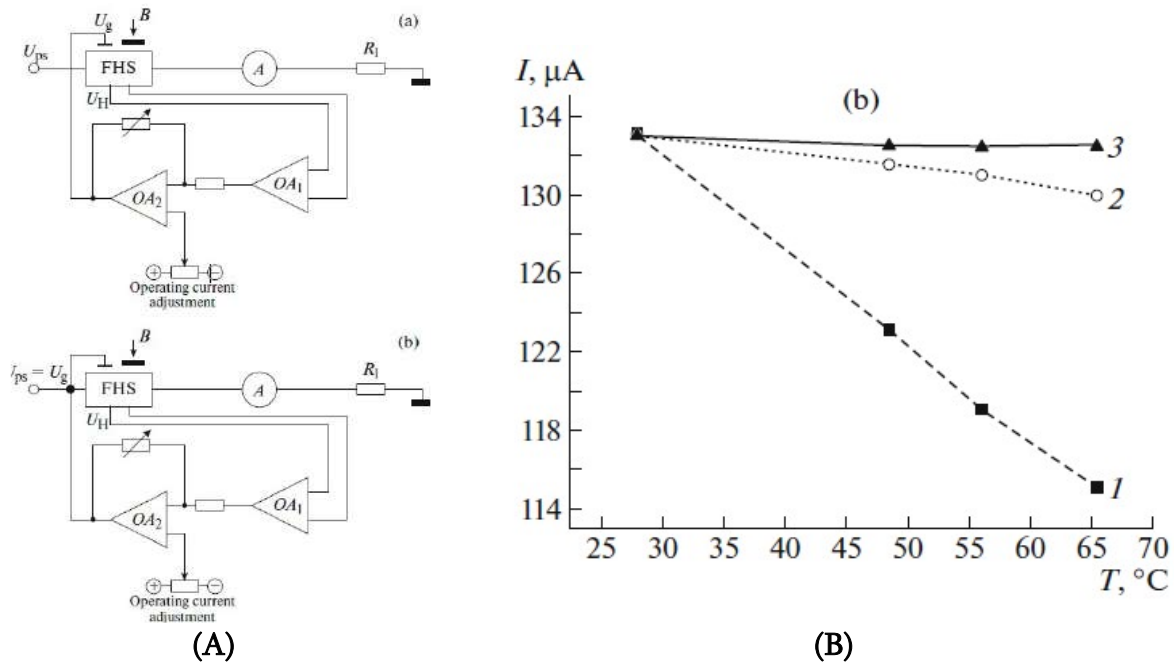


Figure 5. (A) – microsystem for auto current stabilization based on FEHS by: (a) gate; (b) gate and power supply; (OA_1) Hall voltage amplifier; (OA_2) adjuster of operating stabilized current. (B) permanent magnet with induction of 10 mT; (A) micro- and milliammeter; (R_l) load resistance; (U_{ps} and U_g) power-supply and gate voltages, accordingly; and (U_H) Hall voltage. (B) – temperature dependencies of FEHS operating current in various current stabilization circuits: (1) without a current stabilizer; (2 and 3) with current stabilizer both by power supply and gate, respectively.

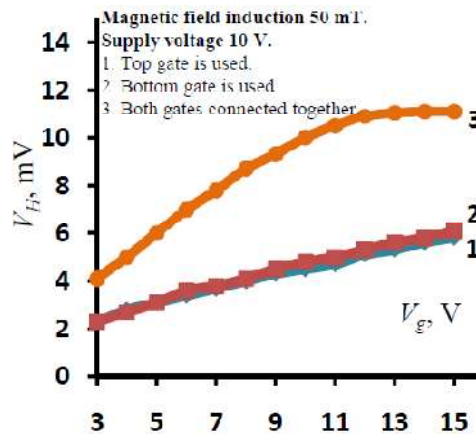


Figure 6. Charge coupling effect.

In turn, the classification of FEHS as a nano-electronic element is due to the effect of charge coupling between the gates of the MDSDM system. This effect appears in channels with nano-scale thickness and the mutual influence of the gatespotentials. It causes a change in the charge of the gate dielectrics and, as a result, the redistribution of electron concentration across the channel, a change in the width of the accumulation area, a reduction in electron scattering on surface states of SiO_2 -Si interfaces, and an increase in electron mobility [17]. As a result, the FEHS Hall signal, with simultaneous supply to the gates of the similar by sign and magnitude potentials, increases (**Figure 6**). Modeling shows that as the thickness of the nano-scale FEHS channel decreases, the Hall signal increases in accordance with the superlinear law.

Possibility of SOI thin-film transistors usage in sensors of other external influences

The results of our studies showed that the use of a thin-film MDSM Hall-type transistor with a built-in channel allows one to improve considerably the characteristics of a magnetically sensitive element compared to traditional Hall elements, which use a passive semiconductor resistor to convert the impact into a useful signal. Naturally, the question arises whether it is possible to use SOI transistors to improve the characteristics of sensors of other physical influences that can affect the current channel? Our studies have shown that such sensitive elements are quite realistic and worthwhile to use for the development of the temperature and radiation sensors, as well as for the determination of the hydrogen concentration and gases of the methane group. Thus, the FEHS design can be directly used for determination of the temperature by measuring the voltage drop between the drain-source channel and any of the Hall contacts. The advantages of this FTS (field temperature sensor) compared to traditional silicon one are increased sensitivity and a significant expansion of the temperature measurements range. At the same time, temperature measurement can be combined with measurements of the magnetic field and radiation within the design of sensors with frequency output [18].

Conclusion

The presented results show that the use of SOI thin-film MDSM transistors with a built-in channel as magnetically sensitive elements ensures the development of magnetic field sensors with substantially improved characteristics compared to traditional silicon Hall elements. At the same time, the improvement of the main characteristics (sensitivity, radiation resistance, operating temperature range, energy consumption) is due to both the capabilities of the SOI technology, and the design features of the FEHS, which allows one to use circuit solutions, which are non-traditional for conventional Hall sensors. Moreover, according to its characteristics, FEHS is quite capable of competing with EH, based on A_3B_5 semiconductors, when solving problems of high-temperature electronics. SOI thin film MDSM transistors can be used as sensitive elements not only in magnetic sensors, but also in sensors of other external influences (for example, temperature, atmospheric composition, radiation).

References

1. I. H. Huijsing. Smart Sensor System: Why? Where? Now? In: Smart Sensor System (Ed. G. Meiyer), 2012, Willey & Sons Ltd.
2. Magnetic Field Sensor Market worth 2,9 billion USD.
<http://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/magnetic-field-sensors.asp>
3. Magnetic Sensors Market Analysis by Technology (February 2016).
<http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/magnetic-sensors-market>
4. R. S. Popovic. Hall effect devices, 2003, CRC Press.
5. М. И. Павлюк. Микроэлектронные датчики с расширенным функционалом на основе тонкоплёночного КНИ МДПДМ-транзистора со встроенным каналом. Электроника НТБ, 2017, 5, 70.

6. M. I. Kakoulin, A. V. Leonov, A. A. Malykh, V. N. Mordkovich, A. B. Odnolko, M. I. Pavlyuk. The development of constructive-technological decisions on creation of a family of microelectronic elements on the “silicon on insulator” (SOI) structures to provide the ability to create sensors of external influences of a various functional purpose. In: Proc. Sci.-Prac. Conf. “R&D – 2016”, 2018, Springer Open, 31.
7. J. P. Colinge. Silicon-on-Insulator Technology: Materials to VLSI, 2004. Springer Science & Business Media.
8. A. V. Leonov, A. A. Malykh, V. N. Mordkovich, M. I. Pavlyuk. Field controlled Si Hall element with extended operation temperature range from liquid helium temperature up to 650 K. Procedia Eng., 2015, 120, 1197.
9. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов, 1, 1984, Мир.
10. В. Л. Винецкий, Г. А. Холодарь. Радиационная физика полупроводников, 1979, Наукова думка.
11. К. Д. Щербачев, В. Т. Бублик, В. Н. Мордкович, Д. М. Пажин. Особенности образования радиационных дефектов в слое кремния структур «кремний на изоляторе». ФТП, 2011, 45, 754.
12. Д. М. Пажин. Влияние облучения на свойства КНИ структур и полевых элементов со встроенным каналом на их основе (Дисс. канд. физ.-мат. наук), 2013, ИПТМ РАН.
13. В. С. Першенков, В. Д. Попов, Г. М. Шальнов. Поверхностные радиационные эффекты в элементах интегральных микросхем, 1998, Энергоатомиздат.
14. Д. В. Громов, В. Н. Мордкович, Д. М. Пажин, П. К. Скоробогатов. Релаксационные эффекты в полевых датчиках Холла при воздействии импульса ионизирующего облучения. Электронная техника (Сер. 2: Полупроводниковые приборы), 2011., 1, 19.
15. М. Л. Бараночников, А. В. Леонов, А. А. Малых, В. Н. Мордкович, В. Н. Мурашев, Д. М. Пажин. Датчики внешних воздействий с частотным выходом на основе полевого МДПДМ-транзистора со встроенным каналом. Нано- и микросистемная техника., 2013, 10 (159), 8.
16. A. V. Leonov, M. I. Pavlyuk. A stabilizer of micro- and small currents based on a field hall-effect sensor with autocompensation of the temperature effect. Instr. & Exp. Tech., 2016, 59, 721.
17. A. V. Leonov, A. A. Malykh, V. N. Mordkovich, M. I. Pavlyuk. multichannel and multifunctional frequency-output sensors of physical effects based on a universal field transistor-type sensing element with a silicon-on-insulator structure. Instr. & Exp. Tech., 2018, 61, 299.
18. М. Л. Бараночников, А. В. Леонов, А. А. Малых, В. Н. Мордкович, В. Н. Мурашев, Д. М. Пажин. Датчики внешних воздействий с частотным выходом на основе полевого МДПДМ-транзистора со встроенным каналом. Нано- и микросистемная техника, 2013, 10 (159), 8.

МОНОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ GaN НА ПОВЕРХНОСТИ
(001) GaAs: ПОЛУЧЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

В. Л. Берковиц¹, В. П. Улин¹, Г. Н. Илуридзе², Т. А. Минашвили²,
К. Д. Давитадзе², А. В. Гигинейшвили², З. У. Джабуа²

¹ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
Санкт-Петербург, Россия
Vladimir.Berkovits@mail.ioffe.ru

² Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия
tamazminashvili@gmail.com

Принята 29 декабря 2018 года

Аннотация

С помощью спектроскопии анизотропного отражения исследовались монослойные пленки нитрида галлия, создаваемые на поверхности (001) кристаллов GaAs путем химической нитридации в гидразин-сульфидных растворах. Установлено, что в спектрах анизотропного отражения нитридированных образцов GaAs присутствуют только сигналы анизотропии объема в области переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в GaAs, а слой атомов азота на поверхности является оптически изотропным. Показано также, что в результате нитридации изгиб зон у поверхности кристаллов GaAs n-типа уменьшается на ~ 25 %.

Монослойные кристаллические пленки нитрида галлия, когерентно связанные с решеткой подложки GaAs, представляют большой научный и практический интерес. Вследствие высокой прочности связи Ga-N, такие пленки должны обладать достаточной химической стабильностью, чтобы предотвратить окисление поверхности GaAs и разрушение ее кристаллической структуры. Кроме того, поскольку электронные состояния, обусловленные находящимися на поверхности кристалла атомами азота, лежат вне запрещенной зоны GaAs, нитридация должна кардинальным образом улучшать электронные и оптические характеристики поверхностей GaAs – снижать скорость поверхностной рекомбинации и уменьшать поверхностные токи утечки в приборных структурах. Наконец, минимальная толщина и туннельная прозрачность пленок обеспечивают их совместимость с технологиями создания полупроводниковых МП и МДП-структур.

Следует особо отметить, что перечисленными свойствами могут обладать только нитридные пленки монослойной толщины. При больших толщинах, вследствие разницы постоянных решеток GaN и GaAs, на гетерогранице возникают множественные кристаллические дефекты, приводящие к утрате сплошности нитридного покрытия. Существующие в настоящее время методики нитридации, использующие плазменно-активированный азот или продукты высокотемпературного крекинга азотосодержащих соединений (NH_3 , N_2H_4 и др.), обеспечивают формирование лишь относительно толстых, дефектных или аморфизированных пленок. К тому же, в таких процессах в подложку GaAs вносятся дополнительные дефекты на глубину десяти и более атомных слоев [1].

Нами было показано, что сплошной мономолекулярный слой нитрида галлия, когерентно связанный с невозмущенной поверхностью (001) GaAs, можно создать за счет хемосорбции молекул гидразина (N_2H_4) из водного раствора, содержащего небольшие (~ 0.01 М) добавки сульфидов [2].

При взаимодействии со щелочным раствором ($pH \sim 13$) с поверхности GaAs удаляется слой естественного окисла, а затем и атомы мышьяка в результате их взаимодействия с анионами SH^- и образования растворимых производных тиомышьяковистой кислоты. Формирование нитридной пленки происходит в результате диссоциативной адсорбции молекул гидразина на атомах галлия с образованием мостиковых связей Ga–N–Ga [2].

Данные рентгеновской электронной фотоэмиссии подтверждают появление сплошного нитридного слоя. Так, в спектре Ga 3d оболочки наблюдается интенсивная компонента, обусловленная связью Ga–N, тогда как спектр As 3d состоит из одиночной линии, характерной для объема GaAs, а связанный с кристаллом кислород отсутствует [2]. Нитридизованные кристаллы GaAs демонстрируют сильное увеличение интенсивности межзонной люминесценции, такой эффект сохраняется в течение длительного (несколько месяцев) времени хранения кристалла на воздухе [3].

В настоящей работе мы исследовали поверхности GaAs (001), нитридизованные в гидразин–сульфидных растворах, методами спектроскопии анизотропного отражения.

Для поверхности (001) кубических кристаллов методика спектроскопии анизотропного отражения (АО) в условиях нормального падения света регистрирует спектральную зависимость сигнала анизотропии [4]

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_{[1\bar{1}0]} - R_{[110]}}{R_{[1\bar{1}0]} + R_{[110]}} \quad (1)$$

где $R_{[1\bar{1}0]}$ и $R_{[110]}$ – коэффициенты отражения для света, линейно поляризованного вдоль лежащих на плоскости (001) осей $[1\bar{1}0]$ и $[110]$. Спектроскопия АО широко применяется для исследования атомарно-чистых поверхностей (001) полупроводниковых кристаллов A^3B^5 [5]. В этом случае отличный от нуля сигнал анизотропии $\Delta R/R$ возникает из-за понижения симметрии в плоскости поверхности, вызываемого реконструкцией. В работе [6] показано, что ненулевой сигнал анизотропии появляется также вследствие анизотропной поляризуемости валентных связей атомов на поверхности (интерфейсе), даже в случае, если эти атомы образуют квадратную решетку. Экспериментальная установка для регистрации спектров АО подробно описана в [4].

Идея наших экспериментов заключается в следующем. Как предполагается в работе [7], атомная структура нитридизованной поверхности (001) имеет вид, представленный на **Рисунке 1**. В этой структуре атомы азота на поверхности располагаются в местах, в которых в решетке кристалла находятся атомы мышьяка и, таким образом, образуют квадратную решетку.

Известно также, что электроотрицательность атомов водорода близка по величине к электроотрицательности атомов галлия. Тогда можно ожидать, что для конфигурации орбиталей атомов азота, показанной на **Рисунке 1**, максимумы электронной плотности на связях N–Ga и N–H будут равноудалены от атома азота. Можно предполагать, поэтому, что в случае нитридизованной поверхности поляризуемость атомного комплекса, связанного с атомом азота, должна быть изотропна.

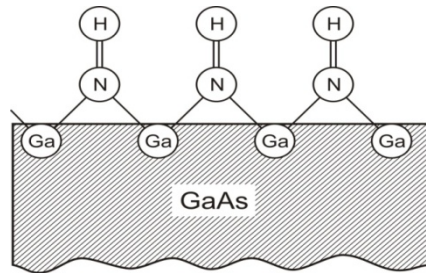


Рисунок 1. Атомная структура поверхности (001) – вид сбоку. Поверхность терминирована атомами азота, имеющими sp^3 гибридизацию орбиталей.

Уместно сравнить структуру нитридированной поверхности со структурой окисленной поверхности (001) GaAs, спектр АО которой исследован экспериментально и теоретически [6]. Как следует из [6], поляризуемость атомных орбиталей слоя мышьяка на интерфейсе GaAs/окисел является анизотропной, что приводит к появлению характерных особенностей в спектрах анизотропного отражения. Очевидно, что такой сигнал должен отсутствовать в спектрах анизотропного отражения нитридированной поверхности (001) GaAs.

Кроме того, химическая природа интерфейсов GaAs/окисел и GaAs/N различна, что может вызвать изменение электронных характеристик поверхности, в частности, изменение величины изгиба зон у поверхности кристалла. Изменение изгиба зон также можно обнаружить с помощью спектроскопии анизотропного отражения, регистрируя характерные сигналы анизотропии, связанные с приповерхностным электрическим полем в области объемного заряда. Величина такого поля достигает максимума на поверхности и определяется по формуле:

$$E_{\max} = (2 q V_d N / \epsilon_s)^{1/2}. \quad (2)$$

В формуле (2): q – заряд электрона, V_d – потенциал поверхности (разница между энергией минимума зоны проводимости на поверхности и в объеме), N – концентрация примеси, ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Ранее было показано, что сигналы анизотропного отражения, вызываемые приповерхностным полем наблюдаются в области объемных межзонных переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$. Амплитуда таких сигналов пропорциональна полю E_{\max} [8].

В работе исследовались сильно легированные образцы n-GaAs. Эти образцы подвергались химической нитридизации в сильно щелочном растворе гидразин-гидрата N_2H_4 (92 %) с малой добавкой (0.01 M) сульфида натрия. Время процесса составляло 60 мин при комнатной температуре раствора. После нитридизации для удаления с нитридированной поверхности физисорбированного слоя, состоящего из продуктов реакции, образец промывался в растворе КОН. Измеренные спектры анизотропного отражения представлены на **Рисунке 1**. Спектр окисленной поверхности (Кривая 1) содержит два широких максимума в области 2.2 и 4.3 эВ соответственно. Ранее было показано, что эти максимумы связаны с анизотропией поляризуемости связей атомов слоя мышьяка на интерфейсе кристалл/окисел [6]. Также в области около 3 эВ наблюдается особенность, имеющая вид осцилляции, которая связана с анизотропией, вызываемой приповерхностным электрическим полем слоя объемного заряда. После нитридизации и промывки в КОН широкие особенности в области 2.2 и 4.3 эВ исчезают – см. Кривую 2,

что согласуется с тем, что на нитридизованной поверхности более нет слоя избыточного мышьяка, а поляризуемость связей атомов азота изотропна. Спектр 2 по существу содержит только особенности в области объемных переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$, т.е. представляет собой анизотропию, вызываемую в приповерхностной области кристалла электрическим полем. После нитридации амплитуда соответствующего сигнала анизотропии несколько уменьшился, что указывает на уменьшение величины приповерхностного электрического поля. Поскольку нитризация не меняет концентрацию носителей заряда в объеме полупроводника, можно предполагать, что она приводит к некоторому уменьшению приповерхностного изгиба зон (см. формулу (2)).

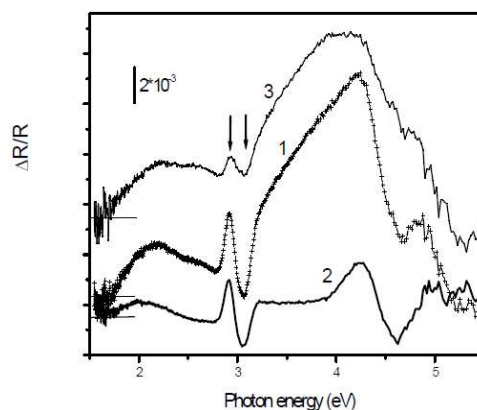


Рисунок 2. Спектры анизотропного отражения, измеренные от нитридизованной поверхности GaAs – (1); после промывки поверхности в KOH. Кривая (3) – разность спектров (1) – (2). Вертикальными стрелками показаны положения переходов E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в GaAs.

Таким образом, проделанные оптические эксперименты в целом согласуются с моделью нитридизованной поверхности (001) GaAs. Они показывают, что в отличие от окисленной поверхности (001) GaAs, нитридизованная поверхность является оптически изотропной. Кроме того, нитризация поверхности приводит к уменьшению поверхностного изгиба зон примерно на 20 – 25 %.

Ссылки

1. H. Okumura, K. Ohta, G. Feuillet, K. Balakrishan, S. Chichibu, H. Hamagushi, P. Hacke, S. Yoshida. J. Cryst. Growth, 1997, 178, 113.
2. V. L. Berkovits, V. P. Ulin, M. Losurdo, P. Capezzuto, G. Bruno. Appl. Phys. Lett., 2002, 80, 3739.
3. V. L. Berkovits, D. Paget, A. N. Karpenko, V. P. Ulin, O.E. Tereshchenko. Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 022103.
4. V. L. Berkovits, V. N. Bessolov, T. N. L'vova, V. I. Safarov, R. V. Khasieva, B. V. Tsarenkov. J. Appl. Phys., 1991, 70, 3707.
5. P. Weightman, D. S. Martin, R. J. Cole, T. Farrel. Rep. Prog. Phys., 2005, 68, 1251.
6. V. L. Berkovits, V. A. Kosobukin, A. B. Gordeeva. J. Appl. Phys., 2015, 118, 245305.
7. В. Л. Берковиц, А. Б. Гордеева, Т. В. Львова, В. П. Улин. ФТП, 2012, 46, 1463.
8. В. Л. Берковиц, В. Н. Бессолов, Т. В. Львова, Е. Б. Новиков, В. Л. Сафаров, Р. В. Хасиева, Б. В. Царенков. ФТТ, 1991, 25, 1406.

პოლიტეტრაფტორეთილენის ფუძეზე ტრიბოლოგიური დანიშნულების ახალი კომპოზიციური მასალების მიღება და მათი თვისებების კვლევა

ე. ქუთელია, დ. გვენცაძე, ლ. რურუა

სტრუქტურული კვლევების რესპუბლიკური ცენტრი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
lamara.rurua@gmail.com

მიღებულია 2018 წლის 12 ივლისს

ანოტაცია

სამუშაოს მიზანი იყო ბუნებრივი მინერალის – ქალკოპირიტის (CuFeS_2) მიკრონაწილაკებით შევსებული პოლიტეტრაფტორეთილენის (პტფე) ფუძეზე ახალი კომპოზიციური მასალების მიღება და მათი ტრიბოტექნიკური თვისებების კვლევა. კომპოზიტის შემვსებად გამოიყენებოდა ქალკოპირიტის წვრილდისპერსიული ფხვნილი ნაწილაკების ზომებით რამდენიმე ერთეულიდან რამდენიმე ათეულ მიკრონამდე. პტფე-ის ფუძეზე დამზადდა პოლიმერული კომპოზიციური მასალები 2.5, 5 და 10 მას. % ქალკოპირიტის კონცენტრატის ფხვნილით შევსებით. ამ კომპოზიციური მასალებისათვის ხახუნის სხვადასხვა სიჩქარეებზე მიღებული ცვეთის ინტენსივობის შედარებით საუკეთესო ტრიბოტექნიკური მასალის – სუპერფლუვისის – მახასიათებლებთან კეთდება დასკვნა, რომ მათი ტრიბოლოგიური თვისებების შემდგომი გაუმჯობესების შემთხვევაში მივიღებთ გაცილებით იაფ და ეფექტურ ტრიბოტექნიკურ მასალას.

პოლიმერების ფუძეზე ახალი ანტიფრიქციული კომპოზიციური მასალების შექმნა დღემდე აქტუალურ ამოცანად ითვლება. ამ თვალსაზრისით პტფე ანუ პოლიტეტრაფტორეთილენი, კომერციული სახელწოდებით „ტეფლონი“, არის უნივერსალური მასალა, რომელსაც აქვს მრავალმხრივი გამოყენება, მაგრამ ამასთანავე აქვს ტრიბოტექნიკური თვისებების გაუმჯობესების უდიდესი პოტენციალი მისი მოდიფიცირების გზით. საქმე ისაა, რომ პტფე ცნობილია, როგორც შედარებით მყარი პლასტიკური მასალა ყველაზე დაბალი ხახუნის კოეფიციენტით (0.05 – 0.13) ცნობილ პოლიმერებს შორის (და არა მარტო პოლიმერებს, არამედ ზოგადად ტრიბოტექნიკური დანიშნულების მასალებს შორისაც). ამასთანავე მნიშვნელოვანია, რომ ყველა სხვა ცნობილ პოლიმერულ მასალასთან შედარებით პტფე-ს ახასიათებს უნიკალური თავისებურება გამობატული ჭრის მიმართ მოცულობითი წინააღმდეგობის (τ , მეგაპა) ზედაპირულ წინააღმდეგობასთან (S , მეგაპა) ფარდობის ძალზე მაღალი მნიშვნელობით, რომელიც ტოლია 5-ის, მაშინ როდესაც აღნიშნული თანაფარდობა სხვა ცნობილი პოლიმერებისათვის არ აღემატება 1.5-ს და უმეტესობისათვის 1-ზე ნაკლებია [1].

მიუხედავად ხახუნის კოეფიციენტის უაღრესად მცირე მნიშვნელობისა 300 °C-მდე ტემპერატურათა დიაპაზონში (დაწყებული კრიოგენული ტემპერატურებიდან), ტეფლონს გააჩნია ოთხი ძირითადი ნაკლოვანება, რომელიც მნიშვნელოვნად ზღუდავს

მის პირდაპირ გამოყენებას ტრიბოტექნიკური დანიშნულების ანტიფრიქციული ნამზადების შესაქმნელად. ესენია: არასაკმარისი მექანიკური სიმტკიცე, ცუდი (შეიძლება ითქვას ძალიან ცუდი) სითბოგამტარობა, სითბური გაფართოების კოეფიციენტის მაღალი მნიშვნელობა და ხახუნის კოეფიციენტის ზრდა 0.3-მდე მაღალ სიჩქარეებზე სრიალით ხახუნისას. შესაბამისად, აღნიშნული ნაკლოვანებები ერთობლიობაში განაპირობებენ სუფთა ტეფლონისაგან დამზადებული საკისრების, დინამიკური შემამჭიდროვებლების და სხვა ტრიბოტექნიკური დანიშნულების დეტალების ინტენსიურ ცვეთას, დენადობას და საბოლოო ჯამში – ექსპლუატაციის ხანგრძლივობის შემცირებას.

დღეისათვის არსებულმა გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ აღნიშნული თვისებების მართვა შესაძლებელია ე.წ. მოდიფიკატორების – შემვსებების შერჩევითა და შეყვანით პტფე-ის მატრიცაში. მოსინჯულ იქნა შემვსებად ჟანგეულების, კარბიდების, ნიტრიდების, ბორიდების, კერამიკული მასალების, ნახშირბადისა და სხვა ნივთიერებების მიკრო- და ნანოფხვნილები სხვადასხვა მორფოლოგიის, ზომებისა და კომპოზიციური შედგენილობის ნაწილაკების სახით.

მიუხედავად ბოლო წლებში ამ მიმართულებით მიღწეული გარკვეული წარმატებებისა, პტფე-ის ფუძეზე მიღებული ანტიფრიქციული და ფრიქციული მიკრო/ნანოკომპოზიტების ცვეთამედეგობის პარამეტრები ჯეროვნად ვერ აკმაყოფილებენ ტრიბოტექნიკის თანამედროვე, გაზრდილ მოთხოვნებს.

პოლიმერებს შორის, რომლებიც გამოიყენება ხახუნის კვანძების დეტალების დასამზადებლად, ფიზიკურ-მექანიკური და ტრიბოლოგიური თვისებების საუკეთესო კომპლექსის მქონედ მიჩნეულია კომპოზიტები ტეფლონის ფუძეზე და ისინი გამოიყენება ყველაზე საპასუხისმგებლო ტექნიკური სისტემების ხახუნის კვანძებში. პტფე-ის ფუძეზე მიღებული კომპოზიტი მასალების მნიშვნელოვანი თვისებაა მათი ტემპერატურათა დიდ დიაპაზონში (კრიოგენულის ჩათვლით) მუშაობის უნარი, ხახუნის კოეფიციენტის დაბალი და სტაბილური (~ 0.15-ის მახლობლობაში) მაჩვენებლის შენარჩუნებით მდორე სრიალის პირობებში, რაც მნიშვნელოვანია ტექნიკის (კვანძების) ექსტრემალურ პირობებში გამოყენებისას.

თუმცა დღემდე პრობლემად რჩება აღნიშნული ტრიბოტექნიკური დანიშნულების მასალების ცვეთამედეგობის შემდგომი გაზრდა. კერძოდ, წარმოების მიერ დღემდე გამოშვებული ცნობილი საუკეთესო ანტიფრიქციული მასალა – სუპერფლუვისი, რომელიც წარმოადგენს ნახშირბადის ბოჭკოთი არმირებულ (25 %-ით შევსებულ) პტფე-ს, მიუხედავად ხახუნის კოეფიციენტის დაბალი მნიშვნელობისა (ძალიან ახლო სუფთა ტეფლონის ხახუნის კოეფიციენტის მნიშვნელობასთან), მცირე და საშუალო სიჩქარეებზე ფოლადის ან თუჯის კონტრსხეულთან სრიალით ხახუნისას ხასიათდება საკმაოდ მაღალი ცვეთის ინტენსივობით, რომლის 1 – 2 რიგით შემცირება უკვე ტრიბონიკის დღევანდელი მოთხოვნილების ამოცანაა.

მეორე არანაკლებ მნიშვნელოვანი ტექნიკურ-ეკონომიკური ამოცანაა აღნიშნული ტიპის მასალის გაიაფება, რადგანაც სუპერფლუვისი ძალიან ძვირია მისი დამზადების ტექნოლოგიის სირთულის გამო.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, წინამდებარე გამოკვლევის მთავარ მიზანს წარმოადგენს საქართველოში წარმოებული ბუნებრივი მინერალის – ქალკოპირიტის კონცენტრატის ფხვნილის მიკრონაწილაკებით პტფე-ის მატრიცის შევსების მარტივი ფხვნილოვანი მეტალურგიის მეთოდის გამოყენებით ახალი, იაფი ანტიფრიქციული კომპოზიტის მიღება, რომლის ცვეთის ინტენსივობა სრიალით ხახუნის სიჩქარეთა

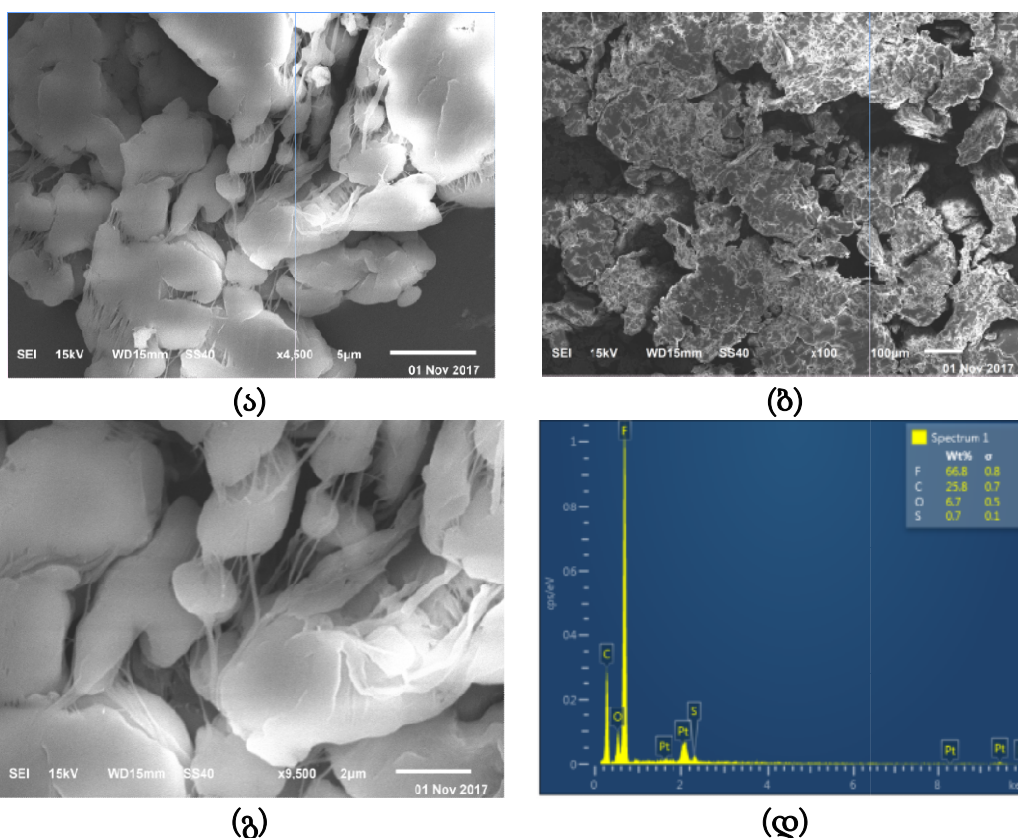
ფართო დიაპაზონში როგორც მცირე, ისე – დიდი დატვირთვების პირობებში ერთი რიგით მაინც ნაკლები იქნება სუპერფლუვისის შესაბამის მაჩვენებელთან შედარებით.

პტფე-ის ფუძეზე კომპოზიტის მისაღები კაზმისათვის გამოვიყენეთ კომერციული პტფე-ის ფხვნილი სიმკვრივით 2.2 გ/სმ³ და მარცვლის ზომებით 0.2 – 1 მკმ (სერტიფიკატის მონაცემებით), ხოლო შემდგომად – ადგილობრივი მინერალური ნედლეული – ქალკოპირიტის კონცენტრატი (ასევე კომერციული), რომლის ძირითად ფრაქციას ($\geq 85\%$) წარმოადგენდა CuFeS₂ მინერალი (ქალკოპირიტი) სიმკვრივით 4.1 – 4.3 გ/სმ³ და სისალით 3.5 – 4, მოსის სკალის მიხედვით. აღებული კონცენტრატის ქიმიური კომპოზიცია განსაზღვრული რენტგენოფაზური ანალიზით (სერტიფიკატის მონაცემები) მოყვანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. ქალკოპირიტის კონცენტრატის ქიმიური შედგენილობა, მას. %.

Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
23.2	28.4	32.8	7.3	4.5	0.5	0.7

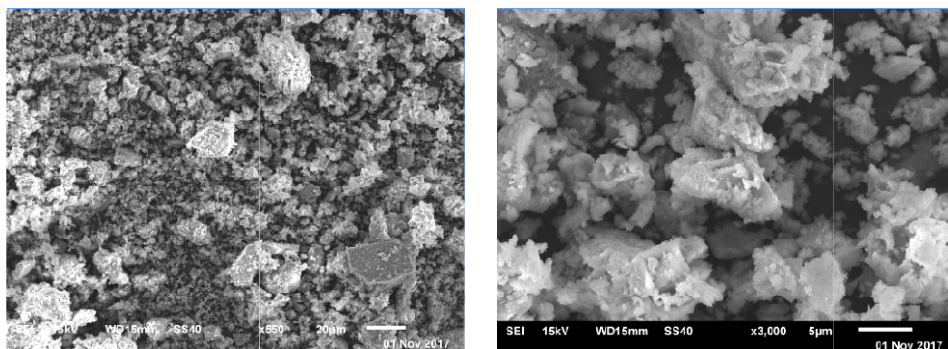
აღნიშნული ფხვნილების სხვადასხვა შედგენილობის კომპოზიტურ კაზმებს მათ მომზადებამდე შემთხვევითად აღებული სინჯების მეშვეობით ვუტარებდით გამოკვლევებს მარცვლების ზომების, მორფოლოგიისა და შედგენილობის თვალსაზრისით.



სურათი 1. პტფე-ის ფუძეზე კომპოზიტის მისაღებად გამოყენებული საწყისი ფხვნილის SEM-გამოსახულებები: (ა) მიკროსკოპის სასაგნე მაგიდაზე თავისუფლად დაყრილი პტფე-ის საწყისი ფხვნილი, (ბ) იგივე შედარებით დიდი გადიდებით და (გ) იგივეს ლანცეტის ბრტყელი პირით მსუბუქად დატკეპნილი ნაწილი; (დ) ფხვნილის ნაწილაკის EDX-სპექტრი.

ჩვენი დაკვირვებით, პტფე-ის გამოყენებული ფხვნილის მარცვლების ზომის დისპერსიის საზღვრები განსხვავებულია სერთიფიკატით მოცემული საზღვრებისაგან. კერძოდ, როგორც **სურათზე 1ა და ბ** წარმოდგენილი SEM-გამოსახულებები აჩვენებენ, სინამდვილეში თავისუფლად დაყრილ მდგომარეობაში პტფე-ის ფხვნილის მარცვლების ზომების დისპერსია ძვეს 0.5 – 5 მკმ დიაპაზონში და სერთიფიკატში მითითებული 0.2 მკმ ზომის ნაწილაკები პრაქტიკულად არ დაიმზირება, ანდა ისინი ცალკეული ძლიერი კოალესცენციის მდგომარეობაში მყოფი კოაგულანტების სახით არიან. ამასთანავე დაიმზირება პტფე-ის მარცვლების მოლეკულებად დაძენძვის შედეგად წარმოქმნილი გრძელი ნანო ძაფები მარცვლების შეერთების სახით. (იხ. **სურათები 1ა და ბ**). თავისუფლად დაყრილი პტფე-ის ფხვნილი ძალიან ადვილად იტკეპნება, განიცდის ძლიერ პლასტიკურ დეფორმაციას მარცვლების შეზრდითა და გაბრტყელებით რამდენიმე ათეულიდან ასეულებამდე მიკრონის ზომის აგრეგატებამდე. ამიტომ აუცილებელია კაზმის მომზადებისას შერევა მოხდეს ისეთ პირობებში, რომ ნარევი ფხვნილის (შერევის პროცესში და შემდგომ) პრესფორმაში მოთავსებამდე ნაწილაკებმა არ განიცადონ მადეფორმირებელი ზემოქმედება.

სურათებზე 2ა და ბ მოყვანილია ქალკოპირიტის კომერციული კონცენტრატის ფხვნილიდან შემთხვევითად აღებული სინჯის SEM-გამოსახულებები შედარებით მცირე და შედარებით დიდი გადიდებებით.



(ა)

(ბ)

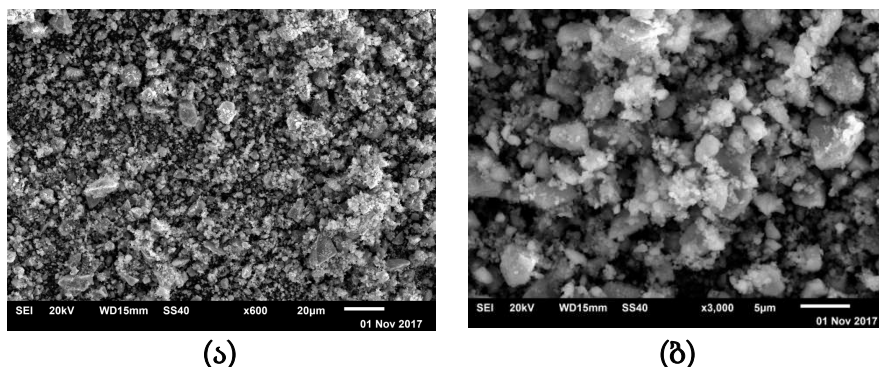
სურათი 2. კომერციული ქალკოპირიტის კონცენტრატის ფხვნილის SEM-გამოსახულებები:

(ა) მცირე და (ბ) იგივე დიდი გადიდებებით.

სურათიდან 2 ჩანს, რომ საწყისი კონცენტრატის ფხვნილი, გამოყენებული ჩვენს მიერ პტფე-ის შემვსებად, შედგება მყიფე მსხვრევის პროდუქტების მსგავსი ნაწილაკებისაგან, ზომების დისპერსიით ძირითადად განაწილებული სამ დიაპაზონში 1 – 5, 5 – 10 და 10 – 50 მკმ, შესაბამისად, 1 : 3 : 2 წილობრივი თანაფარდობით. ფხვნილის ელექტრონულ გამოსახულებაზე დაიმზირება ნაწილაკები განსხვავებული კონტრასტით, რაც მიუთითებს მათ განსხვავებულ ელემენტურ შედგენილობაზე (განსხვავებული ატომების მიერ ელექტრონების გაბნევისა და შთანთქმის სხვადასხვა უნარის გამო). ამასთან, რუხი კონტრასტის ნაწილაკები შეადგენენ ფხვნილის ძირითად ნაწილს, ხოლო თეთრი კონტრასტის ნაწილაკების რაოდენობა არ აღემატება 10 %-ს.

პტფე-ის ფუძეზე კომპოზიტის მისაღებად შემვსების სახით შერჩეულ იქნა ქალკოპირიტი, რომლის საწყისი კომერციული კონცენტრატი იფქვებოდა ვიბრაციულ წისქვილში 1 სთ-ის განმავლობაში. მიღებული კონცენტრატის ფხვნილის სინჯის სხვადასხვა გადიდების SEM-გამოსახულებები მოყვანილია **სურათებზე 3ა და ბ**. ჩანს, რომ დაფქვის შედეგად ფხვნილში იმატა წვრილი ფრაქციის წილმა. ამასთანავე, მსხვილ

ფრაქციაში მაქსიმალურად დიდი ნაწილაკების ზომები შემცირებულია. ნაწილაკების ზომების დისპერსია, ანალოგიურად საწყისი ფხვნილისა, ისევ სამ ძირითად დიაპაზონშია, ოღონდ, შეცვლილი საზღვრებით: 1 – 3, 5 – 10 და 10 – 40 მკმ. წვრილ და მსხვილ ფრაქციათა წილობრივი თანაფარდობაც, 3 : 2 : 1, განსხვავებულია.



სურათი 3. კომერციული ქალკოპირიტის კონცენტრატის ვიბროწისქვილში დამატებითი დაფქვით მიღებული ფხვნილის SEM-გამოსახულებები: (ა) მცირე და (ბ) იგივე დიდი გადიდებით.

მიუხედავად მრავალი მკვლევარის მცდელობისა პტფე-ის მოდიფიცირების კერამიკების, ჟანგეულების, ლითონების, ნახშირბადის ნანო- და მიკრონაწილაკების მეშვეობით, ვერ იქნა მიღებული ტრიბონიკის თანამედროვე მოთხოვნების შესაბამისი ცვეთამედეგობა პტფე-ის ფუძეზე შექმნილი ანტიფრიქციული მიკრო / ნანო კომპოზიტებისათვის. ამ მიზნის მისაღწევად ჩვენი სამუშაოს ძირითადი იდეა იყო ისეთი შემსგების შერჩევა, რომლის ფხვნილის ნაწილაკების ზომები, მორფოლოგია, თვისებები და ოპტიმალური რაოდენობა პტფე-ის მატრიცაში შეყვანისას უზრუნველყოფდა მიღებული კომპოზიტის ხახუნის კოეფიციენტის შენარჩუნებას პტფე-ის დონეზე და იმავდროულად მექანიკური თვისებების გაუმჯობესებას და, ტეფლონთან შედარებით, ცვეთის ინტენსივობის შემცირებას ორი რიგით და მეტად. აგრეთვე, მნიშვნელოვანია ახალი კომპოზიტის მიღება მარტივი ფხვნილოვანი ტექნოლოგიით, იაფი შემსგების გამოყენებით, არსებულ ანალოგიური დანიშნულების პტფე-ის ფუძეზე შექმნილ საუკეთესო კომერციულ კომპოზიტებთან შედარებით, იაფი საბოლოო პროდუქტის – ანტიფრიქციული მასალის მისაღებად.

ხახუნის გადაცემა პოლიმერულ კომპოზიტებს შორის ხშირად თავად ხახუნის პროცესში ხდება და გადატანილი ფირის ფენა წარმოიქმნება კონტრსხეულის შეპირაპირებულ მოხახუნე ზედაპირზე. ამას შეუძლია არა მხოლოდ გააუმჯობესოს კონტრსხეულის ზედაპირის მახასიათებლები, არამედ – შეამციროს ცვეთა და ხახუნი კომპოზიტებს შორის. აქედან გამომდინარე, გადატანილ ფირს განმსაზღვრელი გავლენა აქვს პოლიმერული კომპოზიტების ტრიბოლოგიურ თვისებებზე [2, 3].

გადატანილი ფირის ფორმირება დამოკიდებულია რამდენიმე ფაქტორზე, როგორცაა ხახუნის პირობები, კონტრსხეულის ზედაპირის ტოპოგრაფია, შემსგების ტიპი და შემადგენლობა და სხვა [4]. მრავალმა კვლევამ აჩვენა, რომ არაორგანული ფხვნილების დამატებას პოლიმერში შეუძლია ხელი შეუწყოს ხახუნისა და გადატანილი ფირის ფორმირებას.

პტფე-ის ფუძეზე დამზადდა პოლიმერული კომპოზიტური მასალები 2.5, 5 და 10 მას. % ქალკოპირიტის კონცენტრატის ფხვნილით შევსებით. წინასწარ ხდებოდა პტფე-ის ფხვნილის მექანიკური აქტივირება პროპელერიან შემრევში 2 – 3 წთ-ის

განმავლობაში. შემდეგ იმავე შემრევში ხდებოდა შემვსების შერევა 2 – 2.5 წთ-ის განმავლობაში და 1 სთ-იანი შრობა თერმოსტატში 120 °C-ზე. ნიმუშები მიიღებოდა ცივად დაწნეხვით 100 მეგაპა წნევით, მათი შემდგომი შეცხოვით ელექტროლუმენში 365 °C ტემპერატურაზე 2 სთ-ის დაყოვნებით და გაცივებით ოთახის ტემპერატურამდე. ნიმუშები ტრიბოლოგიური და მექანიკური გამოცდებისათვის დამზადდა მილისების და ძელაკების სახით სათანადო ზომებით: $\varnothing 28 \times \varnothing 20 \times 20$ და $\varnothing 10 \times 20$ მმ, შესაბამისად.

დადგინდა, რომ, ზოგადად, პოლიმერების და, კერძოდ, პტფე-ის მატრიცის აღნიშნული სხვადასხვა ტიპის შემვსებებით მოდიფიცირების დადებითი ეფექტი მათი ტრიბოლოგიური თვისებების გაუმჯობესებაზე გარკვეულწილად განპირობებულია პოლიმერში მოლეკულათაშორისი ბმების შესუსტებით (ძირითადად ნანონაწილაკების შეყვანისას) და მიღებული კომპოზიტური მასალის ოპტიმალური სტრუქტურის ფორმირებით, ხახუნის პროცესში ცვეთის ინჰიბიტორის როლის შესრულებით შემვსების მიკრო / ნანონაწილაკების მიერ ხახუნის საწინააღმდეგო კონტრსხეულის ზედაპირზე გადატანილი ფირის მუშაობის უნარის ამაღლებით.

SEM- და EDX-მეთოდების გამოყენებით გამოკვლეულ იქნა შეუვსებელი პტფე-ის გამოსაცდელი ნიმუშების ზედაპირის მორფოლოგია და გაცვეთილი ზედაპირების ელემენტური შედგენილობა, პტფე-ის ფუძეზე სამი ახალი კომპოზიტის ნიმუშების და შესაბამისი თუჯის კონტრსხეულების ტრიბოლოგიურ წყვილში მუშაობის გარკვეული პერიოდის შემდეგ.

ნიმუშებს დაუდგინდათ ტრიბოლოგიური თვისებები, კერძოდ, სიმკვრივე და 30 მეგაპა წნევით კუმშვისას განვითარებული დეფორმაცია. ვვარაუდობდით, რომ პტფე-ის მატრიცის ქალკოპირიტის ნაწილაკებით შევსება გამოიწვევდა სიმკვრივის ზრდას და განვითარებული დეფორმაციის შემცირებას, რაც სიმტკიცის ზრდის მაჩვენებელია.

მიღებული ექსპერიმენტული შედეგების შედარებამ აჩვენა, რომ გამოყენებული შემვსები აუმჯობესებს ტეფლონის სიმტკიცეს კუმშვაზე 3-ჯერ და მეტად, ხოლო ცვეთის ინტენსივობა ოპტიმალური შედგენილობის (5 მას. % შემვსები) კომპოზიტს ტეფლონთან შედარებით ორი რიგით და საუკეთესო კომერციულ ანტიფრიქციულ კომპოზიტ სუპერფლუვისთან შედარებით ერთი (და მეტი) რიგით ნაკლები აქვს.

დამოწმებანი

1. Д. Мур. Основы и применения трибоники, 2018, Москва, Мир, 122-125.
2. T. Xie, Zh. H. Zhou, Zh. X. Xu, J. W. Yu, M. H. Jiao. Characteristics of the transfer film and tribological properties of oxide / PTFE composites. Adv. Mater. Res, 2013, 631-632, 172-175.
3. S. R. Yu, H. X. Hu, Y. B. Zhang, Y. H. Liu. Effect of transfer film on tribological behavior of polyamide 66-based binary and ternary nanocomposites. Polymer Int., 2008, 57, 3, 454-462.
4. M. H. Cho. The role of transfer film and back transfer behavior on the tribological performance of polyoxymethylene in sliding. J. Mech. Sci. & Technol., 2009, 23, 8, 2291-2298.

FEATURES OF SYNTHESIS OF GOLD NANOPARTICLES USING REAGENTS OF GREEN CHEMISTRY

T. I. Pavliashvili¹, E. C. Gelagutashvili²,
A. A. Tutunjyan¹, G. I. Tsertsvadze³

¹ Institute of Micro- & Nanoelectronics
Tbilisi, Georgia
pavliashvilitamaz@yahoo.com

² I. Javakhishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia

³ Institute of Bacteriophagy, Microbiology & Virology
Tbilisi, Georgia

Accepted May 17, 2019

Abstract

Synthesis of gold nanoparticles from chloroauric acid using sodium citrate and tannin was studied. To prepare solutions, distilled water was used. The sodium citrate – tannin solution was prepared at room temperature, filtered and added with constant stirring to a 0.01 % solution of H₂AuCl₄. The optical absorption spectra of nanoparticles had an absorption maximum of 553 nm. The studies conducted with transmission electron microscopy showed that spheroidal and ellipsoid nanoparticles, as well as nano-triangles, were formed. The size of the formed gold nanoparticles turned out to be mainly in the range of 15 – 35 nm. Treatment of the solution in a microwave oven caused a decrease in the size of the nanoparticles and a shift in the optical absorption maximum towards the short waves (537 nm), apparently due to the further process of fragmentation of gold nanoparticles in the solution. Histograms were constructed for the distribution of gold nanoparticles in size before and after microwave exposure.

Introduction

Gold nanoparticles (GNPs) attract particular attention of researchers and are subject to intensive study due to their unique physicochemical properties. Gold nanoparticles have catalytic, ferromagnetic, adjustable optical properties. They are chemically stable, biocompatible. GNPs are widely used in biomedicine and are promising for the creation of instruments such as diagnostic tools, various sensors, fiber optics, etc.

At present, various physical and chemical methods are used to obtain gold nanoparticles. However, these methods often are expensive and time consuming, and the use of toxic reagents is associated with a danger to the environment, living organisms and operating personnel.

In recent years, an alternative approach to the synthesis of nanoparticles using green chemistry reagents has been developing rapidly. Obtaining nanoparticles using plant extracts

has several advantages over other methods. Low synthesis time, low cost, the ability to control technological parameters and environmental safety makes this method popular and very promising [1, 2].

Materials and methods

In the present work, the preparation of gold nanoparticles from chloroauric acid HAuCl_4 using sodium citrate and tannin is considered. Sodium citrate (sodium salt of citric acid) is non-toxic and is widely used in the food industry and medicine. Tannin is an amorphous phytochemical powder of plant origin with a slight peculiar odor, soluble in water. All used reagents were qualified as “chemically pure”. Distilled water was used to prepare solutions. A sodium citrate-tannin solution was prepared at room temperature (0.5 % tannin, 1 % sodium citrate) with constant stirring. The resulting solution was added to a 0.01% HAuCl_4 solution and the pH of this mixture was adjusted to 8.2 using sodium carbonate.

The solution acquired a ruby-red color, indicating the appearance of nanoparticles. Optical absorption spectra were recorded at room temperature on a UV spectrometer: SINTRA-10e spectrophotometer. The recorded surface plasmon resonance spectra had a maximum at 553 nm (Figure 1).

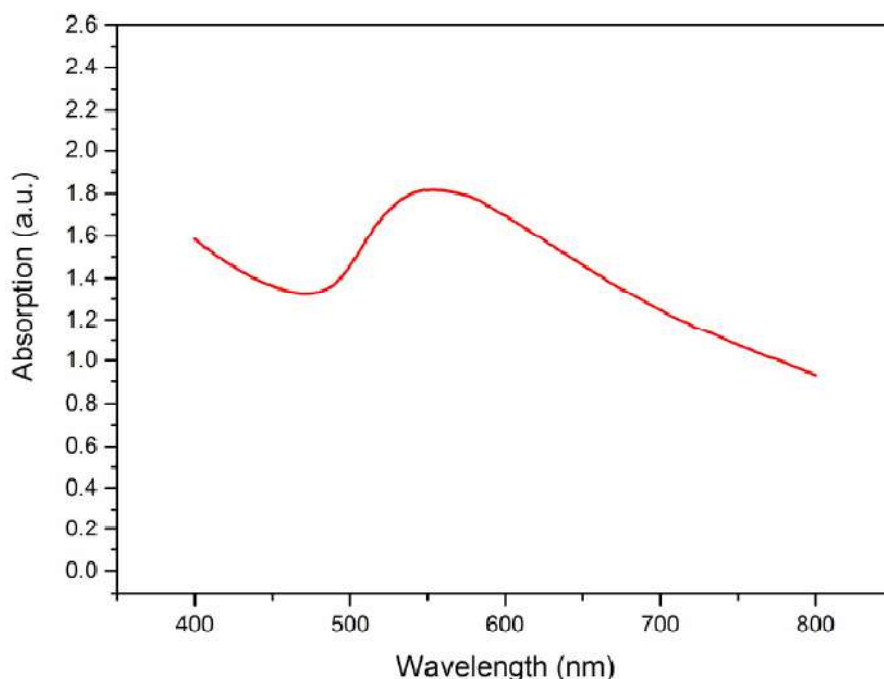


Figure 1. Optical transmission spectra based on chloroauric acid, sodium citrate and tannine solution.

The analysis of the obtained nanoparticles was carried out using a Jem-100Sx transmission electron microscope. The prepared mixture was applied to special copper grids and dried at room temperature. Studies have shown that the spheroid and ellipsoid GNPs, as well as nano-triangles, were formed. The sizes of the formed gold nanoparticles were in the range from 15 to 35 nm. (Figure2).

The solution was treated in a microwave (MW) oven. The MW exposure provides a very fast and uniform heating of the solution and contributes to obtaining nanoparticles of the same

shape and smaller size. The MW treatment of the solution was carried out for ten minutes at 600 W. It was found that the MW effect caused a decrease in the size of the GNPs and affected their size distribution. After the MW treatment, the sizes of the GNPs were in the range of 10 – 20 nm. A shift of the absorption maximum in the spectrum of surface plasmon resonance towards short waves (537 nm) was also noted, which was apparently caused by the process of fragmentation of GNPs in the solution.

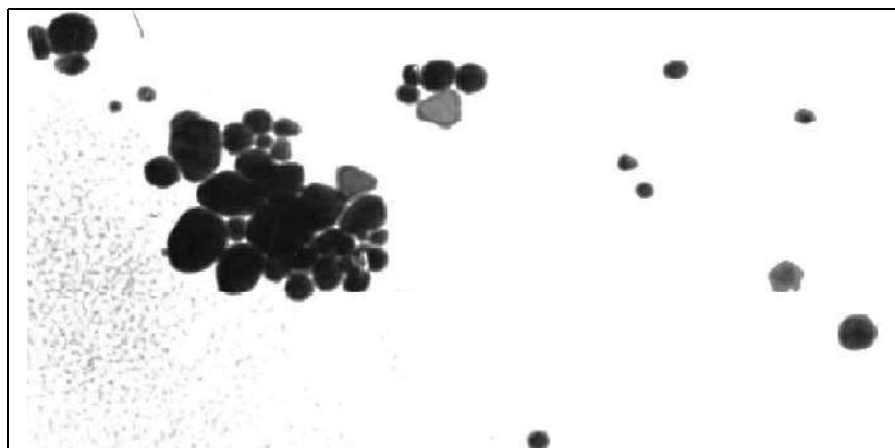


Figure 2. Micro-photo of gold nanoparticles synthesized from chloroauric acid using sodium citrate and tanine ($\times 240000$).

Histograms were constructed for the distribution of the GNPs in size before and after the MW exposure (**Figure 3**).

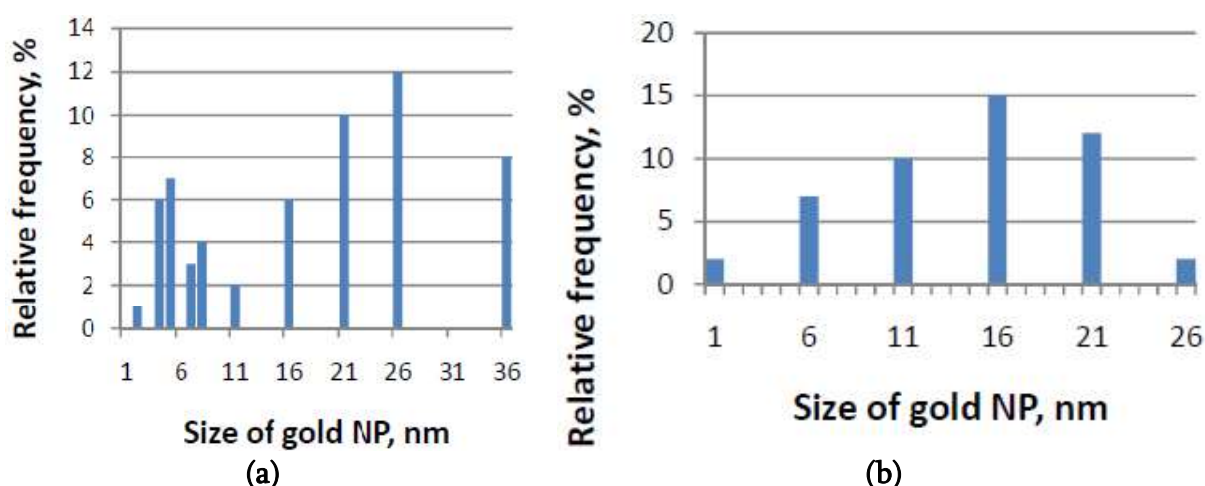


Figure 3. Distribution of gold nanoparticles synthesized from chloroauric acid using sodium citrate and tanine before (a) and after (b) microwave treatment.

The mechanism of nucleation and formation of nanoparticles in solutions using plant extracts has not been fully studied. However, it can be noted that this mechanism involves three main phases:

1. The phase of activation and nucleation of nanoparticles;
2. The growth phase, during which small nanoparticles are incorporated into larger particles (agglomeration); and

3. The process termination phase that determines the final shape of the nanoparticles.

Nucleation of nanoparticles can occur only in the presence of a supersaturated solution [3]. According to the theory of the homogeneous formation of nanoparticles, only those nanoparticles formed as a result of fluctuations of environmental parameters can further grow in a solution whose size is larger than a certain critical size. Smaller nanoparticles either dissolve or can form agglomerates and continue to grow. Thus, the emergence of a new phase is a dynamic process that depends on many physicochemical factors. The rate of nucleation and growth of nanoparticles depends on the degree of super saturation, on the nature of the reagents, on the pH of the solution and on the temperature of synthesis. With a decrease in the temperature of the solution, both the formation of nascent nanoparticles and the rate of their growth decrease. Due to the incompleteness of the theory of these processes, the experimental work becomes relevant and topical [4, 5].

Conclusion

Studies have shown that the tested method is inexpensive, the synthesis is carried out at room temperature for a short period of time, is relatively simple, has good reproducibility and is very promising for application in biomedicine.

In case of using plant waste from the food industry as a reducing agent and increasing the production of nanoparticles, it becomes real to increase the competitive ability of this method compared to the physical and chemical methods of nanoparticle synthesis.

References

1. L. A. Dykman, N. G. Khlebtsov. Gold nanoparticles in biology and medicine: recent achievements and prospects. *Acta Naturae*, 2011, 3, 2 (9), 36-58.
2. T. Pavliashvili, T. Kalabegishvili, M. Janjalia, E. Ginturi, G. Tsertsvadze. Synthesis of gold nanoparticles from chloroauric acid using red wine. *Eur. Chem. Bull.*, 2017, 6, 5, 192-195.
3. Yu. G. Frolov. *A Course of Colloid Chemistry Surface Phenomena and Disperse Systems*. 1989, Moscow, Khimya.
4. T. Pavliashvili, A. Tutunjyan, Z. Akhvlediani, G. Tsertsvadze. Nucleation of silicon dioxide nanoparticles in the film-forming tetraethoxysilane solution. *J. Pharm. & Appl. Chem.*, 2017, 3, 3, 185-187.
5. V. V. Makarov, A. J. Love, O. V. Sinitsyna, S. S. Makarova, I. V. Yaminsky, M. E. Taliansky, N. O. Kalinina. "Green" nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants. *Acta Naturae*, 2014, 6, 1 (20), 35-44.

LOCATION OF INTERSTITIAL LIGHT ATOMS IN VANADIUM HYDRIDES (DEUTERIDES)

N. Z. Namoradze¹, I. G. Ratishvili²

¹V. Chavchanidze Institute of Cybernetics
Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia

²E. Andronikashvili Institute of Physics
I. Javakhishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia
ratisoso@gmail.com

Accepted August 20, 2018

Abstract

The local mode frequencies of the light atoms inserted in the interstitial positions of a bcc metal lattice are considered. A significant difference between the oscillations of a light atom located in the octahedral and in the tetrahedral interstitial positions is indicated. An example of the $V_2H(D)$ system is analyzed and it is suggested that the neutron inelastic diffraction experiments indicate that the light atoms are located in the octahedral interstitial positions.

Introduction

A few decades ago the states of the light interstitial atoms inserted in the metal lattices were investigated very intensively and a lot of valuable information was obtained (for a review see e.g. [1 – 3]). Nevertheless some interesting problems need to be reanalyzed. Particularly, it was well established that the hydrogen or deuterium atoms inserted in the bcc metal lattices (e.g. in V, Nb, and Ta) could be located in the tetrahedral and / or octahedral interstitial positions [4], and that in the low temperature limit they formed some ordered structures which could be described on using the static concentration waves theory of A. Khachaturyan [3, 5]. But a number of the subsequent investigations [6 – 9] had shown that some details had to be reconsidered. Particularly, in the publications [6, 7] it was assumed that in the Ti_xV_y alloys [6] and in the pure vanadium metal [7] the light atoms are assumed to be distributed (with different probabilities) on the set of the tetrahedral and octahedral interstitial positions of the metal bcc lattices, while the possible ordering of the inserted particles was not taken into account. The same possibility of the deuterium atoms distribution was assumed in the subsequent experimental investigations performed on the systems Ti_xV_y [8] and on the pure titanium [9].

The experimental results [6 – 9] were obtained based on the NMR measurements. We intend to reconsider in the future the temperature dependences of the spin-lattice relaxation times $T_1(T)$ in some of above mentioned compounds on taking into account the ordering processes developed in the subsystem of the light atoms. As a preliminary step of this consideration we need to reanalyze the problem of the location of light atoms in the given *bcc*

metal lattices – where are located the hydrogen (deuterium) atoms inserted e.g. in the vanadium lattice: in the tetrahedral interstitials, in the octahedral interstitials, or in the both. This problem is analyzed in the given article.

Location of metal atoms around interstitial positions in bcc lattices

In **Figure 1**, there are presented locations of the octahedral interstitial position and two tetrahedral interstitial positions in a bcc lattice, while in **Figures 2** and **3** – locations of the closest metal atoms surrounding, respectively, the tetra-hole and the octa-hole in this lattice.

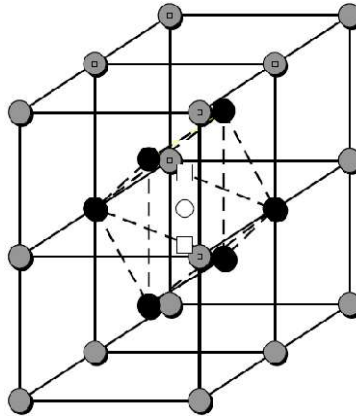


Figure 1. Location of octahedral (circle) and tetrahedral (squares) interstitial positions in bcc lattice.

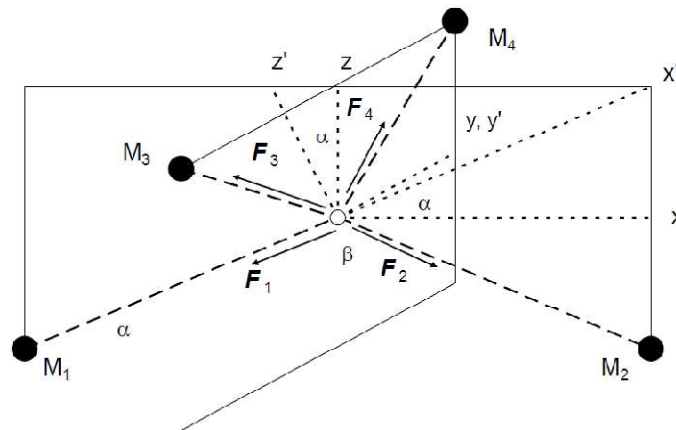


Figure 2. Forces acting on interstitial atom (open circle) in tetrahedral configuration.

In **Figure 2**, the metal atoms M_1 , M_2 , M_3 and M_4 which encircle the inserted light atom are located, respectively, in the sites (000) , (100) , $(1/2 -1/2 1/2)$, $(1/2 1/2 1/2)$, while the hydrogen atom occupies an interstitial position $(1/2 0 1/4)$. In **Figure 3**, the metal atoms $M_1 - M_6$ occupy, respectively, the sites (000) , (100) , $(1/2 -1/2 1/2)$, $(1/2 1/2 1/2)$, $(1/2 1/2 -1/2)$ and $(1/2 -1/2 -1/2)$. The hydrogen atom can be located in one of the tetra-interstices, $(1/2 0 1/4)$ and $(1/2 0 -1/4)$, or in the octa-interstice $(1/2 0 0)$. In the first case we speak about the occupied and empty tetrahedral holes (which hole is particularly occupied is determined by the hydrogen-hydrogen long-range interactions), while in the second case we have an occupied octahedral hole.

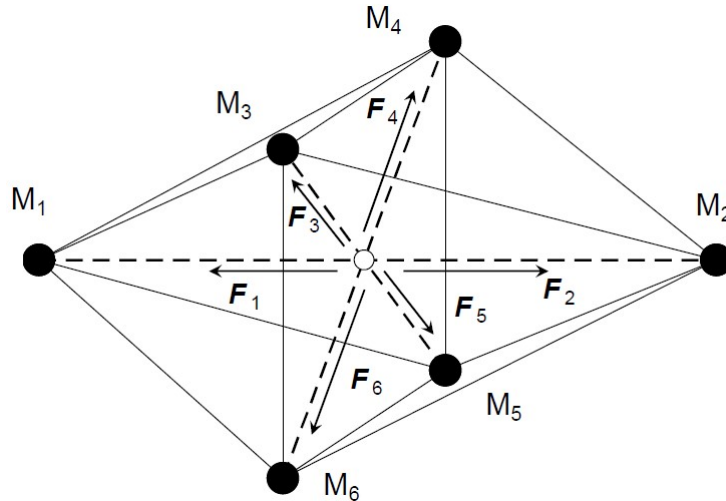


Figure 3. Forces acting on interstitial atom (open circle) in octahedral configuration.

Consideration of forces acting at hydrogen atom in octa-position

These forces are shown in **Figure 3**. If we direct the rectangular coordinate axes along the directions parallel to the bonds M_1-M_2 (x -axis), M_3-M_4 (y -axis) and M_5-M_6 (z -axis), then each of the 6 actual M–H forces will have only one component – F_x , F_y , or F_z .

It is significant to note that in the octahedral configuration we have two different M–H distances L_i : $L(M_1-H) = L(M_2-H) \equiv l_1 = a/2$, and $L(M_3-H) = L(M_4-H) = L(M_5-H) = L(M_6-H) \equiv l_2 = a/\sqrt{2}$ (a is the bcc lattice constant). It is obvious that $l_2 = \sqrt{2} l_1$. As a result, the displacements at the same Δl distances of H-atoms along the x -axis, on the one hand, and along the y -axis and z -axis, on the other hand, will induce different changes of the oscillator potential function, as the relative changes of the interatomic bonds will be different: $(\Delta l / l_1) > (\Delta l / l_2)$.

The next detail of the interstitial hydrogen motions is associated with the collective interaction of the given H-atom with the surrounding M-atoms. For example, its displacements along x -axes will change not only the M_1-H and M_2-H distances, but will modify the bond-lengths with the remained four M-atoms. Evidently, this effect has to be taken into account on considering hydrogen long-range displacements (e.g. in the diffusion processes), but in the case of the local harmonic vibrations these additional interactions with four “less-active” M-atoms in the first approximation can be neglected. Mathematically it means that describing the field of the elastic M–H forces as

$$\mathbf{F}_{MH} = -\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}, \quad (1)$$

where \mathbf{k} is the force-tensor and \mathbf{R} denotes the displacement of the given H-atom, we have to retain only the diagonal terms in the \mathbf{k} -tensor (i.e. we assume that $k_{xy}, k_{xz}, k_{yx}, k_{yz}, k_{zx}, k_{zy} \approx 0$). Within the frames of this approximation we can represent the components of M–H forces as

$$F_x = -k_{xx} x, \quad F_y = -k_{yy} y, \quad F_z = -k_{zz} z, \quad (2)$$

where x , y , and z are displacements of H-atoms from the initial equilibrium positions in the corresponding directions.

Coming from the configuration symmetry of the octa-hole it can be deduced that we must have two different force constants: $k_{xx} \equiv k_L$ and $k_{yy} = k_{zz} \equiv k_U$, and that $k_L > k_U$.

Consideration of forces acting at hydrogen atom in tetra-position

In this configuration all closest M–H distances are equal (see **Figure 2**) and we have to assume that the modulus of all M–H forces acting on the H-atom in the point $(1/2\ 0\ 1/4)$, i.e. the forces \mathbf{F}_1 , \mathbf{F}_2 , \mathbf{F}_3 , and \mathbf{F}_4 , have the same force modulus which equals F . At the same time, coming from the spacing of the central H-atom and the surrounding M-atoms it is obvious that if the coordinate axes are directed along the cubic crystalline unit cell crystallographic directions, then motions of the H-atom toward M-atoms will contain displacements along *two* coordinate axes at least, that will provide the necessity of consideration of the two-dimensional oscillators. In order to simplify the subsequent numerical estimations we shall use some obvious geometrical transformations listed below:

1) We turn the coordinate system around y -axis at the angle α in order to direct new x -axes along the direction $-\mathbf{F}_1$. The corresponding angle α is defined coming from the coordinates of the given tetra-position and is determined by the relation (see **Figure 4**)

$$\operatorname{tg} \alpha = 1/2, \quad (3)$$

or $\alpha = 26^\circ 30'$.

2) From some simple geometrical relations it follows that in the new (x', y', z') coordinate system the actual 4 M–H forces can be reduced to 3 pairs of forces aligned along the new coordinate axes. Particularly, we shall have the following forces acting on the H-atom in a tetrahedral position: along x' -axes \mathbf{F}_L and $-\mathbf{F}_L$, along y' -axes \mathbf{F}_n and $-\mathbf{F}_n$, and along z' -axes \mathbf{F}_τ and $-\mathbf{F}_\tau$, where

$$|\mathbf{F}_L| = F, \quad |\mathbf{F}_n| = F \cos \alpha, \quad |\mathbf{F}_\tau| = F \sin 2\alpha. \quad (4)$$

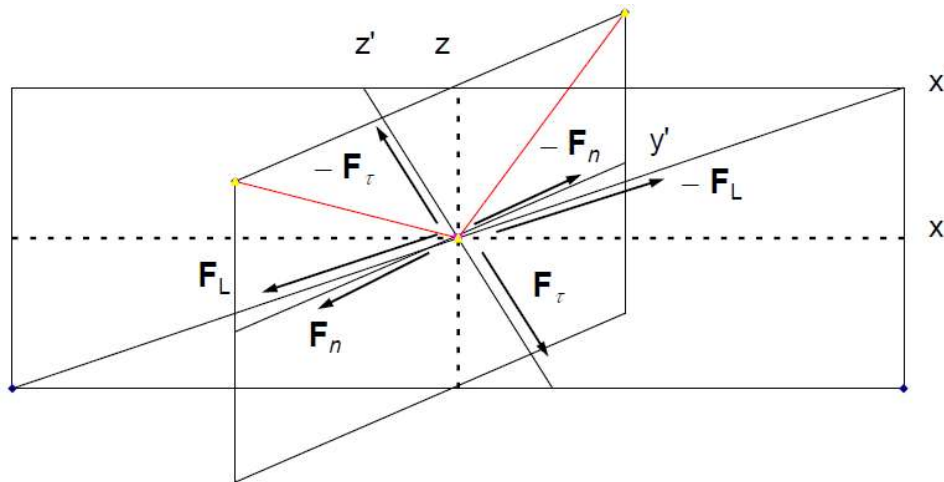


Figure 4. Summary of forces acting on interstitial atom in tetrahedral configuration, presented in appropriate coordinate system (x', y', z') .

Similar relationships can be ascribed to the corresponding force-constants. We assume that the off-diagonal terms of the force-tensor are negligibly small, while the diagonal terms look like

$$k_{x'x'} \equiv k_L, \quad k_{y'y'} = k_L \cos \alpha \equiv k_n, \quad k_{z'z'} = k_L \sin 2\alpha \equiv k_\tau. \quad (5)$$

In our case ($\alpha = 26^\circ 30'$, $\cos \alpha \approx 0.895$, $\sin 2\alpha = \sin 53^\circ \approx 0.789$) we have:

$$k_n \approx 0.9 k_L, \quad k_\tau \approx 0.8 k_L. \quad (6)$$

Elastic fields acting at interstitial atoms located in octa- and tetra-holes

If we assume that each i -th M–H bond actual in the given atomic configuration is associated with a corresponding elastic force F_i characterized by a force-constant k_i , then taking into account that in both considered configurations (tetra-holes and octa-holes) we have reduced the group of forces to three pairs of opposite forces, then based on the classical mechanical theory of oscillators, we have to consider the particle motion in the field of only three forces, F_x , F_y , and F_z , with the doubled force-constants $2k_{xx}$, $2k_{yy}$, and $2k_{zz}$ [10].

Correspondingly, the oscillator potential of the type $V(x) = kx^2/2$ can be written for the hydrogen atoms in the octa-hole as

$$V_{\text{octa}}(\mathbf{R}) = k_L x^2 + k_\tau (y^2 + z^2). \quad (7)$$

Analogously, the oscillator potential for the H-atom in the tetra-hole can be presented as

$$V_{\text{tetra}}(\mathbf{R}) = k_L x^2 + k_D y^2 + k_\tau z^2. \quad (8)$$

It means, particularly, that vibrations of a light atom in different directions in the octahedral hole will be characterized by a frequency doublet – ν_1 , ν_2 , while in the tetrahedral hole – by a frequency triplet – ν_1 , ν_2 , ν_3 .

Existing experimental information

The neutron inelastic diffraction experiments [11] performed on the ordering V₂D compound had shown that at temperatures above and below the order-disorder transition point ($T_{tr} = 406$ K) there is registered a well defined the local frequency doublet characterized by the energy levels (in the temperature units):

$$\varepsilon^{(\tau)}(425 \text{ K}) = 941 \text{ K}, \quad \varepsilon^{(A)}(425 \text{ K}) = 1415 \text{ K}, \quad (9a)$$

and

$$\varepsilon^{(\tau)}(300 \text{ K}) = 560 \text{ K}, \quad \varepsilon^{(A)}(300 \text{ K}) = 902 \text{ K}. \quad (9b)$$

Basing on the relations considered above, it follows that in this compound the light atoms occupy preferentially the octahedral interstitial positions in both cases – in the ordered and the disordered phases.

We can not distinguish precisely what type of electronic forces – covalent, or ionic – determine the vanadium–deuterium (vanadium–hydrogen) interactions, but for the mechanical oscillator there exists the general relation between the frequency of the oscillator and its force constant [10]: $\omega_i \sim \sqrt{k_i}$. It means that $(k_L / k_D) = (\varepsilon^{(A)} / \varepsilon^{(\tau)})^2$. Based on the numerical data (9) it follows

$$(k_L / k_\tau)[425 \text{ K}] \cong 2.3, \quad (k_L / k_\tau)[300 \text{ K}] \cong 2.6. \quad (10)$$

The experimentally registered temperature dependence of the oscillator energy (9) was considered already by us [12] and it was ascribed to the additional hydrogen-hydrogen bonds formed in the ordering phase.

Conclusions

We have considered the three-dimensional oscillators in the interstitial positions of a bcc lattice and have determined the set of forces acting on the particle in the holes of tetrahedral and octahedral symmetry. It was shown that in the octa-holes the oscillation of particles is

characterized by a well-separated frequency doublet, while in the tetra-holes – by the closely located energy triplet. The neutron inelastic diffraction experiments [10] had shown that in the deuteride V_2D the light atoms are characterized by a well defined frequency doublet and thus we have to conclude that in this metal lattice the light atoms are located preferentially in the octahedral interstitial positions.

References

1. Eds. G. Alefeld, J. Volkl. Hydrogen in Metals, I. Topics Appl. Phys., **28**, 1978, Springer Verlag.
2. Eds. G. Alefeld, J. Volkl. Hydrogen in Metals, II. Topics Appl. Phys., **29**, 1978, Springer Verlag.
3. В. А. Соменков, С. Ш. Шильшткин. Фазовые превращения водорода в металле (Препринт ИАЕ им. И. Курчатова), 1978, Москва.
4. T. Schober, H. Wenzl. The systems NbH(D), VH(D), TaH(D): Structures, phase diagrams, morphologies, methods of preparation”. In: Hydrogen in Metals, II (Eds. G. Alefeld, J. Volkl), Topics Appl. Phys., **29**, 1978, Springer Verlag, 11-71.
5. A. G. Khachaturyan. Structural Phase Transformations in Solids, 1983, New York, Wiley.
6. S. Hayashi. Diffusion of hydrogen isotopes and their mutual perturbation in $Ti_{0.33}V_{0.67}H_xD_y$ ($x + y \cong 0.9$) studied by 1H and 2H NMR. J. Solid State Chem., 2003, **170**, 87-91.
7. S. Hayashi. Deuterium diffusion in vanadium deuterides (VD_x ; $0.4 \leq x \leq 0.6$) studied by 2H NMR. J. Solid State Chem., 2004, **177**, 824-833.
8. В. П. Тарасов, Л. Н. Падурец, А. Л. Шилов, Г. А. Киракосян. Динамика дейтонов в γ -фазе дейтеридов титана по данным ЯМР. ЖНХ, 2009, 54, 1365-1369.
9. В. П. Тарасов, Г. А. Киракосян, Л. Н. Падурец. Ядерный магнитный резонанс 2H , $^{47,49}Ti$ в γ -фазе дейтеридов титана TiD_x . ФТТ, 2010, 52, 459-468.
10. С. Э. Хайкин. Физические основы механики, 1962, Москва, Гос. изд. физ.-мат. лит., Гл. 18.
11. J. M. Rowe. A neutron scattering study of the vibrational and diffusional motions of deuterium in the α and β phases of $VD_{0.5}$. Solid State Commun., 1972, 11, 1299-1302.
12. I. G. Ratishvili, N. Z. Namoradze. Temperature dependence of local mode frequencies in ordering metal hydrides. The case of b.c.c. metal lattices. Met. Phys.. Novel Technol., 2011, 33, 919-938.

REMOVAL OF Fe(III) FROM AQUEOUS SOLUTION BY BIO ADSORPTION

M. Azadi¹, Y. Mirzaie¹, Z. Shams Ghahfarokhi²,
A. Ebrahimitalab³, A. Teimouri¹

¹ Department of Chemistry
Payame Noor University
Tehran, Iran

mohammad_azadi60@yahoo.com
msc.mirzaee@gmail.com
a_teimoory@yahoo.com

² Department of Chemistry
Faculty of Science
University of Birjand
Birjand, Iran

shams_sh525@yahoo.com

⁴ Department of Chemistry
Mashhad Branch
Islamic Azad University
Mashhad, Iran
h_ebrahimi35@yahoo.com

Accepted July 23, 2018

Abstract

In the present study, chitosan (CS) was modified by nano-diopside (nDP) and nano-hydroxyapatite (nHAp) using the facile freeze-drying method. The prepared biodegradable nano-composite displays high efficiency in adsorption of Fe(III) ion in aqueous solution. The chemical and morphological structures of nano-composite were investigated by scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Moreover, effects of pH, contact time, adsorbent concentration, and temperature on the adsorption process were studied. The best adsorption efficiency (27.7 mg/g) was obtained with 0.01 g of CS/nDP/nHAp, at the pH of 7 and with the contact time of 30 min at 37 °C.

1. Introduction

The pollution of a water is a serious environmental global problem due to the presence of pollutants in the environment. Some of the major pollutants like heavy metal include lead, copper, zinc, chromium, cobalt, cadmium etc. are from these industrial pollutants which are founded in wastewater due to rapid growth of urbanization and industrialization. Although

some heavy metals are essential trace elements in the living organisms, most of them can be toxic in high concentration and cause to adverse diseases in the long time period. So, it is very important to remove these heavy metals from aquatic environment and wastewater.

Among the above-mentioned heavy metal pollutants, Fe (III) is a common heavy metal pollutant which causes some serious problems for human life and ecosystem. The increasing iron ion concentration in drinking water as a toxic compound can cause numerous diseases and disorders in the living systems. The presence of Fe in high levels causes the cancer and mutagenicity. They can damage blood vessels, liver and kidneys as well. Consequently, it is very important to develop methods for the separation of Fe from water.

Removal of heavy metals from aquatic environment and industrial byproducts could be done by solvent extraction [1, 2], chemical oxidation or reduction [3], ion exchange [4, 5], membrane processes [6], chemical precipitation [7] and adsorption [8 – 10]. Regarding to some remarkable advantages of adsorption process such as the low cost, low quantities of waste, high efficiency, and good selectivity of adsorbing metal ions in low concentrations, it has been considered as a superior method than other removal techniques [11, 12]. Among the various compounds, chitosan/cellulose [13], clays [14], and zeolites [15] are from the main adsorbents which have been reported to removal of toxic metal ions.

Recently, biopolymers with some outstanding properties such as biodegradability, biocompatibility, mechanical strength and large number of surface active sites have been considered to use in removal process. They are also used in different areas like biosorption, biotechnology, biomedicine, food ingredients and cosmetics [16].

Among biopolymers, CS is an archetypal biopolymer in the field of adsorption. CS is composed of D-glucosamine and N-acetyl-D-glucosamine units [17] and has some unique properties like biodegradability, hydrophobicity [18 – 20], non-toxicity [21, 22] and potent antimicrobial activity. The presence of abundant hydroxyl and amino groups on the CS chain makes it as a useful chelating agent [23], Therefore, modification of CS with other polymers can improve its capacity for interaction with metallic ions by chelation, thereby improved adsorption properties.

From the other side, there are some reports that showing that the diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) belongs to the group of biomaterials with perfect bioactivity and biocompatibility which was used to improve the mechanical properties of CS [24, 25]. These compounds also with high mechanical strength, suitable biological affinity and excellent biocompatibility demonstrated a constructive effect in modification of some other properties like bioactivity of CS [26].

Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ is good candidate for modern material chemistry due to their biocompatibility, nontoxicity, biodegradability, low water solubility, high stability and abundant in hydroxyl groups [27 – 29]. nHAp has been used as adsorbent for the adsorption of heavy metals such as Pb^{2+} , Cr^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , V^{5+} , Ni^{2+} , and Sb^{3+} from waters [30]. Moreover, nHAp has been used for the adsorption of oxalic acid and nitrobenzene [31, 32]. In spite of all attempts to enhance the removal methods, there still are many serious limitations like longer contact time, difficulty in separation and high necessary concentration of adsorbent which limited the use of these compounds as adsorbents in removal procedures.

Previous investigations had shown that the composite CS with inorganic materials such as nDP [33], hydroxyapatite [34], and montmorillonite [35] can improve their bending strength and bioactivity of the biopolymer.

In this work, in order to enhance the mechanical and biological properties and the preparation of active adsorbent, nDP, nHAp and CS were used for the preparation of a new composite as a novel bio inorganic/organic adsorbent. The prepared nano-composite characterized by FT-IR, XRD, SEM, and TGA and checked out efficiency for the removal of Fe(III) ions from aqueous solution. The effects of the initial pH, contact time, temperature and adsorbent dose were investigated as well to achieve the optimum conditions.

2. Material and methods

CS (degree of acetylation: 72.4 %) was purchased from Koyo chemical Co., Ltd., Japan and other chemicals such as magnesium chloride, tetraethyl orthosilicate (TEOS), calcium nitrate, diammonium hydrogenphosphate, n-hexane, ammonium hydroxide, ethanol, glutaraldehyde, dimethyl sulfoxide (DMSO), acetic acid prepared from Sigma Chemical. The Fe(III) ion solution (100 mg/L) was prepared by dissolving the required amount of FeCl₃ in distilled water and further diluted to the proper concentration. A zirconia mechanical ball mill (Daehan science, Seoul, Korea) was used to ensure the smallest particle sizes of the ceramic powder.

FT-IR spectra of samples were measured with KBr pellet in the wavenumber range of 4000 – 350 cm⁻¹ by a FT-IR spectrometer (Shimadzu 4100). XRD patterns were recorded by a Bruker D8ADVANCE X-ray diffraction spectrometer with a Cu K_α target from 10 to 90 °. The morphologies of nano-composite were investigated using SEM (Philips, XL30, SE detector). Thermal gravimetric analysis (TGA) was carried out using DuPont TGA 951 at temperatures ranging from room temperature to 900 °C in air at heating rate of 10 °C/min. Ion concentration was determined by UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer-Lambda 35) at 510 nm.

2.1. Preparation of nDP

The nDP was synthesized according to our previous report via sol-gel method [36, 37]. Briefly, 0.125 mol of Ca(NO₃)₂·4H₂O and 0.125 mol of MgCl₂·6H₂O were dissolved in absolute ethanol and vigorously stirred for 30 min at 80 °C to dissolve. After that, TEOS was added to solution and slowly stirred to form a wet gel solution. The resulting gel was dried in an oven at 100 °C for 24 h. Calcination was carried out at 700 °C for 2 h and at 1100 °C for a further 24 h in a hand-mortar. Finally, the resulting residue was ball milled for 8 h to achieve the desired particle sizes in the range of 35 – 65 nm.

2.2. Synthesis of nHAp

The nHAp was prepared based on chemical precipitation method as described in our previous paper [36]. In a typical experiment, to a solution of 50 mmol Ca(NO₃)₂·4H₂O in 600 mL distilled water, 30 mmol of (NH₄)₂HPO₄ was added in 250 mL double distilled water followed by adding ammonium hydroxide (30 % in water) and 5 mmol Ca(NO₃)₂·4H₂O. The resulting mixture was stirred continuously for 5 h and finally 10 mL of ammonium hydroxide was added and stirred moderately for 12 h at room temperature. The resulting residue was filtered and washed with distilled water. The filtrate was dried at 80 °C for 15 h, pulverized and suspended in 300 mL distilled water in an ultrasonic sonicator bath for 15 min to produce a powder. The powder was calcined at 1000 °C for 1 h.

2.3. Preparation of nano-composite

The synthesis of nano-composite was carried out according to our previous reported work [36]. For the preparation of CS/nDP/nHAp composite, CS solution (2 % w/v) was dissolved in acetic acid aqueous solution (1 % v/v) followed by adding nDP into CS solution and stirred for 12 h at 4 °C. nHAp was dispersed into the mixture and stirred for 24 h. The resulting residue was transferred into an ultrasonication bath to further disperse and reduce the particle sizes. Subsequently, glutaraldehyde solution was used as a cross-linking agent in 1 : 32 ratio which was occurred in 2 h. Finally, this was transferred to the 24-well culture plates, prefrozen at -20 °C for 12 h and followed by freeze-drying at -80 °C for 48 h.

3. Batch sorption experiments

Stock solution of Fe(III) ions was prepared by dissolving FeCl₃ in the water at room temperature and used for all adsorption experiments. The adsorption experiments were carried out using the batch method via contacting 0.01 g of CS/nDP/nHAp composite with 50 mL of 10 mg/L of Fe(III) solution. All experiments were studied in various contact time, pH values, initial nano-composite concentration and temperatures on Fe(III) removal. The influence of pH were examined by dissolving 0.01 g of the CS/nDP/nHAp composite in 50 mL of 10 mg/L Fe solutions at 25 °C for 30 min in various pH. To investigate the pH effect, the initial pH was adjusted from 1 to 12 with 1 M NaOH and 1 M HCl. The adsorption time was studied by investigating the adsorption after the contact time varying from 10 to 60 min for 50 mL of 10 mg/L Fe solutions at 25 °C at the optimized pH. The adsorbent concentration was varied from 0.01 to 0.1 g in 50 mL of 10 mg/L Fe solutions at 25 °C for 30 min at the optimized pH. The effect of temperature was studied at pH 7 in the temperature range from 10 to 50 °C. After each adsorption experiment, the adsorbent was filtered and the residual Fe(III) concentration was determined by UV-Vis spectrophotometer (Perkin Elmer-Lambda 35) at 510 nm. The adsorption capacity and the percentage removal were calculated from the following equation:

$$q_e = V(C_0 - C_e) / m,$$

where q_e is the adsorption capacity in mg/g, C_0 and C_e are the initial and equilibrium concentrations of ion in solution after adsorption process, respectively. V is the volume of the solution (L) and m is the amount of composite (g).

4. Results and discussion

4.1. FT-IR studies

FT-IR spectrum of CS, nDP, nHAp and their composite are shown in **Figure 1**. The most important absorption bands of CS are the following (**Figure 1a**): a broad band at 3100 – 3600 cm⁻¹, which was attributed to N-H and O-H stretching of the polysaccharide molecules, two characteristic bands at 1422 and 1383 cm⁻¹ correspond to the stretching and bending vibrations of C-H respectively, 1156 cm⁻¹ attributed to N-H stretching, and two bands at 1081 and 1032 cm⁻¹ were related to pyranose (C-O-C) stretching. In the spectrum of DP, the bands at 700 cm⁻¹ were related to vibrations of the silicate and peaks located at 850 – 1100 cm⁻¹ were attributed to

Si–O symmetric stretching of bridging and non-bridging oxygen atoms, Si–O–Si symmetric stretching, and Si–O–Si asymmetric stretching (Figure 1b). Figure 1c illustrates the characteristic FT–IR peaks of nHAp.

The absorption peaks at 632 and 3430 cm^{-1} were attributed to the –OH bending and the stretching vibration mode. The peaks at 602 and 567 cm^{-1} were assigned to γ_4 of phosphate. The peaks at 963, 1042 cm^{-1} could be ascribed to γ_1 and γ_3 of phosphate, respectively. The FT–IR spectrum of CS/nDP/nHAp composite was showed in Figure 1d, it can be seen that the FT–IR spectra of the composite have the characteristic bands of nHAp, CS and nDP including phosphate vibration at 1046, 567 and 602 cm^{-1} , –OH stretching of CS at 3284 – 3430 cm^{-1} , which became wider than that of CS itself. So the characteristic absorptions of –OH in CS/nDP/nHAp composite suggested the formation of the hydrogen bond between –NH₂ groups of CS and the –OH group of nHAp and also, that between –NH₂ groups of CS and the oxygen of Si–O–Si groups of nDP [36 – 39].

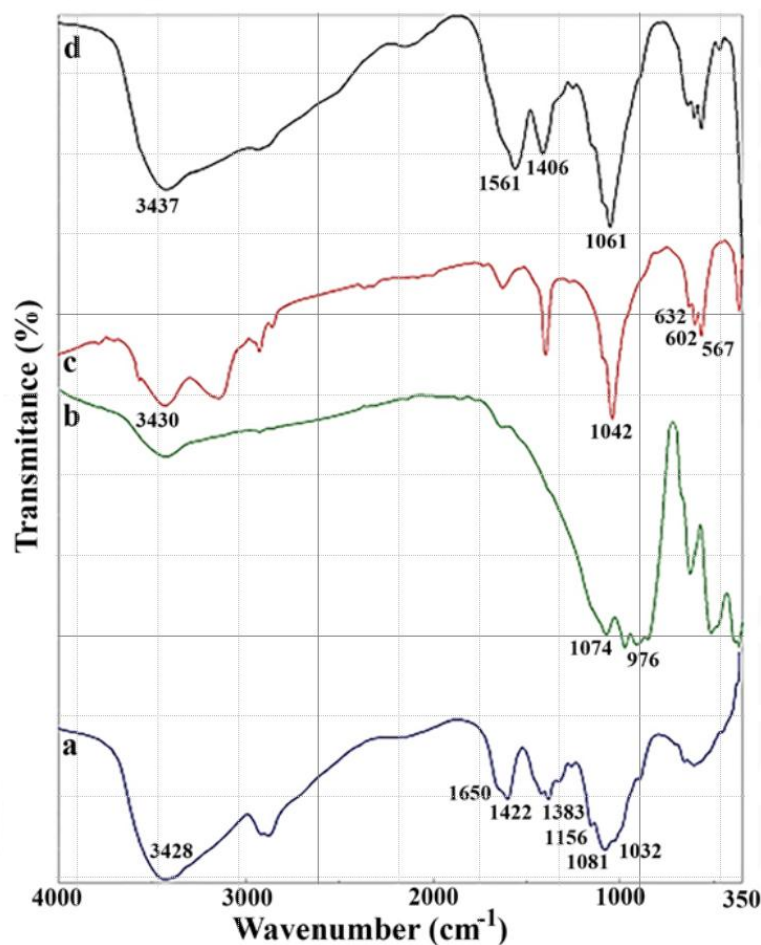


Figure 1. FT–IR spectra of (a) CS, (b) nDP, (c) nHAp, and (d) CS/nDP/nHAp composite.

4.2. XRD analysis

X-ray diffraction has led to a better understanding of chemical bonds and non-covalent interactions. The XRD diffraction patterns of nHAp and CS/nDP/nHAp composite scaffolds are shown in Figure 2.

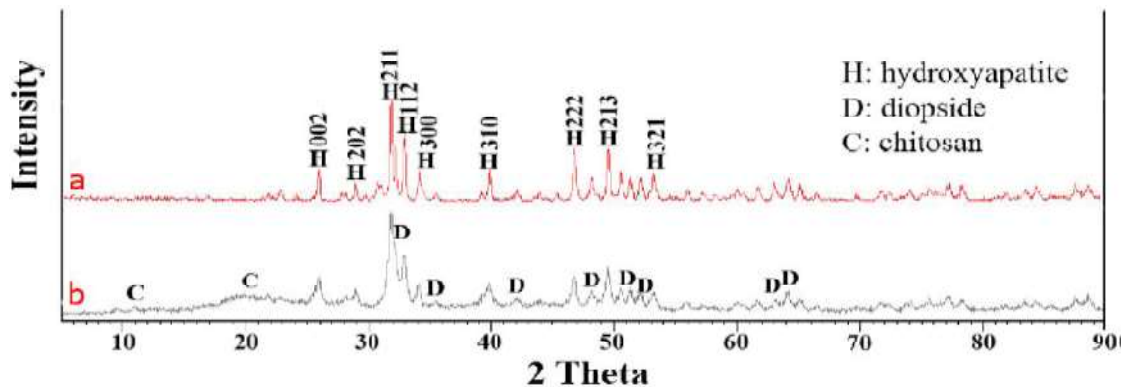


Figure 2. XRD patterns of (a) nHAp and (b) CS/nDP/nHAp composite.

For nHAp (**Figure 2a**), it is exhibited several signals at $2\theta \approx 26.0, 28.5, 31.8, 32.3, 33.5, 39.5, 47.0, 49.0,$ and 53.0° corresponding to the diffraction planes of crystal faces of HAp (002), (202), (211), (112), (300), (310), (222), (213), and (321), respectively (JCPDS File No. 09–0432). These were of a typical apatite crystal structures. The sharp diffraction peaks are attributed to the crystal structure of nHAp. Diffraction peaks at $2\theta \approx 11.5$ and 22.8° correspond to the crystal-structure of the anhydrous form of CS [40]. The XRD patterns of the nano-composite scaffold exhibited characteristic peaks of DP, CS and nHAp. As can be seen in Fig. 2b hydroxyapatite peak intensity decreased in nano-composite scaffold in comparison to pure nHAp. This implies the nDP and CS interact with the crystalline structure of nHAp [33].

4.3. SEM analysis

SEM analysis provided information about both morphology and particle size. **Figures 3a – f** show SEM micrographs of CS, nDP, nHAp and CS/nDP/nHAp composite, respectively. The surface of CS is exhibited a large number pores in the surface (**Figure 3a**). The SEM micrograph of nDP particles was shown in **Figure 3b**. As it can be seen, the nDP with spherical shape has a size range from 35 to 65 nm in diameter. As it is shown in **Figure 3c** nHAp particles were approximately of the spherical shape with a size range of 98 to 108 nm. **Figure 3d** illustrates the SEM images of CS/nDP/nHAp composite. The surface morphology of composite shows good difference in the surface morphology with the starting materials. It was observed as well that CS lost its rough structure and gained smooth and a sheet-like surface. As it was obvious from **Figures 3a – d**, the CS has cross-linked with nHAp and nDP.

4.4. TGA analysis

Thermal stability behavior of nHAp and CS/nDP/nHAp composite were evaluated by TGA. **Figure 4** shows the TGA curves of nHAp and nano-composite. As shown in **Figure 4**, pure nHAp exhibit 7.6 % gradual mass loss, which was assigned to the evaporation of adsorbed water of the surface. This indicates that the pure nHAp has a convenient stability in aspect of thermally properties. The weight of nano-composite plunges with temperature increasing, so that, when the temperature is raised up to 100°C , the initial weight loss was observed due to the loss of moisture content. The second weight loss was observed between $200 - 350^\circ\text{C}$. This might be related to the gradually degradation of CS, since organic compounds are completely destroyed at 400°C .

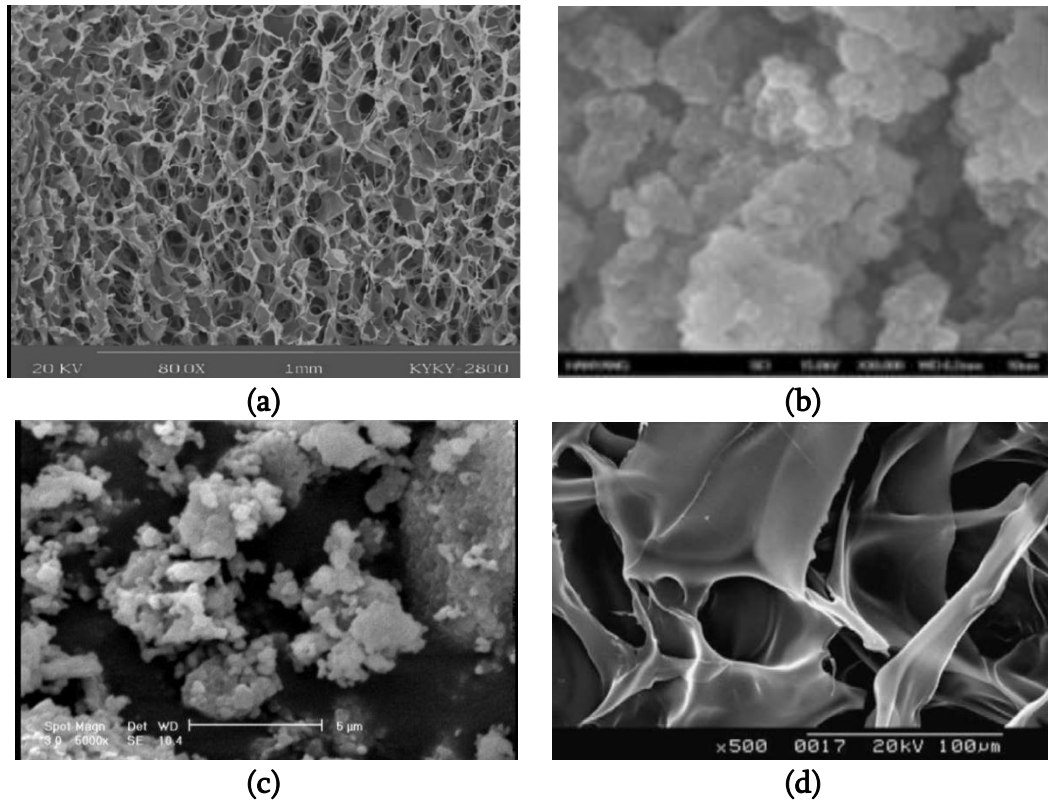


Figure 3. SEM images of (a) CS, (b) nDP, (c) nHAp, and (d) composite.

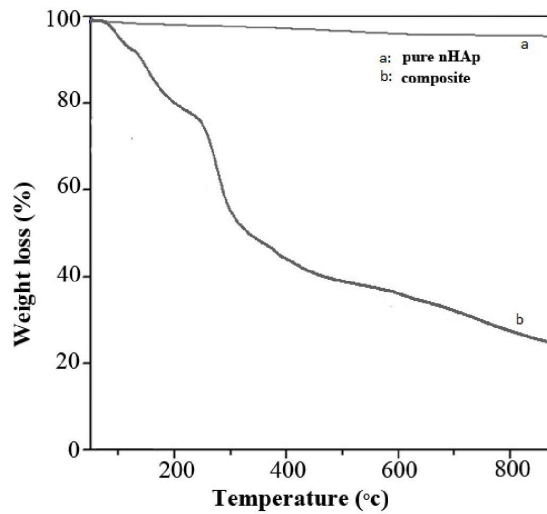


Figure 4. TG curves of (a) nHAp and (b) CS/nDP/nHAp composite.

4.5. Effect of pH value on adsorption

The solution pH plays an important role on the adsorption process because it can affect the surface charge of the adsorbent and the solution chemistry [41, 42]. The adsorption of Fe (III) using the prepared CS/nDP/nHAp composite was studied at different pH range from 1 to 12. The effects of initial pH on the adsorption capacity of nano-composite were displayed in **Figure 5**. As it can be seen from Fig. 5 the amount of adsorbed Fe(III) ions by CS/nDP/nHAp composite slowly increases when the pH of the solution raises from 1 to 7 with the optimum adsorption being located at pH 7. However, the adsorption capacity of nano-composite slowly decreases to 0. So the maximum capacity was observed at pH 7 and a slight decline in q_e was

observed in both acidic and alkaline medium. This is because at lower pH, the amine groups of CS in the composite were presented in the form of -NH_3^+ . So, electrostatic repulsion between the Fe^{3+} and the -NH_3^+ may prevent the adsorption of Fe^{3+} ions onto the composite. There is a competition between H^+ and Fe(III) for the active sites of the sorbent in acidic medium as well. However, increasing the pH of the solutions causes a decrease in the competition between hydrogen ions and Fe(III) ions, so, increase q_e . Precipitation of Fe(III) as Fe(OH)_3 takes place in alkaline medium [43]. So at the basic pH values the hydroxyl ions may compete with amine groups, therefore, a small amount of Fe^{3+} starts to deposit as Fe(OH)_3 that would decline the q_e of the sorbent [44]. Thus, the optimum pH was found to be 7.

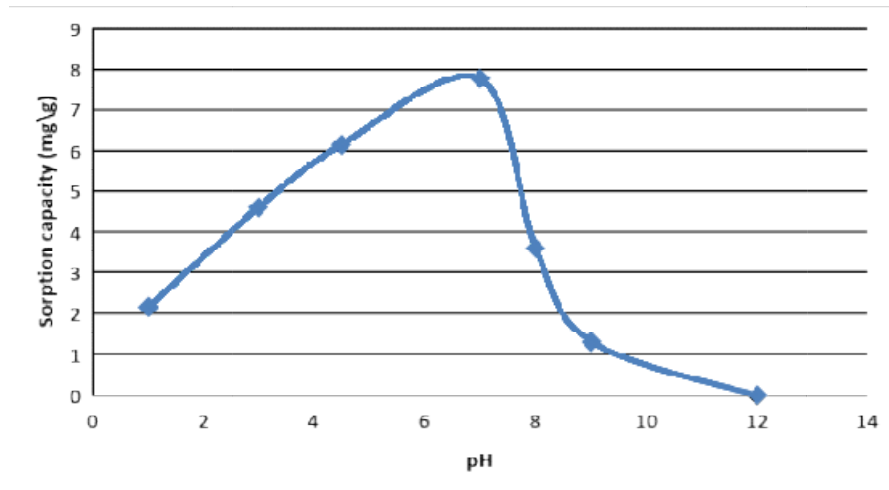


Figure 5. Influence of pH on adsorption capacity of sorbents at 25 °C.

4.6. Effect of contact time on Fe(III) adsorption

Contact time is an important parameter in adsorption studies. Hence, the adsorption of Fe(III) by CS/nDP/nHAp was tested at different contact times at 25 °C at pH of 7. As it is shown in **Figure 6**, the contact time varied in the range of 10 to 60 min. It was observed that the adsorption capacity initially increases rapidly at the first 20 min and then grows slowly. Adsorption capacity (60 mg/g) is unchanged, when the contact time is greater than 30 min. Hence, 30 min was chosen for further studies.

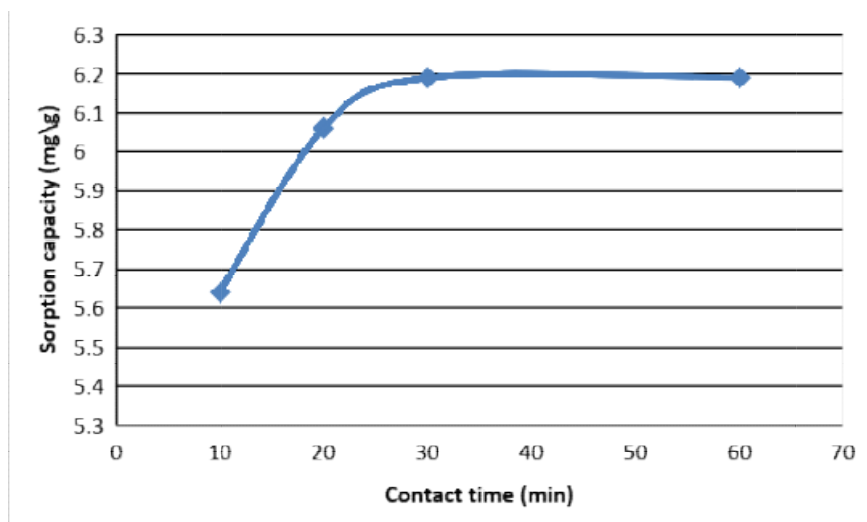


Figure 6. Effect of contact time (min) on adsorption capacity of sorbents at 25 °C.

4.7. Effect of adsorbent dose on adsorption

The effect of CS/nDP/nHAp composite on the adsorption capacity was investigated at the concentration between 0.01 to 0.1 g in 50 mL aqueous solution. The experiments were carried out at pH 7 (25 °C) for 30 min. and the adsorption data is presented in the **Figure 7**. Surprisingly, the adsorption capacity decreased from 17.6 to 3.49 mg/g by increasing the amount of nano-composite. The reason for this decrease is thought to be the aggregation of solid particles while using a large amount of adsorbent. The aggregation process results in block the active sites, and hence the overall number of the ions that can be adsorbed to nano-composite decreases [45, 46]. So, the optimum quantity was chosen to be 0.01 g. Notably, the amount of adsorbent used in this study is lower than those in the previous works.

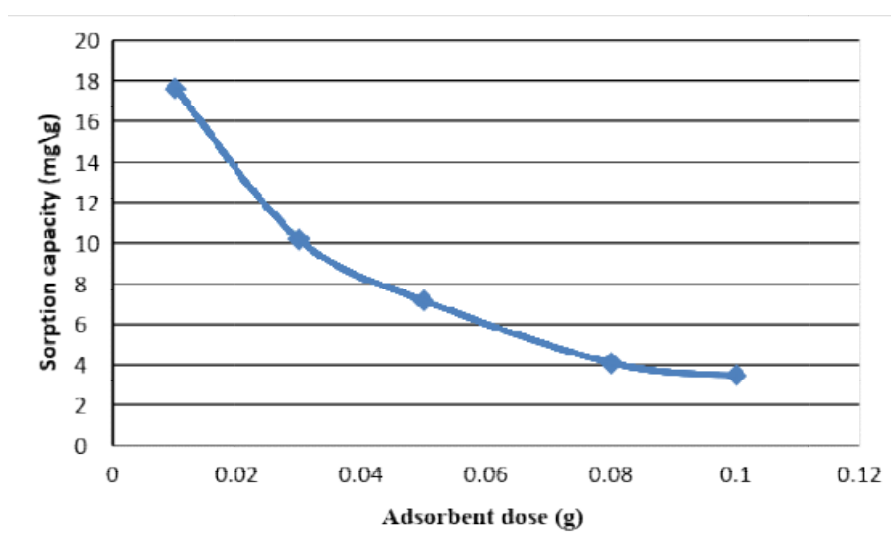


Figure 7. Effect of contact time on adsorption capacity of sorbent.

4.8. Effect of temperature on adsorption

The effect of temperature on the adsorption capacity of Fe^{3+} by CS/nDP/nHAp composite was studied at different temperatures and the results are presented in the **Figure 8**.

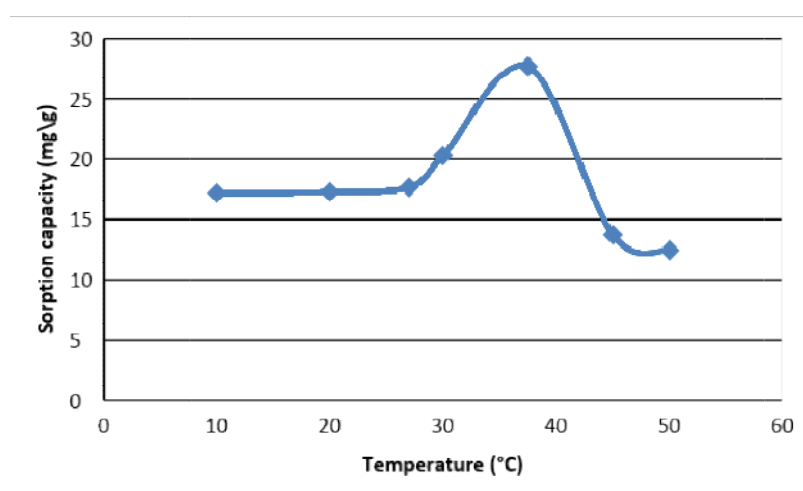


Figure 8. Effect of temperature (°C) on adsorption capacity of nano-composite for Fe(III) removal.

It is observed that the adsorption has not changed in the temperature range from 10 to 27 °C while it is increased from 20.3 to 27.7 mg/g by increasing the temperature from 30 to 37 °C. In general, higher temperatures can increase the mobility of the ions/adsorbent and is effective at the initial stages of the process [47]. In fact by increasing the temperature, metal ions were distributed easily in the adsorbent pores. It was also seen that the adsorption capacity was descended after 37 °C. In fact with increasing the temperature the mobility of metal ions increase, thus, the amount of adsorbed Fe(III) on nano-composite will decrease. Some studies on the applications of nHAp or nDP in removal of ions by bio adsorption are showed in **Table 1**.

Table 1. Some studies on applications of nHAp or nDP in removal of ions by bio adsorption.

Material	Metal ions	Operating condition	Sorption capacity	References
nano-hydroxyapatite chitin / chitosan	Fe(III)	pH = 3 – 11 $T = 303 - 323$ K $t = 5 - 60$ min	4238 / 6753 mg·kg ⁻¹	[8]
chitin /chitosan nano-hydroxyapatite	Cu(II)	pH = 1 – 6 $T = 303 - 323$ K $t = 5 - 60$ min	5.4/6.2 mg·g ⁻¹	[11]
nano-hydroxyapatite / chitosan	fluoride	pH = 2 – 12 $T = 30 - 50$ °C $t = 10 - 60$ min	1560 mg·kg ⁻¹	[4]
nano-hydroxyapatite / chitin	fluoride	pH = 3 – 11 $T = 303-323$ K $t = 10 - 60$ min	2840 mg·kg ⁻¹	[19]
CS/nDP/nHAp	Fe(III)	pH = 1 – 12 $T = 10 - 50$ °C $t = 10 - 60$ min	27.7 mg·g ⁻¹	This work

4.9. Adsorption mechanism

According to our suggested adsorption mechanism of Fe(III) ion removal by nano-composite, CS has significant role in metal ion adsorption via chelation process. This interaction was shown in the **Figure 9**.

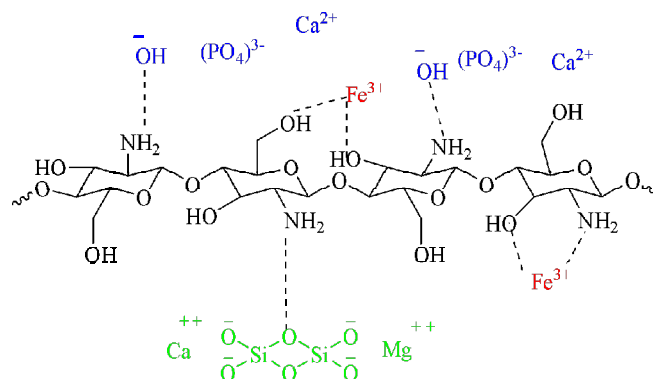


Figure 9. Suggested adsorption mechanism between adsorbent and Fe(III) ions.

Based on the chelation mechanism, the adsorption of Fe^{3+} takes place via the coordination of the Fe^{3+} and the CS's amino and hydroxyl groups. CS with lone pair on nitrogen and oxygen atom can easily donate electron pairs to metal cation. This mechanism has the direct relation with the pH of system as well. A loss of lone pair in acidic pH in the chelation structure reduces the absorption capacity of Fe(III) ion removal.

5. Conclusions

In this research, a low-cost, high-efficiency nano-composite CS, nDP and nHAp was synthesized and characterized by FT-IR, X-ray diffraction and SEM techniques. The results confirmed that the CS successfully interacts with nDp and nHAp. To investigate the efficiency of synthesized CS/nDP/nHAp as an effective adsorbent of heavy metal ion the removal of Fe(III) ions from the aqueous solution was studied. The results were shown that this nano-composite has great potential in removal of Fe(III) ions from the contaminated water. It was shown as well that the adsorption capacity is dependent on the contact time, adsorbent concentration, pH of the solution and temperature. Maximum adsorption capacity (27.7 mg/g) was achieved with 0.01 g adsorbent, pH of 7.0 and 30 min contact time at 37 °C.

Acknowledgment

The authors gratefully thank Prof. A. Teimouri (Department of chemistry, PNU, Isfahan, Iran) for helpful comments.

References

1. R. Mauri, R. Shinnar, M. d'Amore, P. Giordano, A. Volpe. Solvent extraction of chromium and cadmium from contaminated soils. *AIChE J.*, 2001, 47, 509-512.
2. R.-S. Juang, H.-L. Huang. Mechanistic analysis of solvent extraction of heavy metals in membrane contactors. *J. Membrane Sci.*, 2003, 213, 125-135.
3. H. R. Zafarani, M. E. Bahrololoom, M. Javidi, M. H. Shariat, J. Tashkhourian. Removal of chromate ion from aqueous solutions by sponge iron. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52, 7154-7162.
4. M. Constantin, I. Asmarandei, V. Harabagiu, L. Ghimici, P. Ascenzi, G. Fundueanu. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 91, 74-84.
5. S. Choi, Y. Jeong. The removal of heavy metals in aqueous solution by hydroxyapatite/cellulose composite. *Fibers & Polymers*, 2008, 9, 267-270.
6. M. Muthukrishnan, B. Guha. Heavy metal separation by using surface modified nanofiltration membrane. *Desalination*, 2006, 200, 351-353.
7. Benatti CT, Tavares CRG, Lenzi E. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. *Journal of environmental management*. 2009, 90, 504-511.
8. R. Bazarqan-Lari, M. Bahrololoom, A. Nemati. Adsorption of Cu(II) ions from industrial wastewater on natural hydroxyapatite extracted from bone ash. *J. Food Agric. Environ.*, 2011, 2, 652-657.

9. M. Shavandi, Z. Haddadian, M. Ismail, N. Abdullah, Z. Abidin. Removal of Fe(III), Mn(II) and Zn(II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. *J. Taiwan Ins. Chem. Eng.*, 2012, 43, 750-759.
10. A. Pelaez-Cid, I. Velazquez-Ugalde, A. Herrera-Gonzalez, J. Garcia-Serrano. Textile dyes removal from aqueous solution using *Opuntia ficus-indica* fruit waste as adsorbent and its characterization. *J. Environ. Management*, 2013, 130, 90-97.
11. A. Mudhoo, V. K. Garg, S. Wang. Removal of heavy metals by biosorption. *Environ. Chem. Lett.*, 2012, 10, 109-117.
12. S. Saber-Samandari, M. Gazi. Cellulose-graft-polyacrylamide/hydroxyapatite composite hydrogel with possible application in removal of Cu(II) ions. *Reactive & Functional Polymers*, 2013, 73, 1523-1530.
13. X. Luo, J. Zeng, S. Liu, L. Zhang. An effective and recyclable adsorbent for the removal of heavy metal ions from aqueous system: Magnetic chitosan/cellulose microspheres. *Bioresource Technology*, 2015, 194, 403-406.
14. I. Oguz, F. Albayrak, A. Askin. Cu and Pb adsorption on some bentonitic clays. *Turkish J. Chem.*, 1998, 22, 243-252.
15. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid & Interface Sci.*, 2004, 280, 309-314.
16. K. Krishnapriya, M. Kandaswamy. A new chitosan biopolymer derivative as metal-complexing agent: synthesis, characterization, and metal(II) ion adsorption studies. *Carbohydrate Res.*, 2010, 345, 2013-2022.
17. A. Ghaee, M. Shariaty-Niassar, J. Barzin, T. Matsuura. Effects of chitosan membrane morphology on copper ion adsorption. *Chem. Eng. J.*, 2010, 165, 46-55.
18. R. Vieira, E. Guibal, E. Silva, M. Beppu. Adsorption and desorption of binary mixtures of copper and mercury ions on natural and crosslinked chitosan membranes. *Adsorption*, 2007, 13, 603-611.
19. Y. A. El-Reash, A. Abdelghany, A. A. Elrazak. Removal and separation of Cu(II) from aqueous solutions using nano-silver chitosan/polyacrylamide membranes. *International journal of biological macromolecules*. 2016, 86, 789-798.
20. R. Silva, G. Silva, O. Coutinho, J. Mano, R. Reis. Preparation and characterisation in simulated body conditions of glutaraldehyde crosslinked chitosan membranes. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2004, 15, 1105-1112.
21. X.-J. Huang, D. Ge, Z.-K. Xu. Preparation and characterization of stable chitosan nanofibrous membrane for lipase immobilization. *Eur. Polymer J.*, 2007, 43, 3710-3718.
22. A. Bee, L. Obeid, R. Mbolantenaina, M. Welschbillig, D. Talbot. Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *J. Magn. & Magn. Mater.*, 2017, 421, 59-64.
23. R. Schmuhl, H. Krieg, K. Keizer. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics & Equilibrium Studies, 2001, 27, 1-8.
24. Y. Zhang, S. Li, C. Wu. The in vitro and in vivo cementogenesis of CaMgSi₂O₆ bioceramic scaffolds. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2014, 102, 105-116.
25. C. Wu, Y. Ramaswamy, H. Zreiqat. Porous diopside (CaMgSi₂O₆) scaffold: a promising bioactive material for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6, 2237-2245.
26. T. Nonami, S. Tsutsumi. Study of diopside ceramics for biomaterials. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1999, 10, 475-479.

27. T. Nonami, S. Tsutsumi, M. Fukuma, T. Urabe. Mechanical properties and biocompatibility of diopside. *J. Jpn. Soc. Biomater.*, 1994, 12, 274-278.
28. Y Ning, J. Li, W. Cai, X. Shao. Simultaneous determination of heavy metal ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by nano-hydroxyapatite. *Spectrochimica Acta A: Mol. & Biomol. Spectroscopy*, 2012, 96, 289-294.
29. S. Kongsri, K. Janpradit, K. Buapa, S. Techawongstien, S. Chanthai. Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: Preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 2013, 215, 522-532.
30. F. Zhuang, R. Tan, W. Shen, X. Zhang, W. Xu, W. Song. Monodisperse magnetic hydroxyapatite/Fe₃O₄ microspheres for removal of lead(II) from aqueous solution. *J. Alloys & Comp.*, 2015, 637, 531-537.
31. W. Wei, R. Sun, J. Cui, Z. Wei. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite. *Desalination*, 2010, 263, 89-96.
32. W. Wei, R. Sun, Z. Wei, H. Zhao, H. Li, F. Hu. Elimination of the interference from nitrate ions on oxalic acid in RP-HPLC by solid-phase extraction with nanosized hydroxyapatite. *J. Liquid Chromatography & Rel. Technol.*, 2008, 32, 106-124.
33. A. Moatary, A. Teimouri, M. Bagherzadeh, A. N. Chermahini, R. Razavizadeh. Design and fabrication of novel chitin hydrogel/chitosan/nano diopside composite scaffolds for tissue engineering. *Ceram. Int.*, 2016, 43, 1657-1668.
34. L. Wang, C. Li. Preparation and physicochemical properties of a novel hydroxyapatite/chitosan-silk fibroin composite. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 68, 740-745.
35. S. Wang, L. Shen, Y. Tong, L. Chen, I. Phang, P. Lim, T. Liu. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. *Polymer Degradation & Stability*, 2005, 90, 123-131.
36. A. Teimouri, M. Azadi. Preparation and characterization of a novel chitosan/nanodiopside/nanohydroxyapatite composite scaffolds for tissue engineering applications. *Int. J. Polym. Mater. & Polym. Biomater.*, 2016, 65, 917-927.
37. J. Venkatesan, Z.-J. Qian, B. Ryu, N. A. Kumar, S.-K. Kim. Preparation and characterization of carbon nanotube-grafted-chitosan-natural hydroxyapatite composite for bone tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83, 569-577.
38. L. Ghorbanian, R. Emadi, S. M. Razavi, H. Shin, A. Teimouri. Fabrication and characterization of novel diopside/silk fibroin nanocomposite scaffolds for potential application in maxillofacial bone regeneration. *Int. J. Bio. Macromol.*, 2013, 58, 275-280.
39. W. Wei, L. Yang, W. Zhong, J. Cui, Z. Wei. Poorly crystalline hydroxyapatite: A novel adsorbent for enhanced fulvic acid removal from aqueous solution. *Appl. Sur. Sci.*, 2015, 332, 328-339.
40. Z. She, B. Zhang, C. Jin, Q. Feng, Y. Xu. Preparation and in vitro degradation of porous three-dimensional silk fibroin/chitosan scaffold. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93, 1316-1322.
41. Y. Liu, M. Chen, H. Yongmei. Study on the adsorption of Cu(II) by EDTA functionalized Fe₃O₄ magnetic nano-particles. *Chem. Eng. J.*, 2013, 218, 46-54.
42. Y.-M. Hao, C. Man, Z.-B. Hu. Effective removal of Cu(II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. *J. Hazardous Mater.*, 2010, 184, 392-399.

43. G. Kousalya, M. R. Gandhi, C. S. Sundaram, S. Meenakshi. Synthesis of nano-hydroxyapatite chitin/chitosan hybrid biocomposites for the removal of Fe(III). *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82, 594-599.
44. A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde. *J. Hazardous Mater.*, 2008, 151, 372-379.
45. F. Mai, C. Chen, J. Chen, S. Liu. Photodegradation of methyl green using visible irradiation in ZnO suspensions: determination of the reaction pathway and identification of intermediates by a high-performance liquid chromatography–photodiode array–electrospray ionization–mass spectrometry method. *J. Chromatogr. A*, 2008, 1189, 355-365.
46. Z. M. El-Bahy, M. M. Mohamed, F. I. Zidan, M. S. Thabet. Photo-degradation of acid green dye over Co–ZSM–5 catalysts prepared by incipient wetness impregnation technique. *J. Hazardous Mater.*, 2008, 153, 364-371.
47. A. E. H. Machado, J. A. de Miranda, R. F. de Freitas, E. T. F. Duarte, L. F. Ferreira, Y. D. Albuquerque, R. Ruggiero, C. Sattler, L. de Oliveira. Destruction of the organic matter present in effluent from a cellulose and paper industry using photocatalysis. *J. Photochem. & Photobiol. A*, 2003, 155, 231-241.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ГОРЯЧОПРЕССОВАННЫЙ ИЗОТОПМОДИФИЦИРОВАННЫЙ КАРБИД БОРА $^{10}\text{B}_4\text{C}$

З. З. Мествиришвили^{1,2}, Ш. Г. Зурабишвили^{1,2}, Т. З. Мествиришвили^{1,2},
Х. Т. Блуашвили¹, А. В. Сичинава³, Н. В. Джалабадзе²

¹ Национальный центр высоких технологий Грузии
Тбилиси, Грузия
zviad.mst@gmail.com

² Грузинский технический университет
Тбилиси, Грузия

³ Сухумский Институт физики и технологии им. Ильи Векуа
Тбилиси, Грузия

Принята 30 июня 2019 года

Аннотация

Образцы керамики $^{10}\text{B}_4\text{C}$ были получены методом горячего прессования при температуре 2100 °С и давлении 30 МПа. Образцы отжигали в вакууме при 1800 °С. Проведены оптические и растровые микроскопические исследования. Изучены физико-механические свойства керамики. Установлено влияние термической обработки на обрабатываемость, трещиностойкость, твердость, модуль упругости, а также на механическую прочность керамики.

1. Введение

Карбид бора, благодаря своим уникальным свойствам, является важным материалом для различных областей современной техники. Особенно примечательно его использование в ядерной технике, где он занимает лидирующую позицию среди нейтронопоглощающих материалов. $^{10}\text{B}_4\text{C}$ различного обогащения применяется для изготовления нейтронопоглощающих элементов в виде порошка и компактных изделий для стержней системы управления и регулирования ядерных реакторов [1 – 3]. Пленки $^{10}\text{B}_4\text{C}$ используются в качестве датчиков для измерения нейтронного потока [4 – 6].

Высокая твердость карбида бора (30 – 38 ГПа) и малый удельный вес (2.51 г/см³) определяют его использование в элитарной броне [7], из него изготавливают броню для легкой военной техники и вертолетов. Высокая твердость определяет его использование в абразивных материалах, из него изготавливают абразивные порошки, пасты и изделия в виде филеров [2, 3, 8, 9].

Карбид бора характеризуется высокой механической прочностью. Его модуль упругости составляет 296 – 460 ГПа [2, 8, 10]. Эти свойства увеличиваются в пределах гомогенности карбида бора ($\text{B}_{3.5}\text{C}$ – $\text{B}_{6.5}\text{C}$) с увеличением углерода [1]. Карбид бора также обладает высокой прочностью при сжатии и изгибе [2, 11].

Образцы карбида бора высокой плотности и прочности трудно получить из-за его жестких ковалентных связей и низкой пластичности [12]. Для получения высокоплотных изделий из карбида бора применяют горячее прессование при 1800 – 2200 °С и давлении 40 МПа, спекание при высоких давлениях (взрыв) и другие методы [10, 12, 13].

Карбид бора характеризуется ромбической структурой, содержащей икосаэдры и не обладает дальней упорядоченностью, что определяет его малую плотности дефектов решетки. Недостатки структуры карбида бора отражаются на его хрупкости и трещиностойкости. Трещиностойкость – одна из главных характеристик и для карбида бора составляет 2 – 3 МПа·м^{1/2}. По этому показателю карбид бора отстает от передовых керамик [2].

Низкая трещиностойкость отрицательно влияет на обрабатываемость, а также на его устойчивость против тепловых и механических ударов. Высокая хрупкость карбида бора определяют низкую устойчивость против напряжений, образующихся в нейтронном поле активной зоны ядерных реакторов. По мнению авторов [14], набухания карбида бора ($V/\Delta V$, где V – объем, а ΔV – его приращение) прямо пропорциональны числу атомов гелия, образующихся в результате (n,α)-реакции. Авторы работы [15] обнаружили, на примере облученных образцов $^{10}\text{B}_4\text{C}$ и $^{11}\text{B}_4\text{C}$ в быстром реакторе, что 25 % набухания $^{11}\text{B}_4\text{C}$ является результатом (n,α)-реакций, остальные 75 % вызваны радиационными дефектами. По работе [4], дефекты кристаллической решетки вызваны бомбардировкой α-частицами с энергией 2.79 МэВ, а также остаточным фоном быстрых нейтронов. По мнению авторов [10], нейтронное облучение образует термические и механические напряжения. Последнее вызвано образованием пузырьков гелия в виде пор, которые образуют цепи и вызывают микро- и макротрещины.

Высокая трещиностойкость необходима для изделия из $^{11}\text{B}_4\text{C}$, который считается одним из перспективных материалов для работы в узлах трения в нейтронном поле [16].

Большая часть работ, выполненных на карбиде бора, посвящена повышению трещиностойкости, которое достигается различными методами: легирование, использование нанопорошков и нановолокон, разработка композитов на основе карбида бора и др. [2, 8, 9, 17, 18].

Кроме вышеперечисленных, при исследовании области в технологии производства карбидных изделий применяется термическая обработка с целью улучшения его свойств, хотя научное обоснование этого метода очень скудное [2].

Целью наших исследований является изучение влияния термической обработки на физико-механические свойства на высокообогащенном изделии карбида бора $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

2. Экспериментальная часть

2.1. Изготовление образцов

При изготовлении образцов использовался порошок карбида бора, изготовленный в Национальном центре высоких технологий Грузии со следующими характеристиками: ^{10}B – 85.3 ат. %; В – 77.5, С – 22.3, Fe – 0.1 и Si – 0.05 мас. %; и D90 – 7.5, D50 – 3.2 и D10 – 0.8 мкм.

Цилиндрические образцы размерами D24 × 27 мм изготовили горячим прессованием со следующими параметрами: температура 2100 °С, усилие прессования 30

МПа. Скорость нагрева и охлаждения составляла 50 и 20 °С/мин., соответственно. Часть образцов была обработана в вакуумной печи ($T = 1800$ °С) термически для снятия натяжения. Обе группы образцов (термически обработанные и без обработки) обрабатывали механически алмазом до доведения размеров до $D23.5 \times 25$ мм.

2.2. Исследование образцов

Удельный вес образцов и относительная плотность были определены на основе геометрического измерения после механической обработки.

Керамография состояла из шлифования поверхностей образцов на полировочном аппарате с помощью шкурки SiC марки P180–220 и электрохимическим травлением 1 % водным раствором NaOH в условиях напряжения 5 – 10 В и силы тока 0.2 – 0.3 А.

Электрохимическое травление образцов было затруднено из-за высокой пористости. Лучший результат был достигнут при термической обработке образцов (термическое травление). Поверхностные микроскопические исследования были проведены на инверсионном металлургическом оптическом микроскопе IM7100 фирмы MEIJI TECHNO, а также на электронном микроскопе JSM–6510LV фирмы JEOL. Статическая / динамическая микротвердость и модуль упругости были определены стандартным методом на приборе DUN–211S фирмы SHIMADZU [2]. Испытания провели при десяти разных условиях нагрузки. На каждой загрузке были взяты 10 – 20 отпечатков.

Трещиностойкость определяли также стандартной формулой [19]

$$K_{IC} = 0.016 P \sqrt{\frac{E}{HC^3}} \quad (1)$$

с использованием данных, полученных на приборе DUN–211S. Испытания на сжатие образцов были проведены на гидравлическом давлении типа MC–1000.

3. Результаты и их обсуждение

После термической обработки размер образцов не изменился. Вес снизился на 0.1 %. Изменение веса вызвано высокотемпературным рафинированием.

На **Рисунке 1** представлена поверхность термически необработанного образца (TUHS) после полированной электрохимического травления (а); излом образца TUHS (б); поверхность полированного, термически обработанного образца (в); поверхность полированного, электрохимически травленного с последующей термической обработкой (г).

Очевидно, что термическое травление является лучшим методом для керамографии пористых керамических материалов. На **Рисунках 1а** и **б** границы зерен не просматриваются, хотя по пористости можно судить о том, что размер зерна в большинстве случаев не превышает 5 мкм. Поры равномерно распределены. Их средний размер составляет 2 – 4 мкм. На снимке видно, что размер основных зерен составляют 3 – 5 мкм, хотя есть и относительно крупные зерна размером 7 – 9 мкм. На **Рисунках 1в** и **г** хорошо видны границы зерен, размер большинства зерен не превышает 5 мкм. В редких случаях встречаются зерна размерами 10 мкм. Термическая обработка не влияет на размер зерна. В обоих случаях средние зерна в керамике примерно в два раза больше исходного порошка. Наблюдается большое количество двойниковых зерен.

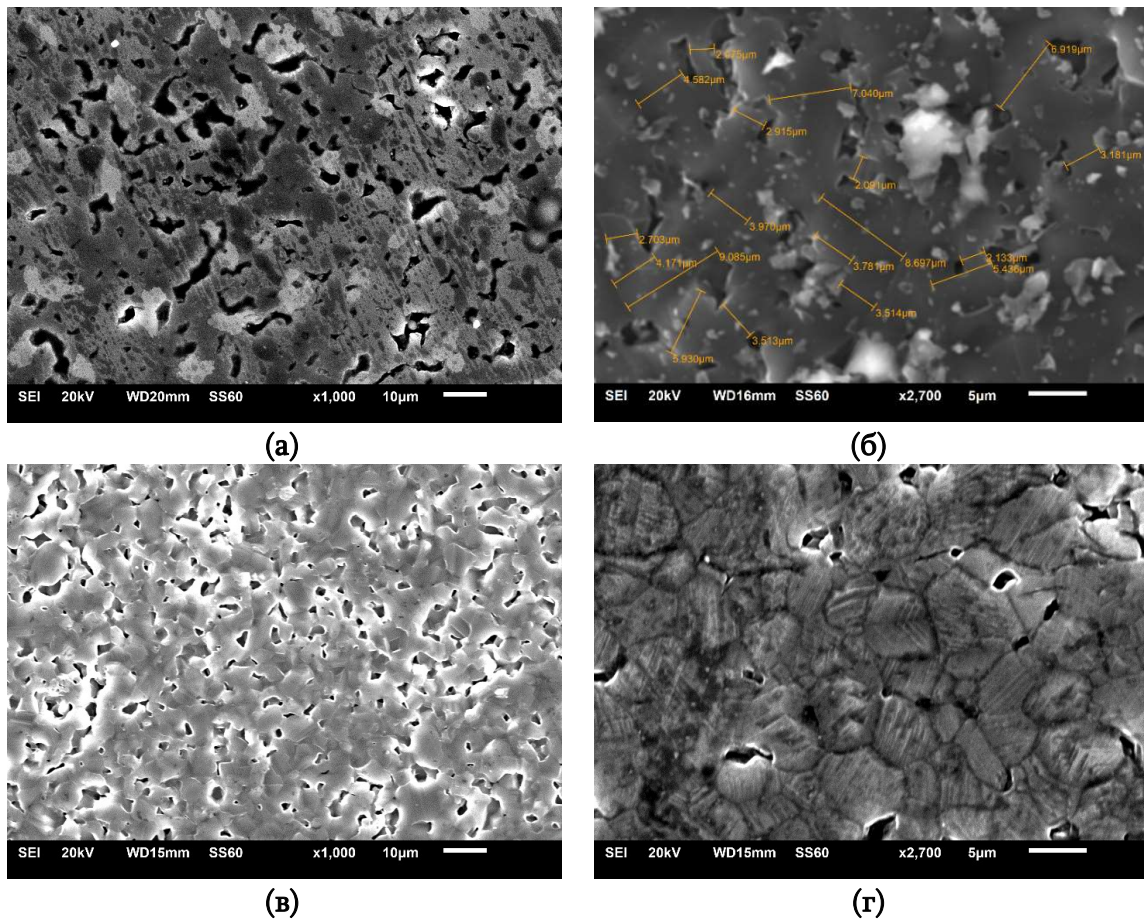


Рисунок 1. TUHS и THS поверхности и излом.

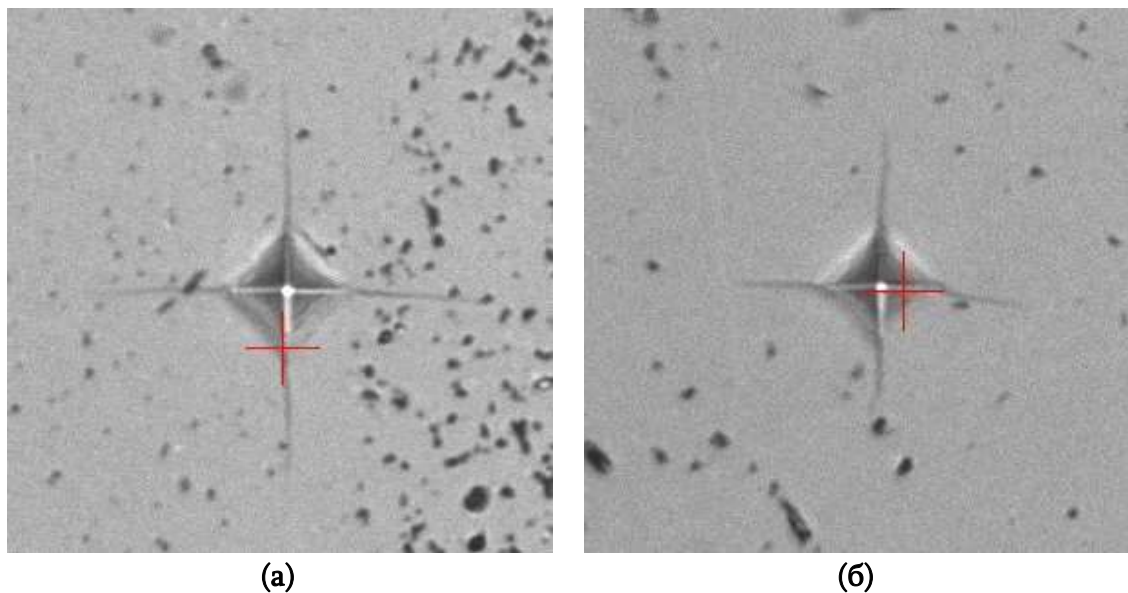


Рисунок 2. Отпечатки индентора на полированных поверхностях TUHS (а) и THS (б).

На **Рисунке 2** приведены отпечатки индентора Викерса на образцах TUHS (а) и THS (б) при 150 г нагрузке. Размер и форма отпечатков одинаковы, на обоих рисунках видны трещины, характерные для карбида бора. В случае THS длина трещин намного меньше по сравнению с TUHS, что может быть объяснено более высокой трещиностойкостью THS.

На **Рисунке 3** показаны графики, полученные с помощью программ прибора DUN-211S.

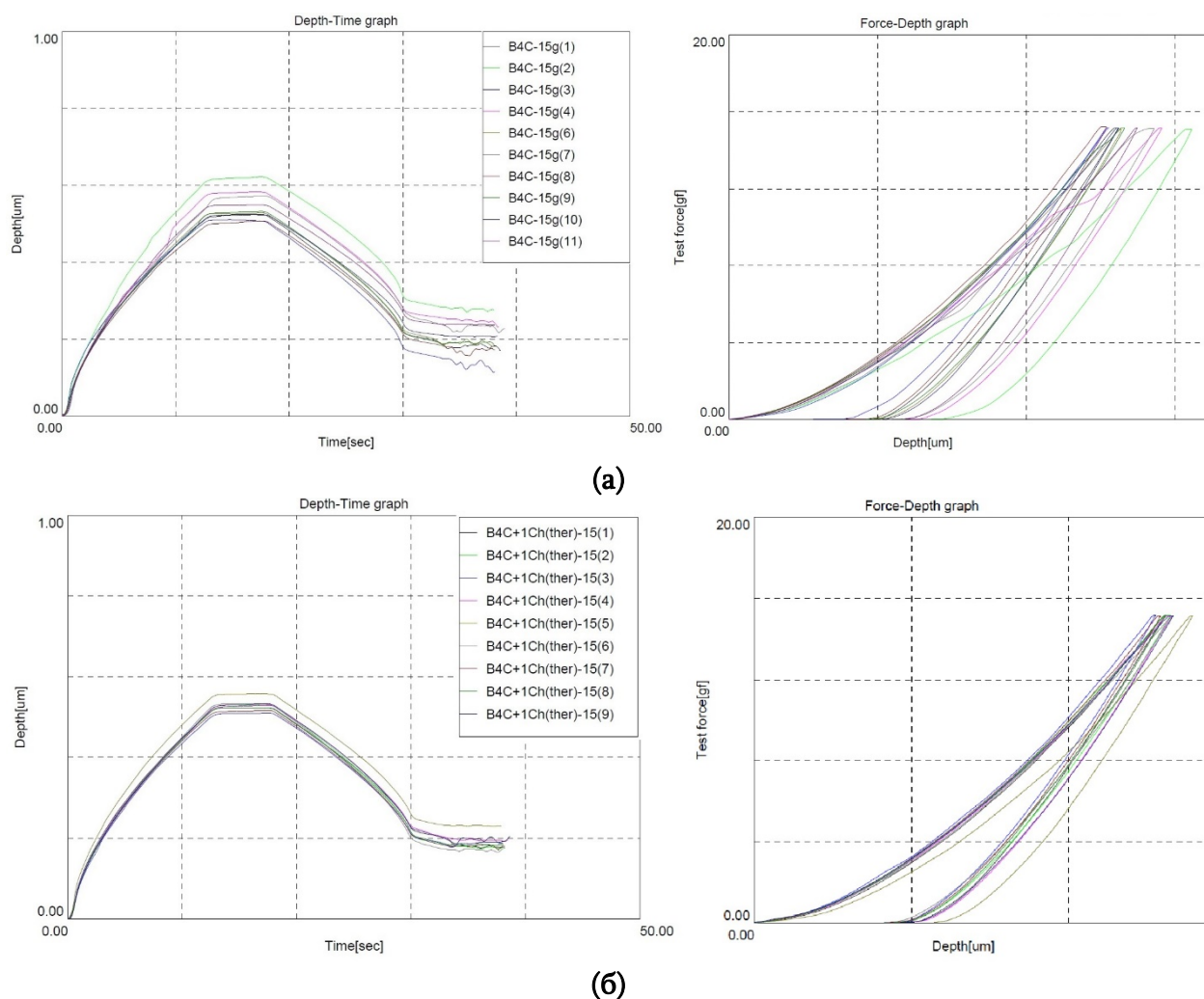


Рисунок 3. Графики зависимости параметров измерения на приборе DUN-211S: TUHS (а) и TNS (б) при нагрузке 15 г.

Графики слева иллюстрируют глубину отпечатка в зависимости от времени теста. Графики справа иллюстрируют глубину отпечатка в зависимости от нагрузки. Графики TUHS разбросаны и нестабильны. Есть несколько мест, где проваливается индентор. Графики же TNS стабильны. Средняя глубина отпечатка как под нагрузкой, так и после снятия нагрузки низка по сравнению с TUHS. Следовательно, высока как динамическая, так и статическая твердости (последняя не измерена из-за малого размера отпечатка).

В **Таблице 1** приведены основные результаты измерения физико-механических характеристик. Относительная плотность 85 – 90 % необходима для поглощающего элемента из карбида бора с целью увеличения ресурса, уменьшения распухания и фрагментация. В порах размещается часть атомов гелия, который выделяется за счет n, α -реакции, другая часть гелия выделяется, и этому способствуют поры карбида бора. Следующее увеличение пористости резко снижает прочностные свойства. Показатели прочности образца TUHS близки к показателям, приведенным в литературных данных [10]. Необходимо отметить заметное увеличение прочностных свойств после термической обработки.

Таблица 1. Физико-механические характеристики образцов.

№	Характеристики	Результаты измерений	
		TUHS	THS
1	Относительная плотность, %	88 – 89	89 – 90
2	Прочность на сжатие, МПа	700	930
3	Динамическая твердость DHV, ГПа (0.1 Н)	19.2	19.6
4	Статическая твердость HV, ГПа (0.1 Н)	25.6	27.6
5	Модуль упругости E , ГПа (0.1 Н)	380	411
6	Трещиностойкость, K_{Ic} , МПа·м ^{1/2} (0.1 Н)	2.12	2.64

Остальные показатели, приведенные в таблице, соответствует одной той же нагрузке (100 г). Все характеристики вышеуказанной нагрузке улучшаются после термической обработки. Характеристики измерений на каждой нагрузке представлены в виде графиков на Рисунках 4 и 5.

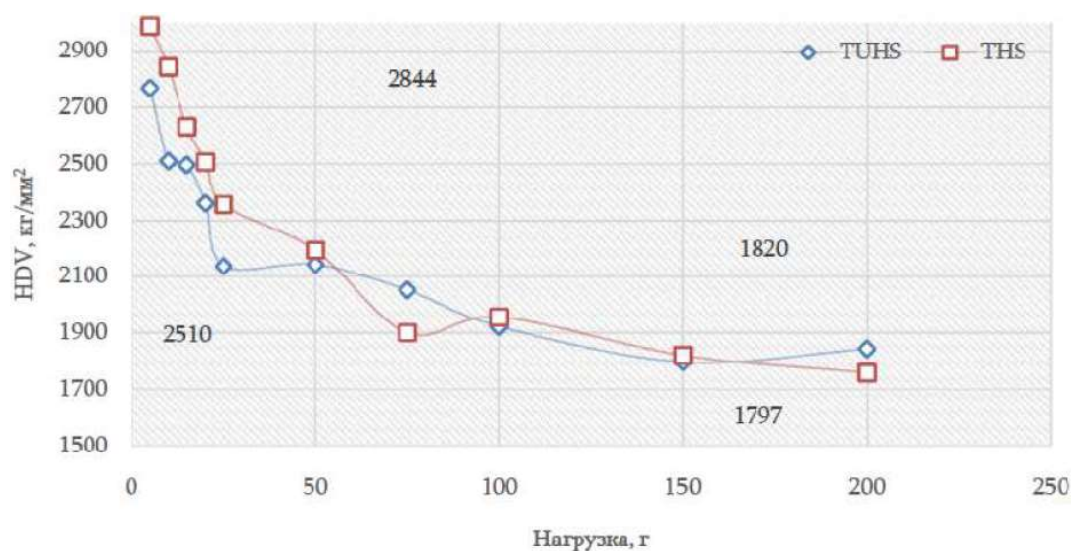


Рисунок 4. Зависимость динамической твердости от нагрузки.

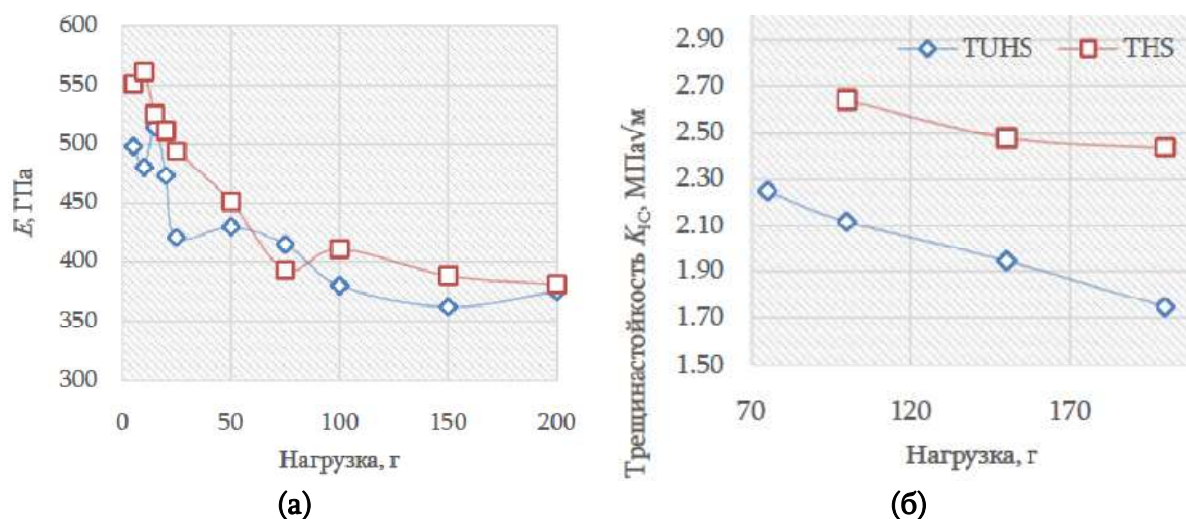


Рисунок 5. Зависимость модуля упругости (а) и трещиностойкости (б) от нагрузки.

Микротвердость THS на 10 % превышает микротвердость TUHS при низких нагрузках (5 – 25 г). По сравнению с более высокими нагрузками (50 – 200 г) разница уменьшается.

Зависимость модуля упругости от нагрузки аналогична зависимости нагрузка-твердость. С увеличением нагрузки модуль упругости уменьшается. После термической обработки модуль упругости значительно увеличен. Разница между модулем упругости TUHS и THS при различных нагрузках практически не меняется.

Что касается трещиностойкости, после термической обработки она увеличилась на 25 – 40 %. Увеличение трещиностойкости, по все вероятности, вызвано снятием теплового напряжения, что, как мы отмечали раньше, является большой проблемой для керамических изделий, полученных горячим прессованием.

4. Заключение

Изготовлены образцы $^{10}\text{B}_4\text{C}$ горячим прессованием при температуре 2100 °С и давлении 30 МПа после следующей термообработкой в вакууме при температуре 1800 °С.

Изучено влияние термической обработки на обрабатываемость и физико-механические свойства $^{10}\text{B}_4\text{C}$.

Термическая обработка не повлияла на изменение размеров образцов. Не изменился также и размер зерен – один из функциональных характеристик керамики.

Термическая обработка благоприятно влияет на механическую обработку, уменьшает размер и количество сколов. Прочность на сжатие увеличилась на 33 %.

Твердость и модуль упругости, измеренные микроинденторами при низких нагрузках после термической обработки, резко улучшились. Эта тенденция уменьшается при высоких нагрузках и, наконец, исчезает.

Термическая обработка благоприятно влияет на снятие термических натяжений, стабилизирует и гомогенизирует микроструктуру. Наподобие металла наблюдается процесс «отпуска» – снижение твердости и увеличение трещиностойкости.

Ссылки

1. V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, M. Chhowalla. Boron carbide: Structure, properties, and stability under stress. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, 94, 11, 3605-3628.
2. Z. Mestvirishvili, I. Bairamashvili, V. Kvatchadze, N. Rekhviashvili. Thermal and mechanical properties of $\text{B}_4\text{C}-\text{ZrB}_2$ ceramic composite. *J. Mater. Sci. & Eng. B*, 2015, 5, 9-10, 385-393.
3. K. Gillet, G. Roma, J.-P. Crocombette, D. Gosset. The influence of irradiation induced vacancies on the mobility of helium in boron carbide. *J. Nucl. Mater.*, 2018, 512, 288-296.
4. Yu. A. Bykovskii, K. N. Zaitsev, P. J. Kervalishvili, I. N. Nikolaev, A. A. Portnov, S. O. Shalamberidze. Neutron fluence sensor based on boron carbide. *Tech. Phys. Lett.*, 1993, 19, 7, 457-458.
5. P. J. Kervalishvili, G. S. Karumidze, Sh. Sh. Shavelashvili, G. I. Kalandadze, S. O. Shalamberidze. Semiconductor sensor for neutrons. *Sensors & Actuators A*, 1993, 36, 43-45.

6. P. J. Kervalishvili, S. O. Shalamberidze Yu. A. Bykovskii. Oriented boron carbide films produced by laser spraying. *Proc. Am. Inst. Phys.*, 1991, 524-527.
7. H. Werheit, M. H. Manghnani, U. Kuhlmann, A. Hushur, S. Shalamberidze. Mode Gruneisen parameters of boron carbide. *Solid State Sci.*, 2017, 72, 80-93.
8. A. Nino, A. Tanaka, Sh. Sugiyama, H. Taimatsu. Indentation size effect for the hardness of refractory carbides. *Mater. Trans.*, 2010, 51, 9, 1621-1626.
9. A. U. Khan, V. Domnich, R. A. Haber. Boron carbide-based armors: Problems and possible solutions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2017, 96, 6, 30-36.
10. В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. П. Клочков, В. Б. Пономаренко, Е. М. Муралева, Т. М. Гусева. Поглощающие материалы стержней управления ядерных реакторов, 2012, Ульяновск, 57-95.
11. T. G. Abzianidze, A. M. Eristavi, S. O. Shalamberidze. Strength and creep in boron carbide (B_4C) and aluminum dodecaboride ($\alpha\text{-AlB}_{12}$). *J. Solid State Chem.*, 2000, 154, 1, 191-193.
12. G. I. Kalandadze, S. O. Shalamberidze, A. B. Peikrishvili. Sintering of boron and boron carbide. *J. Solid State Chem.*, 2000, 154, 1, 194-198.
13. H. Werheit, S. Shalamberidze. Advanced microstructure of boron carbide. *J. Phys. Cond. Matter*, 2012, 24, 38, 385-406.
14. T. Maruyama, Sh. Onose, T. Kaito, H. Horiuchi. Effect of fast neutron irradiation on the properties of boron carbide pellet. *J. Nucl. Sci. & Technol.*, 1997, 34, 10, 1006-1014.
15. Y. Morohashi, T. Maruyama, T. Donomae, Y. Tachi, Sh. Onose. Neutron irradiation effect on isotopically tailored $^{11}\text{B}_4\text{C}$. *J. Nucl. Sci. & Technol.*, 2008, 45, 9, 867-872.
16. I. A. Bairamashvili, M. V. Galustashvili, J. Sh. Jobava, V. G. Kvatchadze, Z. Z. Mestvirishvili. Composite ceramics based on boron carbide enriched in isotope ^{11}B as a promising radiation resistant structural material. *Nano Studies*, 2013, 8, 305-310.
17. T. Jianga, H. Jinb, Zh. Jina, J. Yanga, G. Qiaoa. An investigation of the mechanical property and thermal shock behavior of machinable $\text{B}_4\text{C}/\text{BN}$ ceramic composites. *J. Ceram. Proc. Res.*, 2009, 10, 1, 113-116.
18. B. M. Moshtaghioun, A. L. Ortiz, D. Gomez-Garcia, A. Dominguez-Rodriguez. Toughening of super-hard ultra-fine grained B_4C densified by spark-plasma sintering via SiC addition. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, 1395-1401.
19. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness – I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64, 533-538.

ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიის
აქტუალური პრობლემები და მისი
საქართველოში დანერგვის პერსპექტივები¹

დ. არუთინოვი

ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
ditoaru93@gmail.com

მიღებულია 2018 წლის 1 სექტემბერს

ანოტაცია

ერთი მხრივ, მოსახლეობის სიმსივნური დაავადებებით გამოწვეული სიკვდილიანობის ზრდა მსოფლიოში და, მეორე მხრივ, ნაწილაკთა ამაჩქარებელი ტექნიკის სწრაფი განვითარება საშუალებას იძლევა ახლებურად შევხედოთ ონკოლოგიური ავადმყოფებისათვის მაღალტექნოლოგიური დახმარების აღმოჩენაში სხვადასხვა სახის სხივურ თერაპიათა გამოყენების ეფექტურობის გაზრდის საკითხს. ამასთან ერთად, უნდა გავითვალისწინოთ, რომ, თანამედროვე წარმოდგენებით, თითოეული ავთვისებიანი სიმსივნე ე.წ. სისტემური დაავადებაა და რომ სტანდარტული სახის სიმსივნეების მკურნალობის მეთოდები განსხვავებულია დისემინირებული და სისტემური დაავადებებისათვის, ისევე როგორც ამგვარი დაავადებების ადგილობრივად გავრცელებული პროცესებისათვის. სხივური თერაპია ამა თუ იმ სახის გამოსხივებით (რენტგენული ან გამა-სხივები, ელექტრონები, პროტონები, ნეიტრონები, იონები და ა.შ.) მოქმედებს უშუალოდ სიმსივნეზე. კლინიკური ონკოლოგიის მეთოდებს შორის მას ერთ-ერთი წამყვანი ადგილი უკავია. მსოფლიო ჯანდაცვის ორგანიზაციის მონაცემებით, 70 – 75 % ონკოლოგიური ავადმყოფებისა საჭიროებს სხივურ თერაპიას. დღეს ის კონსერვატიული მკურნალობის წამყვანი მეთოდია და ონკოლოგიურ ავადმყოფებისათვის გამოიყენება ამგვარი მკურნალობის როგორც რადიკალური, ისე – პალიატიური ვარიანტები. ყოველი მეხუთე ავადმყოფი შეიძლება იქნას გამოჯანმრთელებული სხივური მეთოდით. სხივური თერაპიის უპირატესობებს შეგვიძლია მივაკუთვნოთ მისი შედარებით ადვილი გადატანა პაციენტთა მიერ, ადრეულ სტადიებზე ზოგიერთი სიმსივნის მდგრადი განკურნების შესაძლებლობა დაზიანებული ორგანოს ფუნქციის შენარჩუნებით და სხვა. დამოუკიდებელი პალიატიური თერაპიისას კი არაოპერაბელურ შემთხვევებში სხივური მკურნალობის გამოყენება სხვა სამკურნალო ღონისძიებათა შორის ყველაზე უფრო ეფექტურია. კონკრეტულად ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია (ბნჩთ)

¹ სტატია წარმოდგენს ავტორის მიერ 2018 წელს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში (ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი – სამედიცინო ფიზიკის სამაგისტრო პროგრამა) დაცული სამაგისტრო ნაშრომის (სამეცნიერო ხელმძღვანელი: პროფ. ლ. ჩხარტიშვილი) პუბლიკაციას.

მულტიდისციპლინურ ამოცანას წარმოადგენს. ბნჩთ-ის რეალიზებისათვის აუცილებელია სხვადასხვა მიმართულების სპეციალისტთა – ექიმები, ბიოლოგები, ფიზიკოსები, ქიმიკოსები და ინჟინრები – თანამშრომლობა. კვლევების პრიორიტეტული მიმართულებები კი არის ბორის გადამტანი ახალი ნაერთების შემუშავება ამ თერაპიის ეფექტურობის გაზრდისათვის, ჯანმრთელი ქსოვილების დაზიანების რისკის შემცირება, ნეიტრონების ახალი წყაროების გამოყენება და უკვე არსებული – სრულყოფა, დოზიმეტრია, ამ თერაპიასთან დაკავშირებული მთელი რიგი გამოყენებითი ამოცანების გადაწყვეტა და შედეგების დანერგვა კლინიკურ პრაქტიკაში. ამდგვარი მეთოდების რეალიზება საშუალებას იძლევა მივაღწიოთ მკურნალობის მაღალ რეზულტატურობას სიმსივნის მიმდებარე ნორმალური ქსოვილების მიერ დასხივების დოზის დამაკმაყოფილებელი გადატანით. ბნჩთ ფაქტიბრივად უალტერნატივო მეთოდია ავადმყოფთა სამკურნალოდ ტვინის ისეთი სიმსივნეებით, როგორცაა, მაგალითად, მულტიფორმული გლიობლასტომები და ანაპლასტიკური ატროციტომა. ბნჩთ ხარისხობრივად აუმჯობესებს განკურნების ეფექტურობას თანამედროვე მკურნალობის სხვა ვარიანტებთან შედარებით. დაწყებულია ღვიძლის მრავალრიცხოვანი მეტასტაზების (რომლებიც დღევანდელ დღემდე პრაქტიკულად ინკურაბელურად რჩება) ბნჩთ-ის გამოყენებით მკურნალობის წარმატებული კლინიკური კვლევები. როგორც საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციებისა და ბნჩთ-სთან დაკავშირებული შეხვედრების მასალათა ანალიზი გვიჩვენებს, ეს მიმართულება ვითარდება მსოფლიოს დაახლოებით 30 სამეცნიერო ცენტრსა და 200-ზე მეტ ლაბორატორიაში. სულ უფრო და უფრო ფართოვდება ამ თერაპიის გამოყენებათა სპექტრი, სრულყოფას განიცდის ეპისითური ნეიტრონების კონის წარმომქმნელი ტექნიკა, გრძელდება ისეთი ახალი პრეპარატების ინტენსიური სინთეზი ან შერჩევა, რომლებსაც ახასიათებთ სიმსივნეში დიდი რაოდენობით დაგროვების უნარი. ნეიტრონთა წყაროებად გამოიყენება ბირთვული რეაქტორები, ციკლოტრონები ნეიტრონების წარმომქმნელი სამიზნეებით, წრფივი ამაჩქარებლები, იზოტოპური წყაროები და სხვა. ნაშრომში გაანალიზებულია ის მნიშვნელოვანი როლი, რასაც ასრულებენ, ზოგადად, სხივური თერაპიები სიმსივნურ დაავადებებთან წინააღმდეგ ბრძოლაში და, კერძოდ, წვლილი, რისი შეტანაც შეუძლია ამ საქმეში ბნჩთ-ს. მოკლედ არის დახასიათებული არსებული, მათ შორის, უახლესი ლიტერატურული წყაროები. აღწერილია სხივური თერაპიები. მოცემულია, ზოგადად, მძიმე ნაწილაკების და, კერძოდ, ნეიტრონების ნაკადებით დასხივების თერაპიული ეფექტების დახასიათება, ასევე – ამ მიზნის მისაღწევად საჭირო აპარატურის ძირითადი პარამეტრები. გადმოცემულია საკუთრივ ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიის არსი და მიდგომის მეთოდოლოგია, დახასიათებულია საჭირო პარამეტრების მქონე ნეიტრონული წყაროები, ჩამოყალიბებულია ბნჩთ-ში პრეპარატებად გამოსადეგი ქიმიური ნაერთებისადმი წაყენებული მოთხოვნები, აღწერილია ბიოლოგიურ ობიექტებში ბორის შემცველობის გაზომვის მეთოდები, ასევე მოწოდებულია ინფორმაცია საზღვარგარეთ არსებული ბნჩთ-ის თანამედროვე ცენტრების თაობაზე. ნაშრომში წარმოდგენილია ინტერვიუები რადიაციულ თერაპიათა ექსპერტებთან საქართველოში და, შეძლებისდაგვარად, შეჯამებული და განზოგადებულია რესპოდენტთა პასუხები. ჩამოყალიბებულია ის რეკომენდაციები საქართველოში ბნჩთ-ის დანერგვის შესახებ, რომლებიც ავტორმა შეიმუშავა სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებული ინფორმაციისა და მის მიერ ექსპერტთა ინტერვიუების შედეგების ანალიზით. ეს რეკომენდაციები შეეხება პრობლემის ყველა ძირითად ასპექტს,

როგორცაა: მოწყობილობის ფუნქციონირების პირობები, მომსახურე პერსონალის შემადგენლობა და კვალიფიკაცია, ტექნიკური თანამშრომლობა და კომუნიკაცია შესაბამისი მიმართულების კლინიკებთან და ასოციაციებთან, პროცედურების განხორციელება, პრეპარირება, მოწყობილობისათვის საჭირო რესურსების უზრუნველყოფა, გეოგრაფიული ფაქტორები, საზოგადოებასთან ურთიერთობის საკითხები და სხვა. ავტორის ბოლოთქმასა და დასკვნებში გამოკვეთილია საქართველოში ბნით-ის დანერგვისათვის ხელშემწყობი და ხელშემშლელი ფაქტორები.

1. შესავალი – ლიტერატურული წყაროების მოკლე დახასიათება

ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების ზრდა კვლავინდებურად რჩება ერთ-ერთ ყველაზე უფრო აქტუალურ პრობლემად არა მარტო მედიცინასა და ბიოლოგიაში, არამედ – საზოგადოების სოციალურ ცხოვრებაშიც, რადგანაც იგი მთელი კაცობრიობის ინტერესებს ეხება. ამიტომ თანამედროვე რადიოლოგიის ერთ-ერთი ამოცანაა სხივურ და (ქიმიურთან) კომბინირებულ თერაპიებში ახალი მეთოდების ძიება მათი ეფექტურობის ამაღლების მიზნით. ეს გულისხმობს სიმსივნის მაქსიმალურ დაზიანებას ან მის სრულ აღმოფხვრას ისე, რომ ჯანმრთელი ქსოვილი მინიმალურად დაზიანდეს.

სხივური და ქიმიური თერაპიების წარმატებების მიუხედავად, ჯერ კიდევ მიუღწეველია ისეთ დაავადებათა მკურნალობა, როგორცაა თავის ტვინის მულტიფორმული გლიომლასტომები, გლიომები, მელანომები და მათი მეტასტაზები. საქმე ისაა, რომ ყველა ამ სახის დაავადების მკურნალობა, როგორც წესი, აზიანებს რა სიმსივნურ ქსოვილებს იმავდროულად შესამჩნევად ზემოქმედებს დასხივების არეალში მოხვედრილ ჯანმრთელ ორგანოებზეც. ამგვარი დაავადებების წარმატებით მკურნალობისათვის საჭიროა, ერთი მხრივ, ადრეული დიაგნოსტიკა და, მეორე მხრივ, თერაპიის ტიპის ადეკვატური შერჩევა. ეს კი შეუძლებელია მკურნალობის მეთოდების შემდგომი განვითარებისა და სრულყოფის და, ასევე, მედიცინაში თანამედროვე მაღალტექნოლოგიური ტექნიკის დანერგვის გარეშე.

იმ კითხვაზე პასუხის გასაცემად, თუ რას წარმოადგენს კიბოს გავრცელება, როგორც სამედიცინო პრობლემა, მივმართოთ არსებულ სტატისტიკურ მონაცემებს. კიბოს კვლევის საერთაშორისო სააგენტოს – კკსს (International Agency for Research on Cancer – IARC) მონაცემებით, ყოველწლიურად მსოფლიოში ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების დაახლოებით 10 მლნ შემთხვევა რეგისტრირდება და 6 მლნ-ზე მეტი ადამიანი იღუპება ამ პათოლოგიით. ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების რაოდენობის ყოველწლიური ზრდის ტემპი დაახლოებით 2 %-ია, რაც 0.3 – 0.5 %-ით აღემატება მოსახლეობის რაოდენობის ზრდის მაჩვენებელს. ამ დაავადებით გამოწვეული ლეტალური შედეგების 2/3 ნაწილზე მეტი რეგისტრირდება ერთ სულ მისახლეზე დაბალი და საშუალო შემოსავლის მქონე ქვეყნებში. ამასთან დაკავშირებით გვინდა შევნიშნოთ, რომ საქართველო სწორედ საშუალოდ დაბალი შემოსავლების ქვეყნების ჯგუფს მიეკუთვნება.

არანაკლებ შემამფოთებელია ჯანდაცვის საერთაშორისო ორგანიზაციის – ჯსო (World Health Organisation – WHO) ექსპერტების პროგნოზიც: არსებული ტენდენციების გათვალისწინებით ყოველწლიური ონკოლოგიური ავადობა მსოფლიოში 2020 წლისათვის 2002 წელთან შედარებით 10.9-დან 16 მლნ-მდე გაიზრდება, ხოლო სიკვდილიანობა – 6.7-დან 10.3 მლნ-მდე. სიმსივნური დაავადებების შედეგად გლობალური სიკვდილიანობა 2030 წლისათვის გაიზრდება 45 %-ით 2007 წელთან

შედარებით (აბსოლუტურ მაჩვენებლებში ეს არის ზრდა 7.9-დან 11.5 მლნ-მდე). თუმცა, ეს უპირატესად მოსახლეობის მატებისა და დაბერების ხარჯზე მოხდება. აღნიშნული შეფასება პროგნოზირებს სიკვდილიანობის უმნიშვნელო შემცირებას მდიდარ ქვეყნებში. ამავე პერიოდში ახალ დაავადებულთა რიცხვი გაიზრდება 11.3-დან (2007 წელს) 15.5 მლნ-მდე (2030 წელს). ონკოლოგიურ დაავადებათა გავრცელების მოსალოდნელი პროცენტული ზრდა 2030 წლისათვის 2008 წელთან შედარებით დაბალი, საშუალოდ დაბალი, საშუალო და მაღალი შემოსავლების მქონე ქვეყნებში, შესაბამისად, იქნება 82, 70, 58 და 40 %. კვსს-ის გამოთვლებით, ევროპაში ყოველწლიურად მოსალოდნელია სიმსივნური დაავადების 2.9 მლნ ახალი და 1.7 მლნ ლეტალური შემთხვევა.

არსებულ ლიტერატურულ მონაცემებზე დაყრდნობით დავახასიათოთ ამგვარი დაავადებებისათვის გამიზნული სხივური თერაპიები ზოგადად და, კერძოდ, ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია – ბნჩთ (Boron Neutron Capture Therapy – BNCT).

ბორის ^{10}B იზოტოპის ბირთვის მიერ სითბური ენერჯის მქონე ნეიტრონის შთანთქმაზე დაფუძნებულ თერაპიას განვითარების საკმაოდ ხანგრძლივი ისტორია აქვს. საკმარისია ითქვას, რომ ეს იდეა 1932 წელს ნეიტრონის აღმოჩენიდან სულ მალე, 1936 წელს, იქნა გ. ლ. ლოხერის მიერ შემოთავაზებული [1]. აქედან მოყოლებული აღნიშნულ თემაზე პერიოდულად ქვეყნდებოდა განვლილი ეტაპების შემაჯამებელი სტატიები და მონოგრაფიები. მითითებები ადრინდელ მიმოხილვებზე შეიძლება ვნახოთ მასალებისა და ნაერთების რადიაციული სინთეზისადმი მიძღვნილი კოლექტიური მონოგრაფიის მე-3 თავში [2], რომელშიც განხილულია ნეიტრონული ნაკადების ურთიერთქმედება ბორშემცველ მასალებთან და ცალკე პარაგრაფი (კერძოდ, § 3.8) ეთმობა ბორის მიერ ნეიტრონის შთანთქმის თერაპიას.

გარდა ამისა, ქვემოთ ჩვენ ძირითადად დავეყრდნობით ატომური ენერჯის საერთაშორისო სააგენტოს – აესს (International Atomic Energy Agency – IAEA) დოკუმენტს IAEA-TECDOC-1223, რომელსაც კოლექტიური მონოგრაფიის სახე აქვს [3] და სადაც დეტალურად აღწერილია ბნშთ-ის სტატუსი. აგრეთვე, გავეცანით წიგნებს [4 – 6], რომლებშიც გაანალიზებულია ასეთი თერაპიის თანამედროვე მდგომარეობა და სამომავლო პერსპექტივები.

ადრინდელი, მრავალრიცხოვანი მიმოხილვებიდან გამოვყოფდით სამს [7 – 9]: აქ თვალსაჩინოდ დახასიათებულია ბნშთ-ის, როგორც დისციპლინათაშორისი მიდგომის, ფიზიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური ასპექტები, შესაბამისად.

ზოგადი წარმოდგენები ბიოლოგიასა და მედიცინაში ნანომასალების გამოყენების თაობაზე მოკლედ ჩამოყალიბებულია, მაგალითად, სტატიებში [10, 11]. კონკრეტულად ბნშთ-ში ბორის გადამტან აგენტებად ბორწყალბადური კლასტერების გამოყენების თაობაზე არსებული ინფორმაცია შეჯამებული იყო მიმოხილვაში [12]. სუპრამოლეკულებისა და ნანოტრანსპორტის (ნანონაწილაკური მასალების) ამავე მიზნით გამოყენება აღწერილია, შესაბამისად, სტატიაში [13] და ეკოლოგიური მასალების უახლესი ენციკლოპედიის შესაბამის თავში [14]. აღსანიშნავია, რომ გასულ წელს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში დაცული სამაგისტრო ნაშრომი [15] ეხებოდა ბნშთ-ში ბორის გადამტან აგენტებად ბორის ნიტრიდის ნანოსტრუქტურების გამოყენების შესაძლებლობას.

ცნობარში [16] მოცემულია მნიშვნელოვანი ინფორმაცია რადიაციული და, კერძოდ, ნეიტრონული უსაფრთხოების თაობაზე.

აქ გამოყენებული ლიტერატურის ამ მოკლე მიმოხილვით შემოვიფარგლებით. ლიტერატურის დეტალური შინაარსობრივი ანალიზი მოცემული იქნება მომდევნო

განყოფილებაში. ასეთი ანალიზისა და დარგის სპეციალისტებთან ინტერვიუების საფუძველზე გაკეთდება სათანადო დასკვნები და შემოთავაზებული იქნება რეკომენდაციები ბნშთ-ის საქართველოში დანერგვისათვის.

2. სხივური თერაპიების ზოგადი დახასიათება

ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში პაციენტის მკურნალობის ტაქტიკის ადეკვატური არჩევისათვის აუცილებელია, რომ მკურნალი ექიმი ინფორმირებული იყოს ხელმისაწვდომი თერაპიების შესაძლებლობების თაობაზე. ქვემოთ მოცემულია სხივური თერაპიების ზოგადი დახასიათება ამ კუთხით.

სხივური თერაპია ონკოლოგიურ დაავადებებთან ბრძოლის ძირითად მეთოდებს განეკუთვნება. ონკოლოგიურ დაავადებათა 70 %-ზე მეტის მკურნალობა ამა თუ იმ ფორმით სხივურ თერაპიებს საჭიროებს. ამასთან ერთად, შემთხვევათა სულ მცირე 20 %-ში გამართლებულია გამოყენებულ იქნას ე.წ. მკვრივი მაიონიზებული გამოსხივება ანუ მძიმე დამუხტული ნაწილაკები და ნეიტრონები.

ნებისმიერი სხივური თერაპიის ძირითადი ამოცანაა მაქსიმალური დამაზიანებელი ეფექტის გამოწვევა სიმსივნურ ქსოვილში ნორმალური უჯრედების რაც შეიძლება მცირე დაზიანებით. ეს მიზანი პირველ რიგში მიიღწევა სხვადასხვა სახის გამოსხივების (ელექტრომაგნიტური გამოსხივება, ელემენტარული ნაწილაკები, იონები) გამოყენებით და დასხივების ენერჯის ვარირებით, რადგანაც სწორედ ამ ფაქტორებზეა დამოკიდებული გამოსხივების შეღწევისუნარიანობა და დასხივების დოზების სივრცული განაწილების ხასიათი.

სხივური პროცედურების ჩასატარებლად იყენებენ სპეციალური მოწყობილობების (რენტგენული აპარატები, მსუბუქი ნაწილაკების ციკლური და წრფივი ამაჩქარებლები, მძიმე ნაწილაკების ამაჩქარებლები) მიერ შექმნილ გამოსხივებას, და ასევე – ბუნებრივი და ხელოვნური რადიოაქტიური იზოტოპების (კობალტი, ცეზიუმი, კალიფორნიუმი, იოდის და ა.შ.) გამოსხივებას. სხივური მკურნალობის ეფექტურობა უმეტესწილად დამოკიდებულია გამომასხივებელზე და, შესაბამისად, გამოსხივების ხასიათზე, მის სიმძლავრეზე და პაციენტის მიერ მიღებული დასხივების ჯამურ დოზაზე.

ხანგრძლივმა მსოფლიო გამოცდილებამ სხივურ თერაპიაში, რომელიც პირველ რიგში დაფუძნებულია გამა- და ელექტრონულ გამოსხივებებზე, გვაჩვენა, რომ მთელი რიგი ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების მკურნალობა ამ სახის გამოსხივებებით არ არის საკმარისად ეფექტური. სხივური თერაპიით სიმსივნის მკურნალობის წარუმატებლობის მიზეზი უმეტესწილად ახალწარმონაქმნების ფარდობითი რეზისტენტულობაა ისეთ გამოსხივებათა მიმართ, რომლებსაც ახასიათებს ენერჯის დაბალი წრფივი გადაცემა, ასევე სიმსივნის გასანადგურებლად საჭირო დოზის შერჩევის შეუძლებლობა გარშემო მყოფი ნორმალური ქსოვილის დაზიანების რისკის გამო. დოზის განაწილების პარამეტრების რადიკალური გაუმჯობესება და დასხივების შედეგად დაზიანების ეფექტის ზრდა შესაძლებელია ზოგიერთი ბირთვული ნაწილაკის, კერძოდ, ადრონების კონების გამოყენებით. შევნიშნოთ, რომ სწორედ ადრონების მიღების საჭიროებამ მისცა ბიძგი ისეთი ამაჩქარებელი ტექნიკის განვითარებას, რომელიც განკუთვნილია მძიმე ნაწილაკების – პროტონები, ალფა-ნაწილაკები, დიდი მუხტის მქონე იონები (ნახშირბადი, ნეონი, არგონი, სილიციუმი), პი-მეზონები და ა.შ. – ასაჩქარებლად.

ამჟამად ცნობილი დისტანციური რადიოთერაპიის ყველა მეთოდი, განსაკუთრებით კი გამა-ელექტრონული თერაპია, შეგვიძლია დავყოთ შემდეგ ჯგუფებად:

- კონვენციური რადიოთერაპია;
- კონფორმული რადიოთერაპია;
- ინტენსიურ-მოდულირებული რადიოთერაპია – იმრთ (Intensity-Modulated Radiation Therapy – IMRT);
- რადიოთერაპია კორექტირებადი გამოსახულებით – რთკვ (Image Guided Radiation Therapy – IGRT);
- დასხივება სუნთქვის აქტიური კონტროლით.

კონვენციური სხივური თერაპია ძირითადად დამყარებულია პაციენტების დასხივებაზე შედარებით მარტივი მეთოდების გამოყენებით (დასხივების მართკუთხა ველი, მართკუთხა ბლოკები, ბოლუსები ანუ ფილტრები, სტანდარტიზებული სოლები და ა.შ.).

კონფორმული რადიაციული ზემოქმედებისას საჭირო ფორმის რადიაციული ველის შესაქმნელად გარდაუვალია ფიგურული ბლოკების სხვადასხვა ვარიანტების გამოყენება. კონფორმული სხივური თერაპია ასევე აუცილებლად მოითხოვს სამგანზომილებიანი დასხივების დაგეგმვას. ჩვეულებრივი ელექტრონების (და, ზოგადად, ნაწილაკების) წრფივი ამაჩქარებელი – ეწა (Linear Particle Accelerator – LinAc) ქმნის ამა თუ იმ სიდიდის მართკუთხა რადიაციულ ველს აპარატში ჩამონტაჟებული ლითონური კოლიმატორების მეშვეობით. ნაკადის დამატებითი ფორმირება მიიღწევა ამ კოლიმატორებისა და სპეციალური ბლოკების (Pb ბლოკების ნაკრები ანდა ვუდის შენადნობისგან შექმნილი სხვადასხვა ფორმის და ზომის ბლოკები) კომბინირებით, რომლებიც ამაჩქარებელთან მიერთებულია კოლიმატორების შემდეგ.

ახალი ამაჩქარებლები საშუალებას გვაძლევენ კომპიუტერული მართვის დახმარებით ზუსტად ვაკონტროლოთ კოლიმატორების პოზიციონირება. ამ მიდგომის ლოგიკურ განვითარებას წარმოადგენს ბლოკების მიერ ფორმირებადი ველის გადატანა მრავალფურცლოვან კოლიმატორზე.

თანამედროვე რადიოთერაპიულ ტექნოლოგიებში, როდესაც კერის დასასხივებლად მაღალი ჯამური დოზები გამოიყენება, მთავარ როლს ასრულებს დასასხივებელ მოცულობაზე დასხივების დამიზნების სიზუსტე. ამასთან ერთად ცნობილია, რომ რადიაციული ზემოქმედების პროცესში ხდება იმ სიმსივნური უჯრედების თანამიმდევრობის წანაცვლება, რომლებსაც შეუძლიათ მკვეთრად შეცვალონ საჭირო ჯამური დოზის სიდიდე (ანუ გაზარდონ რეზისტენტულობა დასხივების დოზის მიმართ). სიმსივნური უჯრედების დასხივების ზონიდან შესაძლო გასვლის აღსაკვეთად სხვადასხვა საშუალება იქნა შემოთავაზებული.

ადრონული თერაპია დასხივებით მკურნალობის ერთ-ერთი ყველაზე ეფექტური და თანამედროვე მეთოდი. იგი დისტანციური სხივური თერაპიის ბუნებრივი განვითარების ეტაპს წარმოადგენს. ადრონული თერაპია შესაძლებლობას იძლევა ამაღლდეს მკურნალობის ეფექტურობის დონე ავთვისებიანი სიმსივნით დაავადებულთათვის, შემცირდეს დასხივების შემდგომ გართულებათა სიხშირე და სიმძიმე, ეფექტურად განიკურნოს მცირე და სუპერმცირე ზომის სიმსივნეები, დასხივდეს ისეთი სიმსივნეები, რომლებიც უშუალოდ ემიჯნებიან კრიტიკულ ორგანოებსა და სტრუქტურებს, და ეფექტურად ვიმოქმედოთ რადიორეზისტენტულ უჯრედებზე.

არსებული წარმოდგენების თანახმად, რადიაცია ენერჯის წრფივი გადაცემის – ეწგ (Linear Energy Transfer – LET) დაბალი მაჩვენებლით, როგორცაა ფოტონებისა და ელექტრონების ნაკადები, როგორც წესი, უჯრედის სიკვდილს იწვევს ისეთი სუბლელტალური (რეპარაბელური) დაზიანებების დაგროვების შედეგად, რომლებიც საკმაოდ ეფექტურად აღდგება კონსტიტუციური სისტემების რეპარაციის შედეგად.

რაც შეეხება რადიაციას ეწგ-ის მაღალი მაჩვენებლით (აჩქარებული მძიმე დამუხტული ნაწილაკები – პროტონები, ალფა-ნაწილაკები, იონები ანდა უფრო მძიმე ქიმიური ელემენტების ატომბირთვები, ასევე, ნეიტრონები), ის უჯრედებში იწვევს მძიმე და შეუქცევად დაზიანებებს. ასეთი დაზიანებები უმეტესწილად არ არის რეპარაბელური და, დიდი ალბათობით, უჯრედის სიკვდილს იწვევს.

მკვრივი მაიონიზებელი გამოსხივების მნიშვნელოვან რადიობიოლოგიურ თვისებას, რომელიც ძალზე არსებითია რადიორეზისტენტულობის დასადგენად, წარმოადგენს რადიო მგრძნობიარობაში განსხვავების გაანალიზება და ნიველირებაც კი – იმ გადამეტების (როდესაც ეწგ > 100 – 200 კევ/მკმ) განსაზღვრა, რომელიც განპირობებულია სიმსივნური უჯრედების მეტაბოლიზმის თავისებურებებით. ამ ეფექტის დონე იზრდება გამოსხივების ეწგ-მახასიათებლის ზრდის კვალობაზე. მაგალითად, ნეიტრონების შემთხვევაში ეფექტი მაქსიმალურია 0.3 – 0.5 მეგაევე ენერჯიებისათვის ანუ ნეიტრონების ეწგ-ის მაქსიმალურ საშუალო მნიშვნელობებისათვის 80 – 90 კევ/მკმ.

მოკლედ დავახასიათოთ სხვადასხვა რადიაციულ თერაპიათა თავისებურებანი.

2.1. პროტონული თერაპია

პროტონული სხივური თერაპიის მთავარი პრინციპი, მსგავსად ყველა სხვა სხივური თერაპიისა, დაიყვანება ჯანსაღ ქსოვილებზე, ორგანოებსა და სტრუქტურებზე სხივური დატვირთვის შეძლებისდაგვარად მაქსიმალურად შემცირებაზე, მოხდება ეს ჯანმრთელი ქსოვილების დასხივების არის დავიწროვებით, თუ მათ მიერ შთანთქმული დოზის შემცირებით.

სხივური თერაპიის ტექნიკური და მეთოდოლოგიური განვითარება მისი მთელი ასწლოვანი ისტორიის განმავლობაში ამ მიზნისაკენ ურყევად იყო მიმართული. ამ სტრატეგიული მიმართულებისაკენ სწრაფვის წინაპირობა ის არის, რომ უმეტეს შემთხვევაში სამიზნე სიმსივნის დასხივების დოზა განისაზღვრება არა მარტო სიმსივნის ლოკალური კონტროლის მიღწევის აუცილებლობით, არამედ პრაქტიკულად ყოველთვის ლიმიტირებულია იმ ჯანმრთელ ქსოვილზე დასაშვები სხივური დატვირთვით, რომელიც გარდაუვლად იზრდება სამიზნეზე დოზის გადიდებისას, და, თავის მხრივ, განსაზღვრავს დასხივების შემდგომი გართულებების სიხშირესა და სიმძიმეს. ამიტომ გადაწყვეტილებების მიღებისას გვიხდება ბალანსირება სამიზნის მიერ შთანთქმული დოზის მნიშვნელობათა ვიწრო ინტერვალში, რომ, ერთი მხრივ, უზრუნველყოთ ლოკალური შემთხვევების მართვის (სიმსივნის განადგურება ანდა მისი ზრდის სტაბილიზება) მაღალი პროცენტი და, მეორე მხრივ, შევზღუდოთ დასხივების შემდგომი გართულებების სიხშირე და სიმძიმე, რათა ის იყოს უსაფრთხო პაციენტთა ჯანმრთელობისა და სიცოცხლისათვის.

ჯანმრთელ ქსოვილზე სხივური დატვირთვის ყოველგვარი შემცირება შესაძლებლობას გვაძლევს გავზარდოთ დოზა სამიზნეზე, რაც მკვეთრად ზრდის სიმსივნის ლოკალური კონტროლის ალბათობას: პროტონული დასხივების დოზის 1 %-

ით გაზრდა, ამგვარი კონტროლის ალბათობას 2 – 4 %-ით ზრდის. ამასთან ერთად, პროტონულმა სხივურმა თერაპიამ, ნივთიერებაში პროტონების მოძრაობის ხასიათის თავისებურებების გამო (სამიზნის უკანა და გვერდითა საზღვრებზე მაქსიმალური დასაშვები დოზების გრადიენტების წარმოქმნა) სხივურ თერაპიაში კიდევ ორი, აბსოლუტურად ახალი, შესაძლებლობა წარმოაჩინა. ესენია:

- მცირე და სუპერმცირე ზომის სამიზნეების დასხივება.
- ისეთი სამიზნის დასხივება, რომელიც პრაქტიკულად უშუალოდ ემიჯნება სხივური ზემოქმედების მიმართ კრიტიკულ ორგანოებსა და სტრუქტურებს.

პროტონული თერაპიის კურსი დღევანდელ დღეს ჩატარებული აქვს 74000-ზე მეტ პაციენტს. ამ მომენტისათვის მსოფლიოში ფუნქციონირებს პროტონული თერაპიის 28 ცენტრი.

2.2. იონურ-სხივური თერაპია

ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების მკურნალობის პერსპექტიულ მეთოდად ასევე ითვლება მძიმე ნაწილაკებით და, კერძოდ, ნახშირბადის იონებით დასხივება. იონურ-სხივური თერაპიის უპირატესობებია:

- ნახშირბადის იონების კონით დასხივება ეფექტურად თრგუნავს ყველა სახის სიმსივნეს, რადიორეზისტენტულების ჩათვლით.
- ფარდობა განარბენის ბოლოს ეფექტური დოზისა და ზედაპირზე დოზის მნიშვნელობებს შორის ნახშირბადის იონებისათვის უფრო მაღალია და ამიტომ სამიზნეში იგივე ბიოლოგიური ეფექტი შეიძლება იქნას მიღწეული დასხივების უფრო ნაკლები ჯამური დოზით.
- მრავალჯერადი გაბნევა ნახშირბადის იონებისათვის დაახლოებით 4-ჯერ ნაკლებია, ვიდრე პროტონების შემთხვევაში და, შესაბამისად, ნახშირბადით დასხივებისას გაუმჯობესებული ლოკალიზება შესამჩნევად ასუსტებს სამიზნის მომიჯნავე კრიტიკულ ორგანოებზე ზემოქმედებას.
- ნივთიერებაში ნახშირბადის იონების კონის გავლისას ამ კონის ნაწილი ისეთ არასტაბილურ იზოტოპებად გარდაიქმნება, რომელთა პოზიტრონულ დაშლებზე დაკვირვებაც საშუალებას იძლევა უშუალოდ დასხივების პროცესში ვარეგულიროთ დოზის განაწილება.

2.3. ნეიტრონული თერაპია

ნეიტრონული თერაპია ჩვენი ინტერესის ძირითადი საგანია. მისი პრინციპული განსხვავება სხვა სახის დასხივებებისაგან გახლავთ რადიობიოლოგიური უპირატესობები, რაც საშუალებას გვაძლევს იგი წარმატებით გამოვიყენოთ ისეთ კლინიკურ სიტუაციებში, სადაც ფოტონები ან ელექტრონები ნაკლებად ეფექტურია. ამ უპირატესობებთანაგან მთავარია:

- ნეიტრონული თერაპიის ეფექტის სუსტი დამოკიდებულება ჟანგბადით გაჯერებული უჯრედების ზემოქმედებაზე (ე.წ. ჟანგბადური ეფექტი) და უჯრედული ციკლის ფაზებზე.
- უჯრედულ სამიზნეებზე დამაზიანებელი ზემოქმედების მაღალი ეფექტურობა (დნმ-ში წარმოშობილ დაზიანებათა უმეტესობა ატომური ჯაჭვების ორმაგი წყვეტებია).

დღესდღეისობით ნეიტრონულ თერაპიაში მიმდინარე კლინიკური კვლევების სამი ძირითადი მიმართულება ვითარდება:

- დისტანციური ნეიტრონული თერაპია ერთიდან რამდენიმე ათეული მლნ ევ ენერჯის ნეიტრონების გამოყენებით.
- ნეიტრონული ბრახითერაპია ^{252}Cf -ის (კალიფორნიუმი) საფუძველზე.
- ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია სითბური და ეპისითბური ნეიტრონების გამოყენებით.

ამჟამად მსოფლიოში ნეიტრონული თერაპია ჩატარებული აქვს 30000-ზე მეტ პაციენტს. უკვე დასაბუთებულია ნეიტრონების დასხივებით მკურნალობის მაღალი ეფექტურობა ისეთი სიმსივნური დაავადებებისათვის, როგორცაა თავის და კისრის, სარძევე ჯირკვლების, ფილტვების და სხვა სახის სიმსივნეები.

უმეტეს შემთხვევაში სწრაფი ნეიტრონებით თერაპიისათვის ამაჩქარებლებისა და ნეიტრონული გენერატორების გამოყენებაა საჭირო.

ერთ-ერთი პრობლემა დისტანციური ნეიტრონული თერაპიისა კი არის გვიანი მძიმე ადგილობრივი გართულებები, რაც აიხსნება ნეიტრონების ბიოლოგიური მოქმედების თავისებურებებით. ამ გართულებათა რაოდენობის შემცირების ეფექტურ მეთოდად ითვლება ნეიტრონთა კონის საშუალო ენერჯის ზრდა, რაც აუმჯობესებს მათ სიღრმისეულ განაწილებას. მაგრამ ამასთანავე მცირდება ნეიტრონების რადიობიოლოგიური უპირატესობის გავლენაც. ამიტომაც აუცილებელი დიფერენცირებული მიდგომა სხვადასხვა ენერჯის ნეიტრონთა კონის სამკურნალოდ გამოყენებისადმი.

იმის გათვალისწინებით, თუ სად მდებარეობს სიმსივნე, აღნიშნული პრობლემის გადაჭრის ყველაზე უფრო პერსპექტიულ გზას წარმოადგენს ფოტონური და ნეიტრონული თერაპიების შეთავსება ერთმანეთთან, რაც შესაძლებლობას მოგვცემს შევინარჩუნოთ ნეიტრონული დასხივების მრავალი უპირატესობა და თავიდან ავიცილოთ ანდა შევამციროთ მისი ნაკლოვანებების ზეგავლენა. ეს მიმართულება დღევანდელ დღეს ინტენსიურად ვითარდება სხვადასხვა სახის ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების მკურნალობისას.

სიმსივნის შერჩევითი დაზიანების პრობლემის გადაჭრის კიდევ ერთ პერსპექტიულ მიმართულებას, განსაკუთრებით კი რთულად განკურნებადი სიმსივნეების შემთხვევაში, წარმოადგენს ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიის განვითარება.

განსაკუთრებული ადგილი ნებისმიერი სახის სხივურ თერაპიაში უკავია ისეთი მკვრივი მაიონიზებული გამოსხივებების მიღებას, როგორცაა ნეიტრონები, პროტონები, აჩქარებული იონები და ა.შ. განსხვავებით ელექტრონული და ფოტონური გამოსხივებებისაგან, პროტონებისა და იონების კონები მით უფრო სუსტად განიბნევა ქსოვილში, რამდენადაც ღრმად შეაღწევენ სხეულში. მათი განარბენის სიგრძე ცალსახად განსაზღვრულია ენერჯის მოცემული მნიშვნელობისათვის. ამგვარი ნაწილაკების ენერჯის წრფივი გადაცემა შედგის სიღრმესთან ერთად იზრდება. ეს გარემოება განარბენის ბოლოს წარმოქმნის ბრეგის ტიპის პიკს, რომლის წყალობითაც სიღრმეულ კერაში შთანთქმული დასხივების დოზა შეიძლება რამდენჯერმე აღემატებოდეს დოზას სხეულის ზედაპირზე.

პროტონებისათვის ენერჯიებით 100 – 200 მეგაევ, ეწვ დაახლოებით 1 კევ/მკმ-ს შეადგენს. დამუხრუჭებისას პროტონების ენერჯიების 0.2 – 1 მეგაევ-მდე შემცირებისას ეს მახასიათებელი 50 – 30 კევ/მკმ-მდე იზრდება და აღწევს თავის მაქსიმალურ

მნიშვნელობას, ~ 100 კეე / მკმ-ს, როცა პროტონთა საშუალო ენერგია დაახლოებით 0.1 მეგაეე-ია.

მკვრივი მაიონიზებული გამოსხივების ყველაზე უფრო პერსპექტიულ წყაროებად ამაჩქარებლები განიხილება. ნაწილაკთა ამაჩქარებელი – ეს არის დანადგარი, რომელშიც ელექტრული და მაგნიტური ველების გამოყენებით მიიღება ელექტრონების, პროტონების, იონების და სხვა დამუხტული ნაწილაკების ისეთი მიმართული კონები, რომლებშიც ნაწილაკების საშუალო ენერგია მნიშვნელოვნად აღემატება სითბურს.

ასაჩქარებელი ნაწილაკების ტიპით განასხვავებენ ელექტრონულ, პროტონულ და იონების ამაჩქარებლებს. ნაწილაკთა ტრაექტორიის ხასიათის მიხედვით კი – წრფივ და ციკლურ ამაჩქარებლებს, რომლებშიც ნაწილაკთა ტრაექტორია ახლოს არის, შესაბამისად, სწორ ხაზთან და წრეწირთან (ანდა მათ კომბინაციასთან – სპირალთან).

ცხრილი 1. სხივურ თერაპიაში გამოყენებული ამაჩქარებლების პარამეტრები.

ამაჩქარებელი	ნაწილაკები	ენერგია, მეგაეე	საშუალო დენი კონაში	გამოყენებული ნაწილაკები	თერაპიის სახე
წრფივი	ელექტრონები	4 – 25	100 – 500 ნა	ელექტრონები	ელექტრონული
		4 – 25	20 – 100 მკა	ფოტონები	გამა
	პი-მეზონები	35, 70	–	ნეიტრონები	ნეიტრონული
		66	30 მკა		
		800	1 მა	პი-მეზონები	პი-მეზონური
		2 – 3	3 – 10 მა	ნეიტრონები	ნეიტრონის ჩაჭერის
	დეიტრონები	0.1 – 0.3	–	ნეიტრონები	ნეიტრონული
მიკროტრონი ბეტატრონი	ელექტრონები	4 – 20	100 – 500 ნა	ელექტრონები	ელექტრონული
		4 – 20	20 – 150 მკა	ფოტონები	გამა
ციკლოტრონი	პროტონები	500 – 600	20 – 150 მკა	პი-მეზონები	პი-მეზონური
		70 – 185	20 – 40 ნა	პროტონები	პროტონული
	დეიტრონები	3 – 66	–	ნეიტრონები	ნეიტრონული
სინქროტრონი	პროტონები	70 – 250	20 – 40 ნა	პროტონები	პროტონული
	იონები	225 – 670	10 ⁸ – 10 ⁹ იონი/წმ	იონები	იონური

თანამედროვე ამაჩქარებლებში გამოყენებულია მრავალგვარი ტექნიკა: მაღალსიხშირული გენერატორები, სწრაფმოქმედი ელექტრონიკა და ავტომატური მართვის სისტემები, დიაგნოსტიკისა და კონტროლის რთული ხელსაწყოები, ზემოაღნიშნული აპარატურა, ძლიერი პრეციზიული მაგნიტები, დამაგრებისა და იუსტირების რთული სისტემები. ამ ამაჩქარებელთა ტიპები ნაჩვენებია ცხრილში 1.

მიზანშეწონილია, რომ აქ მათი ძირითადი ტიპების თავისებურებები მოკლედ მანც დავახასიათოთ.

2.4. ელექტრონთა ამაჩქარებლები

პირველი ამაჩქარებელი, რომელიც განკუთვნილი იყო ავთვისებიანი ახალწარმონაქმნების სამკურნალოდ, დამზადდა ბრიტანეთში 1937 წელს, სადაც

იყენებდნენ ელექტრონების აჩქარებით მიღებულ გამა-კვანტებს ენერგიებით ~ 1 მეგაევ. ამასთან, რენტგენული მილაკის სიგრძე, რომელშიც ჯერ აჩქარდებოდნენ და შემდგომ მუხრუჭდებოდნენ ელექტრონები, 10 მ-ს აღწევდა.

გასული საუკუნის 40 – 60-იან წლებში დიდი კონკურენცია იყო მედიცინაში გამოსაყენებლად განკუთნილ სხვადასხვა ტიპის ელექტრონულ ამაჩქარებლებს (ბეტატრონები, მიკროტრონები, წრფივი ამაჩქარებლები და ა.შ.) შორის. კერძოდ, 50-იანი წლებში არსებობდა ათამდე სამედიცინო დანიშნულების წრფივი ამაჩქარებელი, რომლებსაც ჰქონდათ საკმაოდ დიდი გაბარიტები, სივრცული გადაადგილების შეზღუდული შესაძლებლობები და არაერთი სხვა ნაკლოვანება. შემდგომი 30 წლის განმავლობაში ელექტრონების წრფივი ამაჩქარებლები ჩაანაცვლეს სხვა ტიპის ამაჩქარებლებმა და სწორედ ისინი იქცნენ დისტანციური სხივური თერაპიის ძირითად ხელსაწყოებად. უკვე 80-იანი წლების დასაწყისში სამკურნალო პრაქტიკაში ინერგებოდა კოლიმატორების სპეციალიზებული სისტემები – ე.წ. მრავალფურცლოვანი კოლიმატორები ფორმის მექანიზირებული ცვლილებით. იმავე პერიოდში დაიწყო კომპიუტერული ტექნიკის სწრაფი განვითარება და ტომოგრაფიული (სივრცული – 3D) გამოსახულებების მიღება რენტგენული, ხოლო მოგვიანებით – ბირთვულ-მაგნიტურ-რეზონანსული კომპიუტერული ტომოგრაფების მეშვეობით. ყოველივე ამან განვითარების საშუალება მისცა ახალ მიმართულებას სხივურ თერაპიაში. ესაა კონფორმული სხივური თერაპია და მისი შემდგომი ეტაპი – სხივური თერაპია კონის ინტენსივობის მოდულირებით – სთკიმ (Intensity-Modulated Radiation Therapy – IMRT).

უკანასკნელ ხანებში აქტიურად ვითარდება დისტანციური სხივური თერაპიის ახალი მიმართულება – ოთხგანზომილებიანი კონფორმული სხივური თერაპია ანუ სხივური თერაპია ვიზუალური კონტროლით – სთგვ (Image Guided Radio Therapy – IGRT), რომელიც საშუალებას იძლევა გავითვალისწინოთ დასხივების პროცესში სიმსივნის წანაცვლების შესაძლებლობა.

წრფივი ამაჩქარებლის საფუძველზე სხივური თერაპიის განვითარება უკანასკნელი ორი ათწლეულის განმავლობაში მიმართული იყო როგორც თვით წრფივი ამაჩქარებლის ტექნიკური მახასიათებლების გაუმჯობესებისაკენ, ისე – ამ მოწყობილობისადმი ისეთი დამატებითი პაკეტების შემუშავებისა და პროგრამული უზრუნველყოფისაკენ, რომლებიც საშუალებას გვაძლევს გავზარდოთ ჯამური შთანთქმული დოზა და მოვახდინოთ მისი მაქსიმალური კონცენტრირება სიმსივნეში. სპეციალურად სტერეოტაქსიკური დასხივებისათვის შექმნილი თანამედროვე ამაჩქარებლის ერთ-ერთი მაგალითია ე.წ. „კიბერდანა“ – კომპაქტური ამაჩქარებელი, განთავსებული რობოტიზებულ კონსოლზე, რომელიც გვაძლევს საშუალებას ჩავატაროთ პრეციზიული სხივური თერაპია პაციენტის ხისტად ფიქსირების გარეშე.

2.5. იონების ამაჩქარებლები

იონების ამაჩქარებლებს პირველ რიგში უნდა მივაკუთვნოთ წრფივი ამაჩქარებლები, ციკლოტრონები და სინქროტრონები. მკურნალობის პირველი ექსპერიმენტები ფიზიკური კვლევებისათვის აგებულ პროტონულ ამაჩქარებლებზე ჩატარდა ბერკლის (აშშ) რადიაციულ ლაბორატორიაში 1954 წელს და უპსალას (შვედეთი) უნივერსიტეტში 1957 წელს. პირველი ასეთი ცენტრი ექსპლუატაციაში შევიდა 1990 წელს ლომა–ლინდაში (აშშ). პროტონული და იონური თერაპიის ტექნიკური განვითარების პარალელურად მიმდინარეობდა ექსპერიმენტები საჭირო

ამაჩქარებელი ტექნიკის გამოყენებით ნეიტრონულ და ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიების განსახორციელებლად.

სხვადასხვა ენერგიის ნეიტრონების მიღების ძირითადი პრინციპი მდგომარეობს სამიზნის (Be ბერილიუმი, Li ლითიუმი, T ტრიტიუმი) ბომბარდირებაში პროტონებით ან დეიტრონებით. ნეიტრონული თერაპია, როგორც მეთოდი სხივური ზემოქმედების ავთვისებიან სიმსივნეებზე, დაიწყო 70 წლის წინათ ბირთვულ კვლევით ცენტრებში არსებული ციკლოტრონების გამოყენებით. უპირატესად ეს იყო ციკლოტრონები, რომლებიც დეიტრონებსა და პროტონებს აჩქარებენ 8-დან 66 მეგაევ ენერგიამდე, და რომლებშიც, როგორც სამიზნე, გამოიყენებოდა Be ბერილიუმი. ამ დროს მიმდინარეობდა ისეთი ბირთვული რეაქციები, როგორიცაა ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$ და ${}^9\text{Be}(p,n){}^9\text{B}$.

რიგ კლინიკებში (ჰამბურგი, მიუნსტერი – გერმანია და სნეჟინსკი – რუსეთი) იყენებენ ნეიტრონულ გენერატორებს $T(d,n){}^4\text{He}$ რეაქციით, რომელიც სწრაფი ნეიტრონების წყაროს წარმოადგენს.

ნეიტრონული გენერატორების საყოველთაო გამოყენებას ხელს უშლის მკაცრი შეზღუდვები, რომლებიც დაწესებულია კლინიკის პირობებში მაღალი კუთრი აქტივობის ტრიტიუმის სამიზნეების გამოყენებაზე. ამიტომ დღესდღეისობით კვლავაც რჩება აქტუალურად ნეიტრონების ისეთი ინტენსიური წყაროს შექმნის ამოცანა, რომლის საფუძველიც იქნება არც თუ ისე ძვირი კომპაქტური ამაჩქარებელი 2 – 3 მეგაევ ენერგიის პროტონებისა და დეიტრონებისათვის, ხოლო მისი ექსპლუატაცია არ იქნება დაკავშირებული მომეტებულ რადიაციულ და ბირთვულ საშიშროებასთან. მისი გამოყენება შესაძლებელი უნდა იყოს ონკოლოგიურ კლინიკაში.

თერაპიისათვის სწრაფი ნეიტრონების კონის შესაქმნელად ყველაზე უფრო პერსპექტიულად ითვლება ბირთვული რეაქციები: ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$, ${}^9\text{Be}(d,n){}^{10}\text{B}$ და ${}^7\text{Li}(d,n){}^2{}^4\text{He}$.

ნეიტრონულ თერაპიაში ახალმი მიმართულებას წარმოადგენს ისეთი პირდაპირი მოქმედების მაღალვოლტაინი ამაჩქარებლების (პროტონების ენერგია 2.3 – 3.0 მეგაევ) განვითარება და გამოყენება, რომლებიც საშუალებას მოგვცემენ ლითიუმის სამიზნის და კომპაქტური შემნელებლის საშუალებით მივიღოთ უფრო რბილი სპექტრის (100 – 600 კეე) ნეიტრონები, რომლებიც, თავის მხრივ, შეიძლება იქნას გამოყენებული დისტანციური ნეიტრონული თერაპიისათვის. ასევე შეგვეძლება მისი გარდაქმნა ეპისითური (1 ევ – 10 კეე) ნეიტრონების წყაროდ. ეს უკანასკნელი კი აუცილებელია ნეიტრონების ჩაჭერის თერაპიისათვის.

თანამედროვე ამაჩქარებელი ტექნიკის განვითარება მიმართულია აჩქარებული ნაწილაკების ენერგიის, ინტენსივობისა (დენის ძალა) და აჩქარებული კონის იმპულსის ხანგრძლივობის ზრდისაკენ, რათა კონის ხარისხი გაუმჯობესდეს (ენერგიის გაზრდის, ნაწილაკის განივი კოორდინატების მნიშვნელობებისა და სიჩქარეების შემცირებით).

აჩქარების ახალი მეთოდების შემუშავების პარალელურად უმჯობესდება ტრადიციული მეთოდებიც. შეისწავლება ზეგამტარული მასალების (და ასევე მათი შესაბამისი, დაბალ ტემპერატურებზე მომუშავე, ტექნიკის) გამოყენების შესაძლებლობები მაგნიტებში და ამაჩქარებელ სისტემებში, რამაც საშუალება უნდა მოგვცეს მკვეთრად შევამციროთ მაგნიტური სისტემების ზომები და მათ მიერ მოხმარებული ენერგია. სულ უფრო ფართოვდება ამაჩქარებლებში ავტომატური მართვის მეთოდების გამოყენების არეალი. ამაჩქარებლებს ემატებათ ახალი ნაწილები – დაგროვების რგოლები, რომლებიც საშუალებას გვაძლევენ გამოვიკვლიოთ შემხვედრ კონებში ელემენტარული ურთიერთქმედებები. ამასთან ერთად, განსაკუთრებული

ყურადღება ექცევა დანადგარების ზომებისა (მათი კლინიკებში განთავსებისათვის) და ფასის შემცირებას.

ამაჩქარებელი ტექნიკის გამოყენების მსოფლიო ტენდენციის ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ელექტრონთა ამაჩქარებლებს იყენებენ ისეთ თერაპიულ კომპლექსებში, რომლებიც უზრუნველყოფენ მაქსიმალურად კონფორმულ გამოსხივებას. ამაჩქარებელი ტექნიკა სწრაფი ნეიტრონების გენერაციისათვის კი საშუალებას გვაძლევს განვკურნოთ რადიორეზისტენტული სიმსივნეებით შეპყრობილი ავადმყოფები, მოვახდინოთ ეპისითური ნეიტრონების (ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიისათვის) გენერაცია რადიორეზისტენტული სიმსივნეების არეში დოზის განაწილების მაქსიმუმით. ცალკე ადგილი უკავიათ იონების (ნახშირბად-12-ის) ამაჩქარებლებს, რომლებიც საშუალებას გვაძლევს განვკურნოთ პაციენტები რადიორეზისტენტული სიმსივნეებით მაქსიმალურად კონფორმული დასხივებით, ე.ი. დოზის განაწილების მაღალი პარამეტრებით.

ამჟამად თერაპიული მიზნებისათვის გამოყენებადი ამაჩქარებლების ძირითადი ტექნიკური პარამეტრები თავმოყრილია ცხრილში 2.

ცხრილი 2. ამაჩქარებელი ტექნიკის ძირითადი თერაპიული შესაძლებლობები.

ამაჩქარებელი	სხივური თერაპიის მეთოდი	კონფორმული გამოსხივება	დოზის განაწილების მაღალი პარამეტრები	რადიო-რეზისტენტული სიმსივნეების მკურნალობა
ელექტრონული	ელექტრონული	+	-	-
	გამა	+	-	-
პროტონული	პროტონული	+	+	-
	ნეიტრონული	-	-	+
	ნეიტრონის ჩაჭერის	+	+	+
იონური	იონური (¹² C)	+	+	+

საჭიროა აღვნიშნოთ გარკვეული კრიზისის არსებობა დისტანციურ ნეიტრონულ თერაპიაში. იმ მონაცემების თანახმად, რომელიც მოყვანილია შესაბამის საიტზე (www.neutrontherapy.com), ამჟამად მსოფლიოში ასეთი თერაპია მხოლოდ 6 ცენტრში ტარდება, ამასთან მიუნხენში (გერმანია) იყენებენ რეაქტორის სწრაფ ნეიტრონებს. მნიშვნელოვანი განვითარება ჰპოვა ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიამ მხოლოდ იქ, სადაც ნეიტრონების გენერაციის წყაროდ გამოიყენება რეაქტორები და წრფივი ამაჩქარებლები.

3. ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია

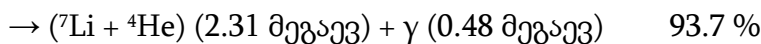
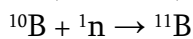
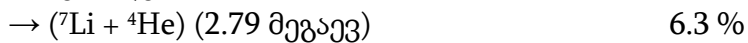
3.1. ბნჩთ-ის მეთოდოლოგია

ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია – ნჩთ (Neutron Capture Therapy – NCT), როგორც ორმაგი მოქმედების სხივური თერაპია, გამოირჩევა შერჩევითი ზემოქმედებით უშუალოდ ავთვისებიანი სიმსივნის უჯრედებზე. ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიას უზრუნველყოფს ურთიერთქმედება, მაგალითად, ბორის კომპონენტთან, რომლის ¹⁰B

იზოტოპსაც ახასიათებს სითბური (~ 0.025 ევ ენერგიის) ნეიტრონების ჩაჭერის მაქსიმალური ეფექტურობა, და ტამოროტროპიული პრეპარატის, რომელსაც სიმსივნურ უჯრედებამდე მიაქვს ამგვარი (ე.ი. ნეიტრონების ჩაჭერის მაღალი განივკვეთის მქონე) ქიმიური ელემენტები.

მათი ურთიერთქმედებისას ნეიტრონებთან ენერგია ლოკალურად – სიმსივნურ უჯრედში – გამოიყოფა. როგორც ვთქვით, ერთ-ერთი ამგვარი ელემენტი გახლავთ ^{10}B . ამ მცირედ ტოქსიკურ და სტაბილურ იზოტოპს ახასიათებს სითბური ნეიტრონების ჩაჭერის ძალზე მაღალი განივკვეთი – 3838 ბ. შედარებისათვის ვიტყვი, რომ ბიოლოგიური ქსოვილების ძირითად შემადგენელ ატომებს – წყალბადს ^1H , ნახშირბადს ^{12}C , აზოტსა ^{14}N და ჟანგბადს ^{16}O , შესაბამისად, აქვთ 0.332, 0.0034, 1.81 და 0.00018 ბ-ის ტოლი განივკვეთები სითბური ნეიტრონის ჩაჭერის მიმართ.

ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიის (ბნჩთ) პრინციპი ეფუძნება ბორის ^{10}B ატომბირთვების სითბურ ნეიტრონებთან ურთიერთქმედებას, რომელიც შეიძლება მიმდინარეობდეს ორი არხით:



შედეგად წარმოიქმნება α -ნაწილაკები და უკუცემული ${}^7\text{Li}$ ბირთვები, რომლებიც ხასიათდება მაღალი ენერგიით და უჯრედის დიამეტრის შესადარისი განარბენის სიგრძით. ამიტომაც ასეთი ბირთვული რეაქციის აქტები იწვევენ მხოლოდ ^{10}B -ის შემცველი (ანდა მათ ირგვლივ მყოფი) უჯრედების სიკვდილს. სიმსივნურ უჯრედებში ბორის შემცველი ტამოროტროპიული ნივთიერებების შერჩევით დაგროვების შესაძლებლობა საშუალებას იძლევა ჩაჭერის $^{10}\text{B}(\text{n},\alpha,\gamma){}^7\text{Li}$ რეაქციის შემდეგად ლეტალური ეფექტის რეალიზება მოვახდინოთ, უპირველეს ყოვლისა, სიმსივნურ უჯრედებში.

ვინაიდან საკუთრივ სითბური ნეიტრონების დამაზიანებლობა ბევრად დაბალია, ვიდრე ბნჩთ-ის რეაქციის პროდუქტებისა, სიმსივნეში და მის გარემომცველ ქსოვილებში ^{10}B -ის კონცენტრაციის საკმაოდ მაღალი გრადიენტის შექმნისას, ბნჩთ უზრუნველყოფს მაქსიმალურ დაზიანებას ავთვისებიან უჯრედებში ჯანსაღი ქსოვილების მინიმალური დაზიანებით.

იმის გამო, რომ სითბური/ეპისითბური ნეიტრონების კონის შექმნა დაკავშირებულია მნიშვნელოვან ტექნიკურ სირთულეებთან, ყველაზე პერსპექტიულ და პრაქტიკულ მიდგომად ითვლება ბნჩთ-ის გამოყენება დისტანციურ ნეიტრონულ თერაპიასთან ერთად. ამგვარი მიდგომის არსი შემდეგში მდგომარეობს. ბორის შემცველი ნაერთების შეყვანის შემდგომ სიმსივნის ზონამ უნდა განიცადოს დასხივება ფართო ენერგეტიკული სპექტრის ნეიტრონების კონით, რომელშიც იქნება როგორც ნელი, ასევე – სწრაფი ნეიტრონები. მთლიანი ნეიტრონული ნაკადის თერმალიზება (ანუ კონის საშუალო ენერგიის შემცირება სითბურ მნიშვნელობამდე), რასაც ადგილი აქვს ბიოლოგიური ქსოვილის სიღრმეში, საშუალებას იძლევა მოხდეს დამატებითი შთანთქმული დოზის ფორმირება ნეიტრონების ჩაჭერის მოვლენის ხარჯზე. დამატებითი დოზის წვლილი შესაძლებელია ჯამური დოზის 25 %-საც კი აღემატებოდეს.

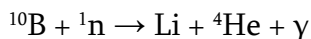
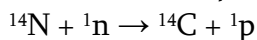
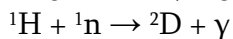
ნეიტრონული თერაპიის პრინციპული განსხვავება სხვა სახის გამოსხივებისაგან არის ის რადიობიოლოგიური უპირატესობები, რომლებიც შესაძლებლობას იძლევიან წარმატებით გამოვიყენოთ ბნჩთ ისეთ კლინიკურ სიტუაციებში, როდესაც ფოტონები ან ელექტრონები ნაკლებად ეფექტურნი არიან. ბნჩთ-ის მთავარ უპირატესობებს

მიეკუთვნება, ერთი მხრივ, მისი სიმსივნეზე ზემოქმედებისა და, შესაბამისად, კლინიკური შედეგის სუსტი დამოკიდებულება უჯრედში ჟანგბადის კონცენტრაციაზე და უჯრედული ციკლის ფაზაზე, და, მეორე მხრივ, მაღალი დაზიანების ეფექტი უჯრედულ სამიზნეზე (დაზიანებათა უმეტესი ნაწილი დნმ-ში ორმაგ წყვეტებს წარმოადგენს).

კლინიკურ პრაქტიკაში ბნჩთ-ის პოტენციური შესაძლებლობების რეალიზებისათვის საჭიროა მისი ტექნოლოგიური უზრუნველყოფა, რაც გულისხმობს რიგი ქიმიური, ბიოლოგიური, სამედიცინო და ფიზიკურ-ტექნიკური პრობლემების გადაჭრას ამ დარგების თანამედროვე მიღწევების დანერგვის გზით. ბნჩთ მიეკუთვნება მაღალტექნოლოგიურ სამედიცინო მეთოდებს, რომლის რეალიზებაც კლინიკის პირობებში პირდაპირ დაკავშირებულია ბირთვული რეაქტორების და ელემენტარული ნაწილაკებისა და იონების ამაჩქარებელი ტექნიკის განვითარებასთან. გარდა ამისა, მნიშვნელოვანი ადგილი უკავია ტამოროტროპიული ბორისშემცველი ნაერთების გამოყენებას და მათი ფარმაკოკინეტიკისა და მოდიფიცირების შესაძლებლობების შესწავლას.

3.2. ნეიტრონების წყაროები და მათი მახასიათებლები

სითბური ნეიტრონების ძირითად ურთიერთქმედებას ბიოლოგიურ ქსოვილებთან ^{10}B -ის და სხვა ატომბირთვების მონაწილეობით წარმოადგენს ნეიტრონების რადიაციული ჩაჭერის რეაქციები წყალბადის, აზოტისა და ^{10}B -ის მიერ:



ამათგან პირველი ორი რეაქცია წყალბადისა და აზოტის ატომებთან მიმდინარეობს როგორც ნორმალურ, ასევე – ავთვისებიან უჯრედებში და მათ შეაქვთ დამატებითი დასხივების დოზა ბნჩთ-ის გამოყენებისას. ამით ყველა ქსოვილი დაახლოებით ერთნაირ დოზურ დატვირთვას იღებს. იმისათვის, რომ ამ ფონზე გამოჩნდეს ბორის ატომების მიერ ნეიტრონების ჩაჭერის რეაქციის პროდუქტების წვლილი, ბორის შემცველობა სიმსივნეში უნდა იყოს საკმარისი ეფექტური შთანთქმული დოზის ფორმირებისათვის.

ამისათვის კი საჭიროა, რომ ბორის კონცენტრაცია სიმსივნურ ქსოვილში იყოს 20 – 40 მკგ ^{10}B /გ დიაპაზონში ანუ დაახლოებით 10^9 ბორის ატომი უნდა მოხვდეს თითოეულ უჯრედში. ამასთან სითბური ნეიტრონების ნაკადის სიმკვრივე კი უნდა იყოს $\sim 10^9$ ნეიტრონი/სმ 2 ·წმ. ასეთ შემთხვევაში შთანთქმული დოზის 75 – 85 % იქნება გამოწვეული ბნჩთ-ით. რამდენადაც შთანთქმული დოზა პირდაპირ პროპორციულად დამოკიდებულია, როგორც ქსოვილში ბორის ატომების კონცენტრაციაზე, ისე – სითბური ნეიტრონების ნაკადის სიმკვრივეზე, რომელიმე ამ პარამეტრის მკვეთრი შემცირება გამოიწვევს სიმსივნის დაზიანების ეფექტურობის შემცირებას. ამიტომაც ბნჩთ-ისათვის ისეთი ნეიტრონული წყაროები უნდა იქნას გამოყენებული, რომლებიც სიმსივნის ზონაში უზრუნველყოფენ სითბური ნეიტრონების ნაკადის სათანადო სიმკვრივეს.

დღესდღეისობით არ არსებობს ისეთი „იდეალური“ დანადგარი, რომელიც მოგვცემს სითბური ნეიტრონების ნაკადს ბნჩთ-ის მოთხოვნებისადმი ზუსტად შესაბამისი პარამეტრებით. ამგვარი ნეიტრონები შესაძლებელია მივიღოთ

არსებული წყაროების მიერ გენერირებული სწრაფი და ეპისითბური ნეიტრონების შენელებით. ნეიტრონთა ამაჩქარებლებს, რომლებსაც გააჩნიათ ენერჯის ფართო სპექტრი, სითბურიდან სწრაფამდე (საშუალო ენერჯით რამდენიმე მეგაევ) დიაპაზონში, წარმოადგენენ ბირთვული რეაქტორები. სწრაფი ნეიტრონების წყაროებად განსაზღვრული ენერჯით შეიძლება გამოგვადგეს პროტონებით ბომბარდირებული ლითიუმის (რეაქციით ${}^7\text{Li}(p,n){}^7\text{Be}$), ბერილიუმის ანდა ვოლფრამის სამიზნეები.

ბნჩთ მეთოდით მკურნალობაში გამოყენებული ნეიტრონების კონა ასე თუ ისე ახლოს არის „იდეალურთან“ იმ შემთხვევაში, თუ მასში სითბური ნეიტრონების წილი შედარებით მცირეა, მაგრამ მაღალია ეპისითბური ნეიტრონების (ენერჯიებით 0.4 ევ-დან 10 კევ-მდე) შემცველობა. ეპისითბური ნეიტრონები, განსხვავებით სითბური ნეიტრონებისგან, რომლებსაც ახასიათებთ განჭოლვის დაბალი უნარი, ღრმად აღწევენ ქსოვილში და იქ თერმალიზდებიან. იმისდა მიხედვით, თუ რა სიღრმეზე გვხვდება სიმსივნური უჯრედები ქსოვილში, აუცილებელია შევამციროთ ან გავზარდოთ ეპისითბური ნეიტრონების საშუალო ენერჯია.

ეპისითბური ნეიტრონების მისაღებად ნეიტრონული კონის გზაზე აყენებენ სპეციალურ მოწყობილობებს – მოდერატორებს (ნეიტრონთა შესანელებლად) და ფილტრებს. ფილტრის დანიშნულებაა ნეიტრონთა ნაკადიდან ამოილოს ყველა ნეიტრონი, გარდა ნეიტრონებისა შუალედური ენერჯიებით რამდენიმე ევ-იდან 10 კევ-მდე. ეს შესაძლებელია განხორციელდეს სქელი ნეიტრონული ფილტრებით, რომლებიც დამზადებულია ბუნებრივი მასალისაგან ანდა გამდიდრებულია საჭირო იზოტოპებით. მოდერატორებისა და ფილტრების ელემენტური შემადგენლობა არ უნდა იცვლებოდეს მაღალი გამოსხივების ველში, ხოლო ამ მასალების ნეიტრონულად აქტივირებისას პროდუქტები უნდა იყოს მცირე სიცოცხლის ხანგრძლივობის. ნეიტრონული კონის მოდიფიცირებისათვის შეგვიძლია გამოვიყენოთ Al, C, S, Al₂O₃, AlF₃, ${}^7\text{LiF}$, D₂O და სხვა (მოდერატორებისათვის) და ${}^{60}\text{Ni}$, ${}^{32}\text{S}$, ${}^{10}\text{B}$, ${}^{54}\text{Fe}$ და სხვა (ფილტრებისათვის). დღევანდელ დღეს ეპისითბური ნეიტრონების კონების მისაღებად უმეტესწილად იყენებენ კვლევით რეაქტორებს სითბური სიმძლავრით 1-დან 10 მეგავტ-მდე.

ცხრილში 3 წარმოდგენილია რიგი ნეიტრონული წყაროებისა, ეპისითბური ნეიტრონების ნაკადთა სიმკვრივის მითითებით, რომლებიც მიღებულია მოდერატორებისა და ფილტრების გავლის შემდგომ. ასევე, მითითებულია ბნჩთ-ის ის მსხვილი ცენტრები, სადაც ადრე უტარებდნენ ან ახლაც უტარებენ მკურნალობას პაციენტებს, ანდა ახორციელებენ ექსპერიმენტულ კვლევებს ამ მიმართულებით.

ამერიკის შეერთებულ შტატებშია შექმნილი მსოფლიოში ერთადერთი რეაქტორი, რომელიც სპეციალურად განკუთვნილია ნჩთ-ის ამოცანებისათვის. თუმცა, ეპისითბური და სითბური ნეიტრონების მიღება სხვა ცენტრებშიც შესაძლებელია. მათგან უნდა გამოვყოთ რეაქტორები HANARO (სამხრეთ კორეა), IEAR – 1 (ბრაზილია), BBPM (უკრაინა), BBPII (რუსეთი), BBPIIM (უზბეკეთი), MARIA (პოლონეთი), ასევე – პროტონთა ამაჩქარებლები ლითიუმის სამიზნით HIRRAC (იაპონია), და KF – 2.5 (რუსეთი) და ${}^2\text{H}(t,n){}^4\text{He}$ სინთეზის რეაქციის საფუძველზე მომუშავე ნეიტრონული გენერატორი DIMNP (იტალია). დღესდღეისობით სითბური და ეპისითბური ნეიტრონების წყაროებად განიხილავენ ნეიტრონების იზოტოპურ გამომსხივებლებს: Cf, Am, Eu. მათგან ძირითადი ძალისხმევა მიმართულია ნეიტრონულ თერაპიაში დიდი ხნის წინათ გამოყენებულ ${}^{252}\text{Cf}$ -ზე. სითბური ნეიტრონების ნაკადის სიმკვრივე 0.013 მგ მასის ${}^{252}\text{Cf}$ -დან, რომელიც მოთავსებულია წყლის ფანტომის ცენტრში, 5 სმ მანძილზე შეადგენს $1.7 \cdot 10^7$ ნეიტრონი/სმ²·წმ·მგ-ს.

ცხრილი 3. ეპისიტბური ნეიტრონების წყაროები.

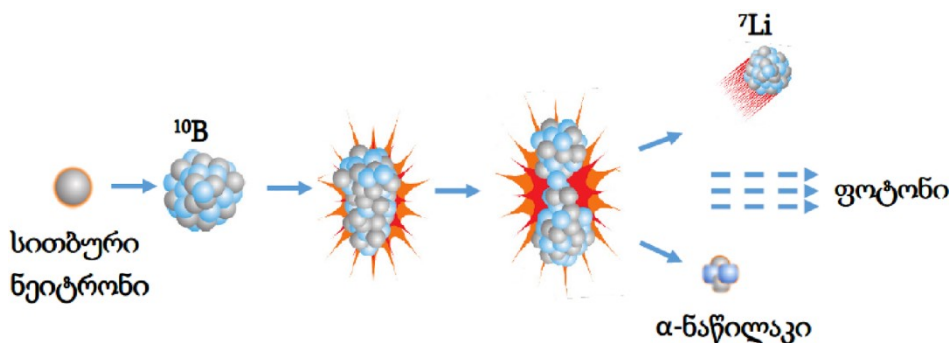
ნეიტრონების წყარო, რეაქტორის სიმძლავრე და პროტონებისა და ნეიტრონების ამაჩქარებლებისა და გენერატორების ენერგიები	ეპისიტბური ნეიტრონების ნაკადის სიმკვრივე, ფანტომის ზედაპირზე, n/cm ² -წმ	მოდერატორების და / ან ფილტრების მასალები
KUR – კიოტოს კვლევითი რეაქტორი (იაპონია), 5 მეგავტ	1.5·10 ⁹	Al, D ₂ O
JRR-4 – იაპონიის ატომური ენერჯის სამეცნიერო ინსტიტუტის კვლევითი რეაქტორი, 3.5 მეგავტ	1.7·10 ⁹	Al, D ₂ O
BMRR – ბრუკჰეივენის სამედიცინო კვლევითი რეაქტორი, 3 მეგავტ (დახურულია)	1.8·10 ⁹ 1.2·10 ¹⁰	Al, Al ₂ O ₃ , Cd დამლის კონვერტორი
MITR-II – მასაჩუსეტსის ტექნიკური ინსტიტუტის კვლევითი რეაქტორი (აშშ), 5 მეგავტ	2.0·10 ¹⁰ 1.8·10 ¹⁰	D ₂ O, Al, S, Cd დამლის კონვერტორი
MURR – მისურის შტატის კვლევითი რეაქტორი (აშშ), 10 მეგავტ	9.5·10 ⁹	Al, Al ₂ O ₃
WSU TRIGA – ვაშინგტონის შტატის უნივერსიტეტის კვლევითი რეაქტორი (აშშ), 1 მეგავტ	1.2·10 ⁹	Al, AlF ₃ , LiF, Bi, Li
R2-0 – სტადსვიკის კვლევითი რეაქტორი (შვედეთი), 1 მეგავტ (დახურულია)	1.43·10 ⁹	D ₂ O, Al, (CF ₂) _n
HFR – მაღალნაკადური რეაქტორი (ბეტენი, ნიდერლანდები), 45 მეგავტ	3.3·10 ⁸	Al, S, Ti, Cd, Ar
FIR 1 (TRIGA) - ფინეთის კვლევითი რეაქტორი (ესპოო), 0.25 მეგავტ	1.18·10 ⁹	Al, AlF ₃ , LiF
TAPIRO – სწრაფი რეაქტორი (კასაჩია, იტალია), 5 კვტ (BNCT-ის პროექტი დახურულია)	7.3·10 ⁸	AlF ₃ , Ni
RA-6 – ბარილოჩეს ატომური ცენტრის რეაქტორი (არგენტინა), 5 მეგავტ	10 ⁹	Al, Al ₂ O ₃
LVR-15 – მსუბუქი წყლის რეაქტორი (პრატა, ჩეხეთი), 10 მეგავტ	6.8·10 ⁸	Al, AlF ₃ , B ₄ C, Pb
IHNI – კლინიკის ნეიტრონული დამასხივებელი რეაქტორი (პეკინი, ჩინეთი), 30 კვტ	1.5·10 ⁹ (სითბური n)	–
Mark II (TRIGA) – პავის უნივერსიტეტის კვლევითი რეაქტორი, 250 კვტ	4.9·10 ⁹ (სითბური n)	გრაფიტი
Mark II (TRIGA) – მაინის უნივერსიტეტის კვლევითი რეაქტორი, 100 კვტ	10 ¹⁰ -მდე (სითბური n)	გრაფიტი
IRT-Sofia – ბირთვული კვლევების და ბირთვული ენერჯის ინსტიტუტის კვლევითი რეაქტორი (სოფია, ბულგარეთი)	5·10 ⁹ -მდე	Al ₂ O ₃ , გრაფიტი
THOR – ცინგ ჰუას ღია აუზის რეაქტორი (ტაივანი), 1 მეგავტ	1.7·10 ⁹	–
IPT – მოსკოვის საინჟინრო ფიზიკის ინსტიტუტის რეაქტორი, 2.5 მეგავტ	1.3·10 ⁹	–
პროტონთა ამაჩქარებელი + ⁷ Li-ის სამიზნე ლაბორატორიაში (ბერკლი, აშშ), E _p = 2.1 – 2.6 მეგაეე	4.13·10 ⁸ (სითბური n 8.5 სმ-ზე)	Al, AlF ₃ , ⁷ LiF, D ₂ O
ნეიტრონული გენერატორი ² H(t,n) ⁴ He (E _n = 2.5 მეგაეე) და ² H(d,n) ³ He (E _n = 2.5 მეგაეე) სინთეზის რეაქციების საფუძველზე ლაბორატორიაში (ბერკლი, აშშ)	6.2·10 ⁸	Bi, Fe, Al, AlF ₃ , ⁷ LiF
ბირმინჰემის ამაჩქარებელი Dynamitron (⁷ Li(p,n) ⁷ Be) (დიდი ბრიტანეთი), E _p = 3 მეგაეე	1·10 ⁹	Al, AlF ₃ , LiF, D ₂ O
პროტონული წრფივი ამაჩქარებელი (LinAc) (Accsys Technology, Inc) მყარი ლითიუმის სამიზნით (იაპონია), 2.5 მეგაეე, 20 მა	–	–
პროტონული ციკლოტრონი HM – 30 (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.) ბერილიუმის სამიზნით, 30 მეგაეე, 1 მა	1.8·10 ⁹	Pb, Fe, Al, AlF ₃
პროტონული წრფივი ამაჩქარებელი LinAc (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) ბერილიუმის სამიზნით (იაპონია), 8 მეგაეე, 5 მა	1·10 ⁹	–
ნოვოსიბირსკის ტანდემური ამაჩქარებელი VITA ლითიუმის სამიზნით (რუსეთი), 2 მა-მდე	3.66 · 10 ¹¹ n/წმ (გამოთვლით 10 მა-ზე, E _p = 1.920 მეგაეე)	–

ეს მონაცემები ადასტურებს შთანთქმული დოზის გასაზრდელად ტრადიციულ ბრახითერაპიასთან ერთად ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიის გამოყენების პრინციპულ შესაძლებლობას.

3.3. მოთხოვნები ბნჩთ-ში გამოსაყენებელი ქიმიური ნაერთებისადმი

არსებობს მთელი რიგი ქიმიური ელემენტებისა, რომლებსაც სითბური ნეიტრონების ჩაჭერის საკმაოდ მაღალი განივი კვეთა აქვთ და ამდენად, ერთი შეხედვით, გამოდგებიან ნჩთ-ის აგენტებად. მაგრამ ამ ელემენტებთან, მათი ფიზიკური და ქიმიური თვისებების გათვალისწინებით, პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა მხოლოდ ორმა ელემენტმა. ესენია ^{10}B (3838 ბ) და ^{157}Gd (255000 ბ).

სითბური ნეიტრონების გადოლინიუმის ატომებთან ურთიერთქმედების შედეგად დაშლის ერთ აქტში წარმოიქმნება შიდა კონვერსიის ელექტრონები, მყისიერი გამა-გამოსხივება, რენტგენული გამოსხივება და ოჟე-ელექტრონები, ჯამური ენერგიით 7.94 მეგაევ. გადოლინიუმთან შედარებით ^{10}B -ის ატომებს არსებითი უპირატესობა აქვთ, რადგანაც ნეიტრონული ჩაჭერის რეაქციის პროდუქტებს (α -ნაწილაკები და უკუცემების ^7Li -ის ბირთვები) ახასიათებთ ენერგიის ლოკალური გამოყოფა, განპირობებული განარბენის მცირე – უჯრედის დიამეტრთან თანაზომადი მანძილით (სურათი 1).



სურათი 1. ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის რეაქციის სქემა.

აღნიშნულმა და ბორის დაბალმა ტოქსიკურობამ მყარად განაპირობა ის გარემოება, რომ, პირველივე ცდებიდან მოყოლებული, მეცნიერთა ძალისხმევა მიმართული იყო ბორის შემცველი ისეთი ნაერთების ძიებისაკენ, რომელთაც ექნებოდათ სიმსივნურ უჯრედებში საჭირო რაოდენობის ელემენტების მიწოდების უნარი. ამ მიზნით ქმნიდნენ ^{10}B -ის შემცველ ნაერთებს სხვადასხვა კლასის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებისა და ნაერთთა ჯგუფის ფუძეზე. ამ მიზნისათვის გამოსადეგ ბორშემცველ ნაერთს წაეყენება ორი ძირითადი მოთხოვნა:

– მას უნდა ჰქონდეს უპირატესად სიმსივნურ უჯრედებში დაგროვების უნარი, მაშინ როდესაც მათ ირგვლივ არსებულ ნორმალურ ქსოვილში უმნიშვნელოდ უნდა გროვდებოდეს.

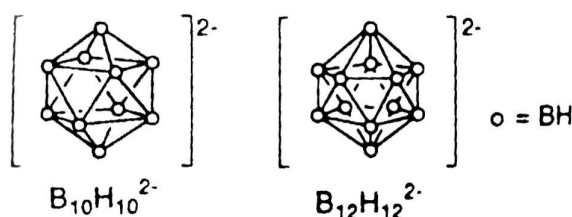
– სიმსივნეში ბორის ისეთი კონცენტრაციის მიღწევის შესაძლებლობა, რომელიც საკმარისი იქნება ბნჩთ-ის ჩატარებისას ეფექტური შთანთქმული დოზის მისაღებად (ესაა არანაკლებ დაახლოებით 10^9 ბორის ატომისა თითოეულ უჯრედში).

ამ მომენტისთვის სინთეზირებული ბორშემცველი ნაერთები შეიძლება დაიყოს სამ ძირითად ჯგუფად:

– ნაერთები, რომლებსაც არ ახასიათებთ სპეციფიკური დაგროვება სიმსივნეში.

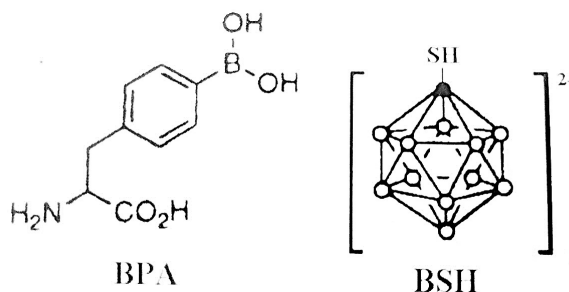
- ნაერთები სელექტიური დაგროვებადობით სიმსივნეში.
- ნაერთები, რომლებიც ჩაერთვებიან სიმსივნური უჯრედის სტრუქტურაში. განვიხილოთ ეს ნაერთები ცალ-ცალკე.

ნაერთებისათვის, რომელთაც არ ახასიათებთ სპეციფიკური დაგროვება სიმსივნეში დამახასიათებელია ბორის მაღალი შემცველობა (მოლეკულის საერთო მასის დაახლოებით 50 %). ისინი მცირედ ტოქსიკური, ჰიდროფილური ნივთიერებებია, რომლებსაც არ ძალუძთ გადალახონ ჰემატოენცეფალური ბარიერი – ჰებ (Blood-Brain Barrier – BBB). აღნიშნული გარემოების წყალობით ასეთი ნაერთების შეყვანისას ცირკულირებადი სისხლი არ შეერევა ტვინის უჯრედების გარემომცველ თხევად ქსოვილებს. მათ შორის შეგვიძლია გამოვყოთ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ და $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ ანიონების დინატრიუმის მარილები, რომელთა სინთეზირებაც შესაძლებელია ^{10}B -ით გამდიდრებული ბორის მჟავისაგან (სურათი 2).



სურათი 2. დეკაჰიდროდეკაბორატის $[B_{10}H_{10}]^-$ და დოდეკა-ჰიდროდოდეკაბორატის $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ სტრუქტურული ფორმულები.

ამ ჯგუფის ნაერთები უმეტესწილად თანაბრად გროვდება ყველა ქსოვილში, თავის და ზურგის ტვინის უჯრედების გარდა. სწორედ მაღალმა დაგროვებამ როგორც სიმსივნურ, ასევე – ნორმალურ ქსოვილებში გამოიწვია ის, რომ ამ ნაერთთა გამოყენება ბნჩთ-ში მრავალი წლის განმავლობაში ითვლებოდა არაეფექტურად. მაგრამ დღეს კლინიკურ პრაქტიკაში გამშვები ნჩთ-ის დამხმარე მეთოდის დანერგვამ ინტერესი ამგვარი ნაერთების მიმართ კვლავ გააღვივა. გაჩნდა დამატებითი შთანთქმული დოზის მიღების შესაძლებლობა ნეიტრონული ჩაჭერის რეაქციის ხარჯზე, როდესაც ტარდება დისტანციური ნეიტრონული თერაპია ღრმად განლაგებულ სიმსივნეებზე, რომლებიც ლოკალიზებული არიან უშუალოდ ზურგის ტვინის უჯრედების სიახლოვეს, მაგალითად, ფილტვების სიმსივნეების დროს.



სურათი 3. ბორფენილალანინის (PBA) და ნატრიუმის მერკაპტო-დოდეკაბორატის (BSH) სტრუქტურული ფორმულები.

ნაერთებს სელექტიური დაგროვებადობით სიმსივნეში აქვთ უნარი შერჩევით დაგროვდნენ სიმსივნეებში და მათ უშუალო სიახლოვეს მყოფ უჯრედებში. მათთვის დამახასიათებელია ბორის დაგროვება სიმსივნურ ქსოვილში კონცენტრაციით 10-დან 50

მკგ/გ-მდე, როდესაც ბორის კონცენტრაციის შეფარდება სისტემებში სიმსივნე/სისხლი ≥ 1 და სიმსივნე/ ნორმალური ქსოვილი ≥ 3 . ჯერჯერობით გაუგებარი რჩება სიმსივნურ ქსოვილში ბორის შეღწევისა და გამოყვანის ზუსტი ბიოქიმიური მექანიზმები. მიუხედავად ამისა, ნაერთთა ეს ჯგუფი ყველაზე უფრო მრავალრიცხოვანია ამავე დანიშნულების ნივთიერებათა შორის. დღესდღეისობით კლინიკურ პრაქტიკაში ძირითადად გამოიყენება ამ ჯგუფის ორი ნაერთი. ესენია – ბორფენილალანი – ბფა, ე.წ. BPA, და ნატრიუმის მერკაპტოდოდეკაბორატი – ნმდბ, $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$ ანუ BSH, იხ. სურათი 3).

ცხოველებზე ჩატარებული ექსპერიმენტებით დადგინდა, რომ მელანომის უჯრედებს აქვთ უნარი ჩართონ მომატებული რაოდენობის ფენილალანი მელანინის პიგმენტში და მის წინამორბედებში. ამ წინაპირობის საფუძველზე იყო სინთეზირებული ნაერთი ბორფენილალანი, რომელიც ფენილალანთან ერთად მონაწილეობს ბიოქიმიურ პროცესებში და ამინომჟავთა გადამტანი სისტემის ხარჯზე გროვდება მელანომის უჯრედებში.

BSH წარმოადგენს ჰიდროფილურ მოლეკულას, რომლის მოლეკულური მასაა (როდესაც 95 %-მდეა გამდიდრებული ^{10}B -ით) 210.41 მკე კლინიკური გამოყენებისათვის ასინთეზირებენ თეთრ ჰიგროსკოპულ ფხვნილს, რომელსაც ორგანიზმში შეყვანამდე ხსნიან ფიზიოლოგიურ ხსნარში ($\text{pH} = 6.3 / 1\%$ შეფარდებისათვის წონა/მოცულობა-ისათვის). BSH ხსნარი 1 დღის განმავლობაშია მდგრადი დეგრადაციისა და დაჟანგვის მიმართ.

ბუნებაში ისეთი ნაერთები, რომლებიც ჩაერთვებიან სიმსივნურ უჯრედის სტრუქტურაში, გვხვებიან ბიომოლეკულების სახით. ისინი სპეციფიკურად უკავშირდებიან უჯრედების კონკრეტულ უბნებში ლოკალიზებულ რეცეპტორებს. ამგვარი რეცეპტორები სიმსივნურ უჯრედებსაც აქვთ. ამიტომაც მიმდინარეობს მუშაობა, მიმართული ისეთი ახალი კომპლექსების შექმნისაკენ, რომლებიც შედგენილი იქნება სპეციფიკური ბიომოლეკულებისაგან და ^{10}B -ის ატომებისაგან, რათა მათ მიიტანონ ბორი მხოლოდ სიმსივნურ უჯრედებში.

ერთ-ერთ ასეთ კომპლექსს წარმოადგენს მოლეკულა, რომელიც შეიცავს კავშირს ბორი-ანტისხეული. სპეციფიკურ ანტისხეულს კოვალენტურად უერთებენ ბორის შემცველ ოლიგომერს, შემდეგ მიღებული კომპლექსი უკავშირდება ანტიგენს და ბორი ამგვარად მიემაგრება სიმსივნურ უჯრედს. დადგენილია, რომ ყოველ სიმსივნურ უჯრედზე მოდის დაახლოებით 10^6 ანტიგენური უბანი, რომლებსაც შეუძლიათ ანტისხეულთან დაკავშირება. ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის რეაქციიდან ეფექტის მისაღწევად აუცილებელია $\sim 10^9$ ანტიგენური უბანი, რომლებსაც შეეძლება ანტისხეულთან დაკავშირება. ანუ თითოეულ ანტისხეულზე აუცილებელია მივამაგროთ $\sim 10^9$ ბორის ატომი უჯრედზე, ანუ თითოეულ ანტისხეულზე აუცილებელია მივამაგროთ $\sim 10^3$ ბორის ატომი.

დიდი ხნის განმავლობაში ვერ ხერხდებოდა ამ რაოდენობის ბორის ატომის ჩართვა ანტისხეულის კომპლექსში. უკანასკნელ წლებში კი სამეცნიერო კუბლიკაციებში აღწერეს ნაერთები, რომლებიც შეიცავდნენ ერთ კომპლექსში $6 \cdot 10^3$ -ზე მეტ ბორის ატომს. მაგალითად, გლიობლასტომების უჯრედებში ეს უზრუნველყოფს ბორის დაგროვებას $3.5 \cdot 10^8$, ხოლო მელანომაში $2.6 \cdot 10^8$ ^{10}B -ის დონეზე. ჰეპატომის უჯრედებისათვის ბორი-ანტისხეულის კომპლექსის შეყვანიდან 24 სთ-ის გასვლის შემდეგ ბორის კონცენტრაცია ერთ უჯრედზე აღწევს $1.6 \cdot 10^9$ ატომს.

ბორი-ანტისხეულის კომპლექსის გამოყენების ნაკლია ბორის მიმაგრება უჯრედის მემბრანაზე, რაც მოითხოვს უფრო დიდი რაოდენობის ბორს უჯრედის გასანადგურებლად იმასთან შედარებით, როდესაც ბორი საკუთრივ უჯრედშია ლოკალიზებული.

უჯრედში საკუთარ რეცეპტორებიდან შეღწევის უნარი აქვს ზრდის ეპიდერმალურ ფაქტორს – ზედფ (Epidermal Growth Factor – EGF) – პოლიპეპტიდს, რომლის მოლეკულაც შედგება 53 ამინომჟავური ნარჩენისაგან. ზედფ-რეცეპტორების რაოდენობა გაზარდეს სიმსივნეების რამოდენიმე ტიპში, ისეთებში, როგორებიც არის გლიომები, სკვამოზური კარცინომები და სარძევე ჯირკვლების სიმსივნე. მოცემულმა გარემოებამ წააქეზა ახალი ლიგანდური კომპლექსების სინთეზირება, რომლებიც შეიცავენ ^{10}B -სა და სპეციფიკურ ზედფ-რეცეპტორებს. მოყვანილი რეზულტატები ადასტურებს ამ ჯგუფის ბორის შემცველი ნაერთების გამოყენების პერსპექტიულობას ბნჩთ-ში.

სამწუხაროდ, ამ მომენტისათვის არ არსებობს ისეთი ნაერთი, რომელიც სიმსივნეში დაგროვების მაჩვენებლით სულ მცირედ მაინც უახლოვდება ბნჩთ-ისთვის „იდეალურს“.

ნათქვამი ეხება კლინიკურ პრაქტიკაში 20 წელზე მეტი ხნის განმავლობაში გამოყენებად BSH-სა და BPA-საც. ბნჩთ-ის ამ აქტუალურ პრობლემაზე ბევრი კვლევითი ჯგუფი მუშაობს და ქმნის ახალი თაობის ბორშემცველ მოლეკულებს, რომლებსაც შეეძლება საგრძნობლად აამაღლონ ბნჩთ-ის ეფექტურობა.

ერთ-ერთი ამგვარი მიდგომა მიმართულია ბორის შემცველი პრეპარატების სინთეზისაკენ გილუნორული მჟავის პოლისაქარიდების ფუძეზე შიგასიმსივნური შეყვანისათვის და პათოლოგიურ უბანზე – სამიზნეზე ^{10}B -ის პროლონგირებული შეკავებისათვის.

3.4. ბიოლოგიურ ობიექტებში ^{10}B -ის შემცველობის განსაზღვრა

ბნჩთ-ისათვის მნიშვნელოვანია ქსოვილში ბორის კონცენტრაციის დადგენა. საზოგადოდ, ბიოლოგიურ ნიმუშებში ბორის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოიყენება ალის და ელექტროსითბური ატომურ-აბსორბციული სპექტრომეტრია, მუდმივი დენის პლაზმასთან ინდუქტიურად დაკავშირებული ატომურ-ემისიური სპექტრომეტრია, სპექტროფოტომეტრია, პოტენციომეტრული მეთოდები, პლაზმასთან ინდუქტიურად დაკავშირებული მას-სპექტრომეტრია, ნეიტრონ-აქტივაციური მას-სპექტრომეტრია, თერმულ-იონიზაციური მას-სპექტრომეტრია და სხვა.

ბორის განაწილება მთელ ორგანიზმში შეიძლება აღწერილ იქნას ასახვის მეთოდებით: იონურ-მიკროსკოპული გამოსახულების მიღება მეორადი იონური მას-სპექტრომეტრის მეშვეობით, ელექტრონების ენერგიის კარგვის სპექტროსკოპია, ბირთვული მაგნიტური რეზონანსი, ნეიტრონის ჩაჭერის რაოდენობრივი რადიოგრაფია, სპექტრომეტრია მყისიერი გამა-გამოსხივებით, პოზიტრონ-ემისიური ტომოგრაფია და სხვა.

ყველაზე ხშირად ექსპერიმენტულ და კლინიკურ პრაქტიკაში ბორის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის იყენებენ პლაზმასთან ინდუქტიურად დაკავშირებულ ატომურ-ემისიურ სპექტროსკოპიას, ნეიტრონის ჩაჭერის რაოდენობრივ რადიოგრაფიას, სპექტრომეტრიას მყისიერი გამა-გამოსხივებით და პოზიტრონ-ემისიურ ტომოგრაფიას. განვიხილოთ ეს მეთოდები შედარებით დეტალურად.

პლაზმასთან ინდუქტიურად დაკავშირებული ატომურ-ემისიური სპექტროსკოპია ^{10}B -ის განსაზღვრის ყველაზე უფრო გავრცელებული მეთოდია ბნჩთ-ის კლინიკურ პრაქტიკაში, რადგანაც მას აქვს მაღალი მგრძნობიარობა (რიგით 0.05 მკგ ^{10}B /მლ). ბორის რაოდენობრივი განსაზღვრა დამყარებულია აღზნებისას ბორის ატომების მიერ გამოტყორცნილი ტალღის ინტენსივობის – რომლის მახასიათებელიცაა ტალღის სიგრძე – ემპირიულ დამოკიდებულებაზე ქსოვილის ნიმუშში ამ ელემენტის შემცველობაზე. მეთოდი მოიცავს: ქსოვილის ნიმუშების შერჩევას, ქსოვილების ჰომოგენური ხსნარების მომზადებას კონცენტრირებული გოგირდის/აზოტის მჟავის გამოყენებით, სინჯების შესხურებას პლაზმაში (ტემპერატურით 8000 კ), გენერირებული მაღალსიხშირული ცვლადი ველის ენერჯის მიწოდებას აირისათვის (მაგალითად, არგონი) მაგნიტური ინდუქტორის მეშვეობით, სპექტრომეტრზე ბორის ფიქსირებას, როცა ტალღის სიგრძე შეადგენს 249.7 ნმ-ს.

ნეიტრონის ჩაჭერის რაოდენობრივ რადიოგრაფიაში იყენებენ მყარსხეულოვან ტრეკულ დეტექტორებს, რომლებიც წარმოადგენენ პოლიმერულ ფირებს, მაგალითად, KH-ს ან CR-39-ს. ^{10}B -ის ატომების მიერ სითბური ნეიტრონების ჩაჭერის დროს წარმოქმნილი α -ნაწილაკები იწვევენ დეტექტორში დაზიანებებს და მის ზედაპირზე ულტრამიკროზომის ხვრელების – ტრეკების გაჩენას, რომლებსაც ოპტიკურ მიკროსკოპში აანალიზებენ. ტრეკების კონცენტრაცია ნიმუშში ბორის კონცენტრაციის პროპორციულია, ქსოვილისათვის მგრძნობელობის ზღვრით 60 – 80 ნგ/გ. ამ მეთოდის ნაკლოვანებებს შეეგვიძლია მივაკუთვნოთ სითბური ნეიტრონების გამოყენების აუცილებლობა, რომელთა წყაროებიც ძირითადად ბირთვული რეაქტორებია, ასევე ნიმუშების ხანგრძლივად (6 – 7 დღელამე) მომზადების საჭიროება, რადგანაც ქსოვილის ნიმუშები აუცილებელია გამოშრეს, დაქუცმაცდეს და დაიწნეხოს ტაბლეტების სახით.

სპექტრომეტრია მყისიერი გამა-გამოსხივებით წარმოადგენს მეთოდს, დაფუძნებულს ბორის კონცენტრაციის განსაზღვრაზე უშუალოდ ნიმუშების დასხივების პროცესში ანდა მთელი ორგანიზმის სიმსივნურ ზონებზე სითბური ნეიტრონების დასხივებაზე და იმ მყისიერი გამა-გამოსხივების (478 კეე) რეგისტრირებაზე, რომელიც წარმოიქმნება $n + ^{10}\text{B} \rightarrow ^7\text{Li} + ^4\text{He} + \gamma$ რეაქციის მიმდინარეობისას. გამა-გამოსხივების ინტენსივობა ნიმუშში ბორის კონცენტრაციის პროპორციულია, ქსოვილში აღმოჩენის ზღვრით დაახლოებით 1 მკგ/გ. გამა-გამოსხივების რეგისტრირებისათვის შეიძლება გამოყენებულ იქნას NaI-ისა და Bi₄Ge₃O₁₂-ის სცინტილაციული დეტექტორები და Ge-ის, Cd-ისა და Zn-ის შემცველი ნახევარგამტარული დეტექტორები. ეს ხერხი საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ ბორის კონცენტრაცია როგორც მცირე, სამედიცინო-ბიოლოგიური დანიშნულების ნიმუშებში, ისე – მთელ ორგანიზმში. რადგანაც ამ შემთხვევაში ბორის კონცენტრაციის განსაზღვრა ხორციელდება ბნჩთ-ის პროცესში, ჩნდება შთანთქმული დოზის კორექტირების შესაძლებლობა ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის რეაქციის ხარჯზე, რაც დამოკიდებულია სიმსივნეში და მის გარშემო არსებულ ქსოვილებში ბორის შემცველობაზე.

პოზიტრონ-ემისიური ტომოგრაფია დაფუძნებულია პოზიტრონის გამომასხივებელი იზოტოპით ნიშანდებული ბორშემცველი ნაერთის გამოყენებაზე. პოზიტრონის ელექტრონთან ანიჰილირებას თან ახლავს ორი ფოტონის გამოსხივება, რომლებიც რეგისტრირდება დეტექტორთა სისტემის მეშვეობით. მოპოვებული მონაცემების კომპიუტერული დამუშავება შესაძლებლობას იძლევა წარმოვადგინოთ ცოცხალ ორგანიზმში ბორის განაწილების სამგანზომილებიანი სურათი და

გამოვთვალთ მისი კონცენტრაცია როგორც სიმსივნეში, ისე – მის მიმდებარე ქსოვილებში. ამ მეთოდის შემუშავებამ საშუალება მოგვცა განვსაზღვროთ ბორის შემცველობა უშუალოდ ორგანიზმში ანუ წინასწარ ქსოვილების ნიმუშების მომზადების გარეშე.

კლინიკურ პრაქტიკაში BPA-ის ნაერთების გამოყენება, რომელიც ნიშანდებულია ^{18}F -ით (ნახევარდაშლის პერიოდით 10^9 წთ), საშუალებას იძლევა თვალი ვადევნოთ ბორის დაგროვების დინამიკას ამ ნაერთის ორგანიზმში შეყვანიდან 2 – 3 სთ-ის განმავლობაში. მაგრამ იგი არ გვაძლევს საშუალებას გამოვიკვლიოთ ნაერთის დაგროვება და ელიმინირება უფრო გვიანდელ ვადებში. აღსანიშნავია, რომ ამ მეთოდის გამოყენება საჭიროებს სპეციალისტებს, რომლებიც მაღალკვალიფიცირებული იქნებიან არამარტო ბნჩთ-ში, არამედ – ბირთვული ფიზიკის სხვა სფეროებშიც (იმისათვის, რომ ციკლოტრონში მივიღოთ ულტრახანმოკლედ არსებული რადიოიზოტოპები), რადიოქიმიაში (რათა მოვახდინოთ ნიშანდებული ბორშემცველი ნაერთების სინთეზი), ასევე – პოზიტრონულ ტომოგრაფზე მომუშავე სპეციალისტებს.

3.5. ბნჩთ-ის თანამედროვე ცენტრები საზღვარგარეთ

როგორც უკვე ავღნიშნეთ, ამჟამად მსოფლიოს მრავალ ქვეყანაში ფუნქციონირებს ბნჩთ-ის ცენტრები. ქვემოთ შედარებით დეტალურად დავახასიათებთ ორ მათგანს, ჩვენი შეფასებით, ყველაზე თანამედროვეებს. ამას გავაკეთებთ მათი ვებ-საიტებიდან შესაბამისი ამონარიდების მოტანით. ვიმედოვნებთ, რომ ეს იქნება ამ ცენტრების ტექნიკური შესაძლებლობებისა და მათ მიერ ონკოლოგიური პაციენტებისათვის შეთავაზებული სამედიცინო სერვისების საუკეთესო ილუსტრაცია.

* * *

TAE Technologies, Inc. წარმოადგენს მსოფლიოში უდიდეს და ინოვაციურ ლიდერ კერძო კომპანიას გამოსხივების ენერჯის წყაროების წარმოების დარგში. მის ბაზაზეა შექმნილი კომპანია TAE Life Sciences, რომელიც იყენებს ამ ტექნიკას სიცოცხლის შემსწავლელ მეცნიერებებში და სამკურნალოდ, კერძოდ, ბნჩთ-ში.

TAE Life Sciences ეძიებს ინვესტორებს და კლინიკურ პარტნიორებს. საქართველოში არსებული არასახარბიელო ეკონომიკური მდგომარეობის გამო ნათელია, რომ, ქართული ინსტიტუციები ინვესტორები ვერ იქნებიან, მით უმეტეს, რომ კომპანიამ ამ ბოლო დროს 40 მლნ ევრო დაფინანსება მოიპოვა. მაგრამ სავსებით შესაძლებელია კლინიკურ კვლევებში პარტნიორობა და პერსონალის წარგზავნა ამ სამედიცინო ტექნოლოგიის ასათვისებლად.



სურათი 4. TAE Life Sciences-ის ლოგო.

კომპანიის (სურათი 4) დახასიათება, ამოკრებილი მისივე ვებ-საიტიდან: <http://taelifesciences.com/> ასეთია.

Introducing next generation cancer treatment

TAE Life Sciences has developed breakthrough technology for the clinical investigation of Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) to provide a treatment option for patients with malignancies that are difficult to treat through traditional methods, such as head, neck and brain cancers. Our proprietary accelerator-based BNCT platform combines two well-known modalities – biological targeting and radiation therapy – for precision treatment at the cellular level. TAE Life Sciences now stands ready to bring this promising, previously inaccessible, treatment to hospital settings.

Biologically targeted

Tumor cells absorb a safe, boron-based vector drug that, when combined with neutrons, reacts to preferentially kill those cells while limiting damage to healthy tissue.

Precision engineered

Our proprietary accelerator-based neutron beam can be tuned to patient-specific needs, delivering the lowest level of radiation with the greatest therapeutic impact.

Patient friendly

Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) is typically delivered in one or two treatment sessions, limits damage to healthy tissue and fosters a higher quality of life.

We are TAE Life Sciences

At TAE Life Sciences, our mission is to advance BNCT and investigate its potential as a promising treatment for broad clinical use. The foundation of our revolutionary pathway to treatment is an accelerator-based neutron beam, derived from decades of groundbreaking work by TAE Technologies, Inc., an innovative leader in fusion energy technology.

Leveraging these advances, TAE Life Sciences is developing a holistic clinical platform for the next generation of BNCT: low energy neutron beams capable of catering to unique clinical treatment protocols with the ability to tune beam intensity, coupled with a practical footprint for hospitals or free-standing radiation treatment settings.

We have assembled a world-class, cross-functional team of clinicians, radiation oncologists, physicists and other researchers to enable us to bring our technology to those who need it the most.

Breakthrough is beam

TAE Life Sciences is developing a state-of-the-art BNCT platform, the heart of which is an accelerator-based neutron source that is compact, cost-effective and precision engineered for optimum BNCT delivery.

Our innovative neutron beam technology was developed at TAE Technologies, the world's largest and most advanced private fusion energy company. TAE Life Sciences will deploy the same patented beam technology to advance the potential of BNCT as a practical, widely accessible cancer treatment featuring low energy neutron beams capable of catering to unique clinical treatment protocols with flexible beam intensity, coupled with a practical footprint for hospital or free-standing radiation treatment settings.

This technology utilizes a novel negative ion tandem design that has unique advantages including high reliability and a compact footprint compared to legacy accelerator designs. There

are no moving parts, and it provides a small, well-controlled, predictable neutron source that minimizes the scope and complexity of beam shaping and facility shielding.

* The device being developed by TAE Life Sciences is for investigational use only and has not been approved for sale or commercial use.

Bringing BNCT into pragmatic reality

Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) is a multi-step combination therapy. A cancer patient is first administered a boron target drug that preferentially binds to and carries non-toxic boron-10 to malignant cells. The tumor tissue is then showered with a beam of low energy neutrons at a level and spectrum optimal for reaction with the boron-10. This reaction, inside the cells, emits charged particles that destroy the cell while limiting damage to surrounding healthy tissue without boron-10. Once the beam reacts with the boron in the cancer cells, the relative biological effectiveness (RBE) is many times greater than traditional radiation therapies. This secondary radiation reaction, with cellular-level precision, spares more healthy tissue and can potentially treat cancers that otherwise have few treatment options due to their proximity to critical tissue.

In addition, delivering radiation treatment that is more selectively focused on tumor cells while limiting damage to healthy tissue results in improved patient quality of life. BNCT has been shown to be convenient and comfortable; it is typically delivered in only one or two sessions, providing an improved experience compared to traditional radiation therapies, which are administered over many weeks.

With such potential, why has not BNCT been more readily available? Investigation of the treatment first began decades ago, but has historically been limited by the need for a nuclear reactor source for neutrons. Despite this challenge, a small number of clinical sites throughout the world have seen encouraging preliminary results with BNCT in limited patient studies. While these dedicated oncologists and researchers have worked to investigate BNCT for head and neck, GBM and other challenging cancers, the ability to broadly offer this treatment has been waiting for development of an affordable, conveniently available neutron source that can be practically installed and operated in a hospital setting.

That source is now here.

Clinical partners welcome

TAE Life Sciences is dedicated to thorough clinical investigation and validation of BNCT. We are seeking institutional partners to conduct the necessary research and clinical trials using our proprietary BNCT platform to establish efficacy and regulatory approval.

We are confident that the combination of BNCT's considerable therapeutic potential, our innovations in accelerator-based neutron beam delivery, and the number of patients who can benefit from the research we do together, makes TAE Life Sciences an unparalleled opportunity.

Investment partners welcome

TAE Life Sciences is interested in meeting potential investors whose charter aligns with our mission to make BNCT a widely available cancer treatment. By leveraging a promising therapeutic modality and a proprietary neutron beam delivery system, we believe we represent a compelling funding opportunity for those focused on life sciences.

News

TAE Life Sciences to Develop Groundbreaking Therapy for Difficult-to-Treat Cancers, including Head, Neck and GBM; Announces \$40 Million Series A Funding.

The neutron beam is aimed at the cancer patient's tumors for about 30 minutes, and is combined with a boron-based substance that is injected into the patient intravenously and accumulates in the cancer cells.

We want to hear from you

- Press Inquiries: press@taelifesciences.com
- Investor Inquiries: investorrelations@taelifesciences.com

* * *

Neutron Therapeutics წარმოადგენს სამედიცინო აღჭურვილობის მწარმოებელ კომპანიას, რომელიც სულ რამდენიმე წლის წინათ დაარსდა და რომელიც ფუნქციონირებს, კერძოდ, ბნჩთ-ის მიმართულებით.

განსაკუთრებით აღსანიშნავია, რომ ისინი ამზადებენ კომპაქტურ ნეიტრონულ წყაროს და დასრულებულ მოდულსაც, სადაც შესაძლებელია ამ თერაპიის შესაბამისი სამედიცინო მანიპულაციების სრული ციკლის განხორციელება.

ვებ-საიტზე მოცემულია კომპანიის მენეჯმენტთან საკონტაქტო მეილი და კითხვარიც პოტენციური პარტნიორებისათვის. ამ ინსტრუმენტის გამოყენებით შესაძლებელი იქნება საინტერესო ინფორმაციის მოპოვება, მაგალითად, თუ რა ღირს ასეთი მოდულის შექმნა, ხდება თუ არა მათ მიერ პერსონალის გადამზადება და სხვა.



სურათი 5. Neutron Therapeutics-ის ლოგო.

ქვემოთ მოცემულია მოკლე ინფორმაცია, მომზადებული კომპანიის (სურათი 5) ვებ-საიტის მიხედვით: <https://www.neutrontherapeutics.com/>.

About Neutron Therapeutics

Neutron Therapeutics is a medical equipment company founded in November 2015. We are working to bring Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) out of the realm of medical research and transform it into a widely available first-line cancer therapy.

We see BNCT as an enabling tool for oncologists in the near future. To make this vision a reality, we will commercialize a revolutionary BNCT technology. At the same time, we will conduct the necessary clinical studies to make BNCT available to more of the patients who could benefit from this exciting technique.

Neutron Therapeutics is a global company with offices in Danvers, Massachusetts and Helsinki, Finland.

Our management teams

Our Danvers (Massachusetts, USA) team is a group of engineers and scientists with an extensive history of innovative accelerator development. Our ability to solve complex technical challenges quickly and creatively sets us apart in terms of our ability to commercialize new technologies.

Our Helsinki (Finland) team has a long history in BNCT, having spearheaded some of the most compelling clinical research conducted in the field to date. From facility design to clinical trial design to conducting daily radiation simulations and patient care, our team has the background to leverage all the exciting progress made in BNCT over the past 20 years.

Compact neutron source designed for hospital environment

Neutron Therapeutics has developed an accelerator-based, in-hospital neutron source to replace the previously required nuclear reactor. This source is composed of a 2.6 MeV electrostatic proton accelerator and a rotating, solid lithium target for generating neutrons.

Neutron Therapeutics will provide this neutron source as part of a comprehensive therapeutic treatment suite that will combine all of the necessary components for BNCT treatment into a user-friendly package.

2.6 MeV electrostatic proton accelerator

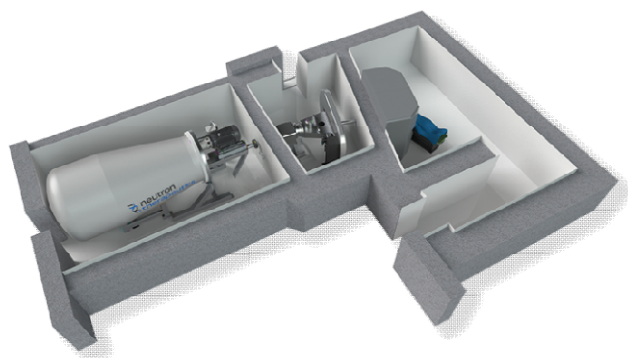
- Reliable operation at 30 mA for high patient throughput
- Cost-effective in-hospital design

Rotating solid lithium target

- Excellent neutron beam quality
- Solid target is safe and reliable
- Excellent lifetime and automated service minimize cost of ownership

nuBeam suite

The nuBeam suite is a complete BNCT solution, including beam-shaping assembly, patient positioning systems and ancillary equipment. Neutron Therapeutics can also provide fully vetted shielding bunker solutions custom designed for neutron radiation.



nuBeam

Contact us today!

Thank you for your interest in Neutron Therapeutics. To find out more information about our company or technology, please fill out the form below or email us directly at: inquiries@nt-bnct.com.

4. ინტერვიუები რადიაციულ თერაპიათა ექსპერტებთან საქართველოში

ნაშრომის მიზნიდან გამომდინარე, ჩვენ გამოვკითხეთ რადიაციულ თერაპიათა რიგი წამყვანი ექსპერტებისა საქართველოში.

ულრმეს მაღლობას მოვახსენებთ რესპოდენტების იმისათვის, რომ დაგვთანხმდნენ ინტერვიუზე და ჩვენ მიერ დასმულ შეკითხვებზე კვალიფიციური და საინტერესო პასუხები გასცეს.

4.1. ინტერვიუ ბატონ ნიკა საინიშილითან

რესპოდენტი:	ნიკა საინიშილი
ორგანიზაცია:	ევექსის დიაგნოსტიკური ცენტრი
სპეციალობა:	რენტგენოლოგია
თანამდებობა:	რადიოლოგიური განყოფილების ხელმძღვანელი / ექიმი რადიოლოგი
მუშაობის სტაჟი:	21 წელი

თუ შეიძლება, აღწერეთ, თუ რა სიტუაციაა საქართველოში რადიაციული თერაპიების გამოყენების მიმართულებით.

პრინციპში არის ასეთი რამ. სწრაფი განვითარების ხანაა აპარატულადაც და კადრების მხრივაც. შეიძლება ითქვას, რომ დარგი გეომეტრიული პროგრესიით ვითარდება. მგონი, ცოტათი აპარატურის ინსტალირება ასწრებს კადრების მომზადებას.

ჩვენთან, ცხადია, არსებობს ცენტრები, რომელთა საქმიანობის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებაც არის სხივური თერაპია. რომელ მათგანს გამოყოფდით?

სხივური თერაპია არის რადიაციული ონკოლოგია. დიაგნოსტიკური რადიოლოგია კი სხვა რამეა. თქვენ კონკრეტულად რა გაინტერესებთ?

სხივური თერაპია უფრო მეტად, მაგრამ ორივე საინტერესოა.

რადიაციული ონკოლოგია ჩემი სპეციალობა არ არის. თუმცა, გარკვეული მონაცემები მასზეც მაქვს. საქართველოში რადიაციული ონკოლოგიის მხრივ არის გამოკვეთილად განვითარებული რამდენიმე ცენტრი: თოდუას კლინიკა, ინგოროყვას კლინიკა, მარდალეიშვილის კლინიკა და ქუთაისის ევექსის კლინიკა. ეს ოთხი ცენტრია, სადაც რადიაციული ონკოლოგიის კუთხით პრაქტიკულად ტარდება თერაპია ამაჩქარებელი აპარატურით. პლუს ამას ინგოროყვას კლინიკაში გამოიყენება კიბერდანა და პეტი. ცოტა ხანში ისინი დაინსტალირდება თოდუას კლინიკაშიც.

რა ფაქტორებზეა დამოკიდებული რადიაციულ ონკოლოგიაში მკურნალობის ეფექტურობა?

რადიაციული ონკოლოგიის შემთხვევაში მკურნალობის ეფექტურობას პირველ რიგში განაპირობებს პაციენტების სწორი სელექცია, მერე კი – მკურნალობის კურსის ზუსტი დაგეგმარება.

რა არის ის აუცილებელი პირობები, რომლებიც უნდა შეიქმნას ამ ახალი სახის მკურნალობის დანერგვისათვის?

მკურნალობის ახალი მეთოდების დანერგვას სჭირდება: პირველი – კადრების მომზადება და მეორე – აღჭურვილობა. აღჭურვილობა ასე თუ ისე არის, კადრებიც მზადდება. მაგრამ ეს არ არის ხანმოკლე პროცესი. ხელისშემშლელ ფაქტორს წარმოადგენს სპეციფიური გამოცდილების ნაკლებობა, რომელიც უნდა აღმოიფხვრას კადრების მომზადებით. მოხდება ეს საზღვარგარეთ, თუ აქ – ამას მნიშვნელობა არა აქვს.

თანამშრომლობენ თუ არა ჩვენი სამედიცინო ცენტრები შესაბამისი პროფილის ცენტრებთან საზღვარგარეთ?

დიახ, თანამშრომლობენ. დანამდვილებით ვიცი, რომ იაშვილის კლინიკა თანამშრომლობს ფრაიბურგის საუნივერსიტეტო კლინიკასთან ჰემატოლოგიის დარგში, თანაც უკვე დიდი ხანია და საკმაოდ წარმატებით. არსებობს დიდი საუნივერსიტეტო ცენტრებიც, სადაც ამ მიმართულებით დიდი გამოცდილებაა დაგროვილი. ყველას გამოცდილება ჩვენთვის მისაღებია – ჩინეთი იქნება ეს, თუ ფინეთი.

რამდენად ხელმისაწვდომია ჩვენი სპეციალისტებისათვის საზღვარგარეთ კვალიფიკაციის ამაღლება?

არსებობს მოკლევადიანი თრენინგ-კურსები, რომლებიც დარგობრივი ასოციაციების მიერ ფინანსდება, გრანტულად თუ სტიპენდიების სახით. გარდა ამისა, არსებობს გრძელვადიანი თრენინგებიც, რომლებიც არ ფინანსდება ასოციაციების მიერ. მაგრამ, რა თქმა უნდა, ისინიც ხელმისაწვდომია. უბრალოდ, ყველაფერ ამას წინასწარი დაგეგმვა სჭირდება. და ეს უნდა გააკეთოს არა თავად სპეციალისტმა, არამედ – დაგეგმვა უნდა განახორციელოს ნაციონალურმა დარგობრივმა ასოციაციამ და კლინიკებმა.

არსებობს თუ არა საქართველოში პროფესიული გადამზადების ან კვალიფიკაციის ამაღლების კურსები?

არსებობს. მაგრამ ეს უნდა იყოს მუდმივი ანუ უწყვეტი სამედიცინო განათლების პროგრამები უნდა მოქმედებდნენ. სიტყვაზე, მოქმედებს რესერტიფიცირება, მაგრამ ეს პროცედურა არ არის სავალდებულო და მუდმივი.

რა სპეციალობის პერსონალით არის, ძირითადად, დაკომპლექტებული ამ სფეროში მოღვაწე ცენტრები?

სხივური თერაპიის გუნდი უნდა იყოს დაკომპლექტებული, სულ მცირე, ექიმი რადიოლოგით, სამედიცინო ფიზიკოსით (რომლის მოვალეობებშიც შედის პროცედურების დაგეგმარება და დოზიმეტრია), აპარატურის ინჟინრით და საშუალო სამედიცინო პერსონალით.

რამდენად შეესაბამება ამ ცენტრების პერსონალის მომზადების დონე თანამედროვე მოთხოვნებს?

ამ კითხვაზე მე ვერ გაგცემთ პასუხს. ამისთვის არსებობს სერტიფიცირების სამსახური სამინისტროში და იქ შეგიძლიათ იკითხოთ.

როგორია, დაახლოებით, ამ ცენტრებში მკურნალობის ხარჯები და ფასები?
წარმოდგენა არ მაქვს.

4.2. ინტერვიუ ბატონ ირაკლი ზუმბაძესთან

რესპოდენტი:	ირაკლი ზუმბაძე
ორგანიზაცია:	კლინიკური მედიცინის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტი – აკად. ფრიდონ თოდუას კლინიკა
სპეციალობა:	სხივური ონკოლოგი
თანამდებობა:	სხივური ონკოლოგი
მუშაობის სტაჟი:	10 წელი

თუ შეიძლება, აღწერეთ, თუ რა სიტუაციაა საქართველოში რადიაციული თერაპიების გამოყენების მიმართულებით.

ამ მომენტისათვის თბილისში მოქმედებს სხივური თერაპიის ხუთი განყოფილება. აქედან ერთ მათგანში, ანუ ჩვენ კლინიკაში, არის სამი ხაზოვანი ამაჩქარებელი, მეორე კლინიკაში ასევე სამი ხაზოვანი ამაჩქარებელია და პლუს ამას ერთი რობოტი – კიბერდანა. მესამე კლინიკაში, მგონი, არის ორი ხაზოვანი ამაჩქარებელი და ერთი კობალტის გამოსხივების აპარატი. მეოთხე კლინიკაში – მარტო ეს უკანასკნელი და ა.შ. ეს რაც შეეხება თბილისს. ქუთაისში არის ორი ხაზოვანი ამაჩქარებელი და ბათუმშია ერთი ხაზოვანი ამაჩქარებელი. ეს ხაზოვანი ამაჩქარებლები არის თანამედროვე ან ძალიან თანამედროვე ანუ თუ დასხივების რაიმე ტექნიკა და

სხივური თერაპიის ტექნოლოგია არსებობს ფოტონური რადიოთერაპიის მიმართულებით, ყველაა წარმოდგენილი საქართველოში.

ზემოთ გამომრჩა და აქ დავამატებ, რომ არსებობს სამი ბრახითერაპიის დანადგარიც: ერთი ონკოლოგიურ განყოფილებაში ჩვენთან დ ერთიც – ინგოროყვას კლინიკაში და, გარდა ამისა, კიდევ არის ინტრაოპერაციული რადიოთერაპიის რამოდენიმე აპარატი, ფოტონურიც და ელექტრონულიც.

რა არის ყველაზე მეტად აქტუალური პრობლემები, რომლებიც დროულ გადაწყვეტას საჭიროებს?

უპირველეს ყოვლისა ესაა არსებული განყოფილებების სიმცირე. მიუხედავად იმისა, რომ აგერ ჩამოვთვალეთ რამდენიმე ხაზოვანი ამაჩქარებელი თბილისში, საქართველოში მათი რაოდენობა მაინც საკმარისი არ არის და ის რაც არის, ალბათ, საჭიროების ნახევარსაც ვერ აკმაყოფილებს.

შემდეგი პრობლემაა ხელმისაწვდომობა – დაახლოებით 7000 – 8000 პაციენტს სჭირდება წელიწადში დასხივება, მაშინ როდესაც ამ განყოფილებებს შეუძლიათ მოემსახურონ სადღაც 4000 – 5000-ს.

არ არსებობს ხარისხის ერთიანი კონტროლი, თუნდაც, მისი პროგრამა. ყველა ეს განყოფილება მუშაობს ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად ანუ არ არსებობს ერთიანი ეროვნული პროგრამა – პროტოკოლი, რის მიხედვითაც უნდა იმუშაონ.

რა ფაქტორებზეა დამოკიდებული რადიაციულ ონკოლოგიაში მკურნალობის ეფექტურობა?

პირველ რიგში ესაა სწორი კლინიკური გადაწყვეტილების მიღება და მერე ყველა იმ ეტაპების სწორად გავლა, რასაც ადგილი აქვს სხივურ თერაპიაში, ასევე – მათი ხარისხის კონტროლი.

გათვალისწინებულია თუ არა პერსპექტივაში სხვა ინოვაციური მეთოდების დანერგვა ამ ცენტრებში?

ინოვაციას რაც შეეხება, როგორც წინა შეკითხვაზე გიპასუხეთ, სხივური თერაპიის ყველა მეთოდი ტარდება საქართველოში, უბრალოდ, მათი რუტინულად გამოყენების უნარის გამომუშავება მოითხოვს გაცილებით მეტ პრაქტიკას, გამოცდილებასაც. ჯერ კვლევის ეტაპზეა, ეს ყველაფერი, მაგალითად, ის, თუ რუტინულად როგორც გამოვიყენოთ აბლაციური რადიოთერაპია, რასაც კიბერდანიტ ვაკეთებთ. იგივე შესაძლებელია ხაზოვანი ამაჩქარებელის მეშვეობითაც გაკეთდეს. ანუ ეს აპარატურა იძლევა ამის საშუალებას. მაგრამ მისი ყოველდღიურობაში გამოყენება, ვფიქრობ, კიდევ ბევრი დეტალის დახვეწას საჭიროებს.

თანამშრომლობენ თუ არა ჩვენი სამედიცინო ცენტრები შესაბამისი პროფილის ცენტრებთან საზღვარგარეთ?

თანამშრომლობენო ცენტრებთან არ ვიტყვით, უფრო – ევროპულ პროფესიულ ასოციაციებთან. ძირითადად, ახლა ეს არის ევროპის სხივური თერაპიის ასოციაცია, რომელიც გარკვეულ საგანმანათლებლო კურსებსაც ატარებს. გარდა ამისა, ატომური ენერჯის საერთაშორისო სააგენტოც ახორციელებს გარკვეულ აქტივობებს განათლების მიმართულებით.

რამდენად ხელმისაწვდომია ჩვენი სპეციალისტებისათვის საზღვარგარეთ კვალიფიკაციის ამაღლება?

სავსებით ხელმისაწვდომია. ატომური ენერჯის საერთაშორისო სააგენტო ატარებდა ე.წ. გრძელვადიან ვიზიტებს. იგი კონკურსით არჩევდა სტუდენტებს, რომლებიც რამოდენიმე თვიდან ერთ წლამდე პერიოდით მიდიოდნენ სასწავლო

კურსებზე ევროპის ცენტრებში. ასევე კლინიკა, რომელიც აპირებს ახალი სერვისის შეთავაზებას პაციენტებისათვის, შესაბამისი სპეციალიზაციით უშვებს მსმენელებს კურსებზე, რომლებიც პროგრამის „ესტროს“ ფარგლებში ტარდება ხოლმე.

რა სპეციალისტები ესაჭიროება სამედიცინო ჯგუფს, რომ შეძლოს პაციენტს ჩაუტაროს მკურნალობა?

საჭიროა, პირველ რიგში, სხივური ონკოლოგი, სამედიცინო ფიზიკოსი და რადიოთერაპიის ტექნიკოსი, ასევე – აპარატურის ინჟინრები.

რამდენად შეესაბამება ამ ცენტრების პერსონალის მომზადების დონე თანამედროვე მოთხოვნებს?

მე ვიტყვოდი, რომ ისინი იმსახურებენ „ჯანმრთელ“ სამიანს. იცით როგორ არის? შეიძლება ევროპაში პერიფერიულ, თელავის ხელა, ქალაქებშიც იყოს ასეთი ცენტრი, იმისდა მიუხედავად, რომ არ იყენებდნენ ყველა რადიოთერაპიულ მეთოდურ მიდგომას. რაც შეეხება მათი მომზადების დონეს, თუ გავასაშუალებთ მცირე ზომის ცენტრების ჩათვლითაც, ჩვენი შეფასება შეიძლება კარგი სამიანიც კი იყოს.

როგორია, დაახლოებით, ამ ცენტრებში მკურნალობის ხარჯები და ფასები? ხომ არ წარმოადგენენ ისინი მნიშვნელოვან შემადგერებელ ფაქტორს მათთვის, ვინც საჭიროებს მკურნალობას, მაგრამ ვერ იღებს შესაბამის სერვისს?

იცით როგორ არის? ფასები არის რეალობასთან ძალიან ახლოს, უმეტეს შემთხვევაში. თავად ეს აპარატურა ანუ სივრცე, სადაც ეს მკურნალობა ტარდება, სერვისი ამ აპარატურის, მისი კონტროლი და ა.შ. ძალიან ძვირი ჯდება და, შესაბამისად, მკურნალობაც ძვირია. მაგრამ, ვიმეორებ, ძალზე ახლოს არის თვითღირებულებასთან.

რაც შეეხება კითხვას, ეს არის თუ არა მიზეზი იმისა, რომ პაციენტი ვერ იტარებს მკურნალობას, უნდა ითქვას: მიუხედავად იმისა, რომ სახელმწიფო ახლა ძალზე კარგად აფინანსებს ასეთ მკურნალობებს, ხარჯების 80 და 90 %-საც კი უფინანსებს პაციენტებს, არიან ადამიანები, რომლებიც რჩებიან მკურნალობის გარეშე. ეს იმიტომ, რომ მათ საკმარისი ფული არ აქვთ. მაგრამ იცით როგორ არის? ეს არ ნიშნავს, რომ მათ ფული არ აქვთ მაინც და მაინც სხივური თერაპიისათვის. ანუ ვიღაცას სიმსივნე თუ აღმოაჩნდა ანდა ეჭვი თუ აქვს კიბოზე და უნდა ამ სერვისს მომართოს, ის თავდაპირველად მიდის ონკოლოგთან, მერე ქირურგთან, კვლევებზე, ისევ ქირურგთან, ქირურგიდან ქიმიოთერაპევტთან და ა.შ. და ბოლოს მოდის სხივურ თერაპევტთან. აი ამის ფული კი შეიძლება აღარ ჰქონდეს. იგივე ვითარებაა, თუ სახელმწიფო სხივურ თერაპიის 90 %-ს უფინანსებს. მას, ვისაც საერთოდ შემოსავალი არ აქვს. თუნდაც სხივური თერაპიის 100 %-ს უფინანსდებოდეს, მაინც შეიძლება ვერ მივიდეს იქამდე იმიტომ, რომ სხივურ თერაპიამდე მისასვლელად მას სჭირდება გამოკვლევები, კონსულტაციები ა.შ. და ა.შ., რაც შეიძლება არ დაუფინანსდეს.

4.3. ინტერვიუ ქალბატონ მაკა მაღლაკელიძესთან

რესპოდენტი :	მაკა მაღლაკელიძე
ორგანიზაცია :	კლინიკური მედიცინის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტი – აკად. ფრიდონ თოდუას კლინიკა
სპეციალობა :	კლინიკური ონკოლოგი
თანამდებობა :	დირექტორის მოადგილე ონკოლოგიის დარგში / კლინიკური მენეჯერი
მუშაობის სტაჟი :	16 წელი

თუ შეიძლება გვითხრათ, რა არის თქვენი სპეციალობა და ამჟამინდელი საქმიანობის ძირითადი სფერო?

მე გახლავართ ექიმი ონკოლოგი, ვარ აკად. ფ. თოდუას ცენტრის ანუ კლინიკური მედიცინის სამეცნიერო კვლევითი ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე ონკოლოგიის დარგში და კლინიკური მენეჯერი. თოდუას ცენტრში ონკოლოგიური განყოფილება 2014 წლიდან მუშაობს, ეს არის ერთ-ერთი ძლიერი სამსახური ქვეყანაში, რომელიც აერთიანებს ონკოლოგიის სამივე ძირითად მიმართულებას: ონკოქირურგიას, ქიმიოთერაპიას და სხივურ თერაპიას. ყველა ეს სერვისი გულისხმობს ონკოლოგიური პაციენტების მკურნალობის სრული ციკლის შეკვრას და, რა თქმა უნდა, პრაქტიკულად ყველა მნიშვნელოვანი სიმსივნური დაავადების შემთხვევაში ჩვენ ვაწარმოებთ პაციენტების ერთიან დიაგნოსტიკასა და მკურნალობას. მოკლედ ეს არის.

თუ შეიძლება, აღწერეთ, თუ რა სიტუაციაა საქართველოში რადიაციული თერაპიების გამოყენების მიმართულებით.

საქართველოში, ისევე როგორც მთელ მსოფლიოში, აღინიშნება ავთვისებიანი სიმსივნეებით ავადობის ზრდის განუხრელი ტენდენცია. სამწუხაროდ, ამ მხრივ მსოფლიო სტატისტიკას არც საქართველო ჩამორჩება და ქვეყანაში დაახლოებით 10000-მდე ახალი შემთხვევა ფიქსირდება ყოველწლიურად, რაც ნიშნავს იმას, რომ ეს არც ძალიან ცოტაა და არც ძალიან ბევრი – ეს არის დაახლოებით ის რაოდენობა, რასაც 1000 მოსახლეზე მსოფლიო მაშტაბით განვითარებადი ქვეყნებისათვის საშუალოდ იძლევა სტატისტიკა. თუმცა, ჩვენი ქვეყნის მოსახლეობისათვის ყოველწლიურად დაახლოებით 10000 შემთხვევა და ჯამში სადღაც 33000-ზე მეტი ონკოლოგიური პაციენტი, რა თქმა უნდა, საკმაოდ დიდი პრობლემაა.

რამდენი პაციენტის მიღებას ახერხებენ არსებული კლინიკები?

საქართველოში ონკოლოგიური პაციენტების დიაგნოსტიკა და მკურნალობა ხდება არა მხოლოდ ჩვენს კლინიკაში. და, შესაბამისად, საქართველოში არის საკმაოდ ბევრი სამედიცინო დაწესებულება, რომელიც აწარმოებს ამ სერვისს, სახელმწიფო პროგრამა მუშაობს და სახელმწიფო დაფინანსება ამ დაავადებაზე ვრცელდება. პრაქტიკულად ყველა პაციენტი, რომელიც კი მიმართავს ამა თუ იმ სამედიცინო დაწესებულებას, რეალურად იღებს ამ სერვისს. ისე, რომ დაგუშვით რაღაც სიმძლავრეები არ ჰყოფნიდეს ქვეყანას ანუ რაიმე მიზეზით ჩვენ მკურნალობას ვერ ვატარებდეთ – არ არის. მარტო ჩვენ კლინიკაში, სადღაც ორიათასამდე პაციენტზე მეტი იღებს მიმდინარე მკურნალობას, რაღაც კონკრეტულ პერიოდში. გარდა ჩვენი ცენტრისა, არსებობს 5 – 6 ძალიან მსხვილი მრავალპროფილური ცენტრი და თითქმის სამასამდე პატარა კლინიკა, რომლებიც ასევე აწარმოებენ მკურნალობას. არ ვგულისხმობ, რა თქმა უნდა, სხივურ თერაპიას. სხივური თერაპია ტარდება მხოლოდ საკმაოდ მსხვილ ცენტრებში.

სხივური თერაპიის რა მეთოდებით მკურნალობენ საქართველოში?

გააჩნია, თუ რას გულისხმობთ სხივურ თერაპიაში. საქმე ისაა, რომ საქართველოში არსებობს ორი სხვადასხვა მიმართულება. ისინი აპარატული უზრუნველყოფითაც განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან. კობალტის გამოსხივებით მკურნალობა ხდება მხოლოდ ძველ ონკოლოგიის ნაციონალურ ცენტრში, ყველა დანარჩენ კლინიკაში კი მკურნალობა ტარდება ხაზოვან ამაჩქარებლებზე. ეს არის გამა-დასხივება, რომელიც შეიძლება იყოს როგორც ინტრა- ისე – ექსტრაბიმი (Intra-Beam და Extra-Beam). უმეტეს შემთხვევაში უტარდებათ ექსტრა-დასხივება გამა-სხივებით. ჩვენ

კლინიკაში არსებული ხაზოვანი ამაჩქარებლებია: ფირმის Varian ორი თრუბიმი (True Beam) და ერთი – გამა-ელექტრონული, ე.წ. H.

თქვენ თუ გაქვთ ინფორმაცია, თუ არსებობს ადრონული თერაპია საქართველოში? არა, საქართველოში ადრონული თერაპია არ ტარდება, არსად.

რა არის ყველაზე მეტად აქტუალური პრობლემები, რომლებიც დროულ გადაწყვეტას საჭიროებს?

ყველაზე აქტუალური პრობლემა, რომელიც დროულად გადაწყვეტას საჭიროებს, არის ის, რომ საქართველოში მეტწილად ხდება პაციენტების გვიანი მომართვა ექიმისათვის და, შესაბამისად, დაავადების დიაგნოსტიკა შორეულ სტადიაზე. ამიტომ უნდა ამაღლდეს მოსახლეობაში სამედიცინო ცნობიერება და დაიძლიოს შიში ონკოლოგიური დაავადების აღმოჩენის წინაშე იმისათვის, რომ პაციენტი დროულად მოვიდეს: რაც დროულად მოვა სამედიცინო დაწესებულებაში პაციენტი, მით უფრო დროულად დაიწყება მკურნალობა და ასეთი, დროულად დაწყებული, მკურნალობის შედეგიც იქნება გაცილებით უკეთესი, ვიდრე ეს იქნება დაავადების შორეულ სტადიაზე.

ჩვენთან, ცხადია, არსებობს ცენტრები, რომელთა საქმიანობის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მიმართულებაა სხივური თერაპია. რომელ ცენტრებს გამოყოფდით მათი ეფექტურობის მხრივ.

საქართველოში ერთ-ერთი ყველაზე მაღალტექნოლოგიური და კარგად აღჭურვილია ჩვენი ცენტრი ანუ აკადემიკოს ფრიდონ თოდუას სამედიცინო ცენტრი. როგორც მოგახსენეთ, გვაქვს ორი უახლესი სხივური ამაჩქარებელი თრუბიმის სახით და ერთი ე.წ. H. H არის მანქანა, რომელიც ასრულებს როგორც რადიოთერაპიას ასევე – რადიოქირურგიას. ამ ცენტრში დამონტაჟებულია 2017 წლის მოდელი. გარდა ამისა, ტარდება ბრახითერაპია და მკურნალობა ბევრი სხვა მეთოდით. ასევე საკმაოდ მაღალტექნოლოგიურად არის აღჭურვილი ინგოროყვას კლინიკა. ტექნოლოგიურად აღჭურვილია, სხივურ თერაპიას ვგულისხმობ, კოტე მარდალეიშვილის კლინიკაც. ბათუმშიც არის ონკოლოგიური ცენტრი და ქუთაისშიც ასევე ონკოლოგიური ცენტრია. აი, ეს არის ის ძირითადი კლინიკები, სადაც ონკოლოგიურ პაციენტებს მკურნალობენ თანამედროვე ტექნოლოგიებით და თანამედროვე საშუალებების გამოყენებით. მკურნალობის ეფექტურობა კი, ვიმეორებ, დამოკიდებულია როგორც ტექნიკურ აღჭურვილობაზე ასევე ინტელექტუალურ პოტენციალზე ანუ სამედიცინო სტაფზე და მის გუნდურ მუშაობაზე კლინიკაში.

და რას იტყვით პაციენტებისათვის წამლის მიწოდების – შეყვანის შესახებ? როგორ ტარდება კლინიკური გამოკვლევები?

ეს ხდება სხივურ თერაპიასთან ერთად ან მანამდე, ნეოადიუანტურ რეჟიმში ანდა სხივურ თერაპიასთან კომბინაციაში, თუმცა, შეიძლება მის შემდგომაც. სხივური თერაპია მეტწილად გვხდება მონო- ან პოლიქიმიოთერაპიის სახით. ამისათვის არსებობს სპეციალური პროფილები და გაიდლაინები. ჩვენი კლინიკა მუშაობს მხოლოდ და მხოლოდ საერთაშორისო სტანდარტების შესაბამისი გაიდლაინებით. ძირითადად, ეს არის ამერიკული – NCCN-ის გაიდლაინები.

რა თქმა უნდა, კლინიკურ გამოკვლევებს ასევე ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს. ეს იმიტომ, რომ წარმოუდგენელია დავუშვათ სხივური თერაპიის დანიშვნა მანამ, სანამ პაციენტი არ გვეყოლება სრულად გამოკვლეული, არ გვექნება მისი კომპიუტერული, მაგნიტურ რეზონანსული იმეიჯინგები, რაც აუცილებელია სწორი სტადირებისათვის დიაგნოზის დასმისა და მკურნალობის დაწყებისას. სრული წინასწარი გამოკვლევა

იმიტომაც არის საჭირო, რომ შემდეგ გვექონდეს შესაძარებელი მასალა მკურნალობის ეფექტის შესაფასებლად: არის მიღწეული შედეგი შუალედური, დადებითი თუ უარყოფითი და ა.შ.

რა მიგაჩნიათ ყველაზე მნიშვნელოვან პრობლემად, რომელიც ხელს უშლის ამ სფეროს განვითარებას / მოდერნიზებას ჩვენში?

აღბათ, არაფერიც არ უშლის ხელს. უბრალოდ საჭიროა პაციენტების განათლება. საჭიროა, რომ ამ დარგის ექიმებმა, ფიზიკოსებმა და ტექნიკოსებმა მაღალი სტანდარტების შესაბამისი ცოდნა და გამოცდილება მიიღონ და კომპლექსში ეს ყველაფერი მოგვცემს ძალიან კარგ შედეგს.

გათვალისწინებულია თუ არა პერსპექტივაში სხვა ინოვაციური მეთოდების დანერგვა ამ ცენტრებში?

გააჩნია, თუ რას გულისხმობთ ახალ და ინოვაციურ მეთოდებში. ეს შეიძლება იყოს იგივე ადრონული თერაპია, შეიძლება იყოს ტომოთერაპია ანუ მსოფლიოში ბევრი სხვადასხვა ახალი მეთოდია ცნობილი. რა თქმა უნდა, მათი დანერგვა დამოკიდებულია ფინანსებზე. ეს იმიტომ, რომ, ძირითადად, ეს არის კერძო კლინიკები, ორიენტირებული კონკრეტულ საჭიროებებზე. ანუ, სიტყვაზე ვამბობ, თუ ტომოთერაპია ძალიან მცირე კონტინგენტზეა გათვლილი, იგი არ იქნება მომგებიანი და თუ სახელმწიფო დაფინანსება არ იქნება და პაციენტებმაც ვერ შეძლეს ამ მკურნალობის საფასურის საკუთარი ჯიბიდან გადახდა, მაშინ ის ვერ დაინერგება.

თანამშრომლობენ თუ არა ჩვენი სამედიცინო ცენტრები შესაბამისი პროფილის ცენტრებთან საზღვარგარეთ?

რა თქმა უნდა, ვთანამშრომლობთ. მე ჩვენ ცენტრზე ვისაუბრებ. ჩვენი ცენტრი იყენებს იმდენად მაღალ ტექნოლოგიებს, რომ ჩვენ, ჯერ ერთი, უშუალოდ აპარატურის მწარმოებელ ფირმებთანაც გვიხდება გვექონდეს ძალიან ახლო კონტაქტი, იგივე – Varian-თან, საიდანაც მოდის ბევრი ტექნოლოგია. მეორეც, ძალზე მჭიდრო კონტაქტი გვაქვს უშუალოდ აესს-თან, რომელიც აფინანსებს ჩვენი სხივური თერაპევტების, ფიზიკოსებისა და ტექნიკოსების თრეინინგებს საზღვარგარეთ. ეს ძალზე ხშირი პერიოდულობით ხდება, პრაქტიკულად თვე არ გავა, რომ რომელიმე ჩვენი წარმომადგენელი არ იყოს ასეთ ფელოუშიფზე გაგზავნილი.

ონკოლოგები გაერთიანებული არიან საერთაშორისო ორგანიზაციებში, როგორცაა ამერიკის კლინიკური ონკოლოგიის საზოგადოება – აკოს (American Society of Clinical Oncology – ASCO), ევროპის სამედიცინო ონკოლოგიის საზოგადოება – ესოს (European Society of Medical Oncology – ESMO), ევროპის რადიოთერაპიისა და ონკოლოგიის საზოგადოება – ერთოს (European Society for Radiotherapy and Oncology – ESTRO) და ა.შ. შესაბამისად, მინიმუმ წელიწადში ერთხელ, როგორც წესი, ერთი ადამიანი მაინც იძენს გარკვეულ დამატებით გამოცდილებას.

გარდა ამისა, ჩვენ პრაქტიკაში არსებობს ე.წ. Tumor Board-ის პრეცედენტი: ჩვენ კლინიკაში ყოველკვირეულად და შესაბამის განყოფილებაში – ყოველდღიურად ვატარებთ ისეთი ბორდების სხდომებს, რომელიც შედგება ონკოლოგის, ქიმიოთერაპევტისა და სხივური თერაპევტისაგან, და, სადაც, აგრეთვე, მონაწილეობენ მორფოლოგები და ქირურგები. რთულ შემთხვევებში ეს ხდება პაციენტების ირგვლივ. საკითხებს ვარჩევთ კვირაში ერთხელ ჩვენ თვითონ, ჩვენი კლინიკის შესაძლებლობებით. მაგრამ თუ რაიმე განსაკუთრებული ქეისია, ის შეიძლება საჭიროებდეს საერთაშორისო ექსპერტის მოწვევასაც. ასევე ვთანამშრომლობთ ამერიკის წამყვან კლინიკებთან და მათ ბორდებშიც ვართ ჩართულები. გვყავს ჩვენი უცხოელი

ექსპერტებიც, მაგალითად, ბ-ნ პოლ გროსი და ბევრი სხვა, რომლებისაგანაც შეგვიძლია მივიღოთ online კონსულტაცია, კონსულტაცია ტელემედიცინის მეშვეობით და ა.შ.

თქვენი აზრით, რომელი ქვეყნების რომელ ცენტრებთან და რა მიმართულებით არის ჩვენი ქვეყნისათვის ყველაზე აქტუალური უცხოური გამოცდილების გაზიარება და შესაბამისი სპეციალიზება? რატომ?

ალბათ, ყველაზე მეტად ესაა ამერიკის შეერთებული შტატები და, რა თქმა უნდა, ევროპის ქვეყნები. ანუ ამერიკული და ევროპული გაიდლაინები არის, ასე ვთქვათ, ყველაზე ძლიერი ჩვენ დარგში. პრაქტიკაშიც ჩვენ ძირითადად ვხელმძღვანელობთ ამერიკული გაიდლაინებით და ევროპულითაც – ამისათვის შესაბამისი online რესურსებიც გვაქვს.

რამდენად ხელმისაწვდომია ჩვენი სპეციალისტებისათვის საზღვარგარეთ კვალიფიკაციის ამაღლება?

ამის უძლიერესი შესაძლებლობები არსებობს. ძალიან კარგი შესაძლებლობებია დღეს ახალგაზრდა სპეციალისტისათვის, თუ ის არის ნიჭიერი და შრომისმოყვარე. ამისათვის ძალზე ბევრი ფინანსებიც არ არის საჭირო; შესაძლებელია საერთაშორისო გრანტების და სხვა სახის დაფინანსების მოპოვება. როგორც წესი, ასეთი ახალგაზრდები ძალიან აქტიურად არიან ჩართული ამგვარ გაცვლით პროგრამებში, რაც, მე მიმაჩნია, ძალზე მნიშვნელოვანია და კარგი.

არსებობს თუ არა ჩვენთან სასწავლო, პროფესიული გადამზადების ანდა კვალიფიკაციის ამაღლების კურსები ამ მიმართულებით?

გარდა იმისა, რაც სტანდარტული არსებობს უნივერსიტეტებში ანუ ბაკალავრიატი, შემდეგ კი მაგისტრატურა, ექიმებისათვის ეს არის, შესაბამისად, რეზიდენტურა. საქართველოში რაიმე ოფიციალური კვალიფიკაციის ამაღლება არ ხდება. ეს იმიტომ, რომ არ არსებობს რესერტიფიცირების პრაქტიკა. მაგისტრატურის და რეზიდენტურის დასრულების შემდეგ სპეციალისტი იღებს ლიცენზიას შესაბამის საქმიანობაზე. შემდეგ უკვე ამას ემატება საზღვარგარეთ გავლილი ფელოუშიფები – აგერ ხედავთ კიდევ, თუ რამდენი სერთიფიკატი გვაქვს გაკრული კედელზე. მაგრამ ყოველივე ეს არის ჩვენი პირადი ინიციატივის გამოვლენა, ჩვენი პირადი სურვილი, რომ გავიზიაროთ არსებული უცხოური გამოცდილება, არ ჩამოვრჩეთ დროს და ვეხდავებ ვიაროთ დროსთან შესაბამისობაში.

რა სპეციალობის პერსონალით არის, ძირითადად, დაკომპლექტებული ამ სფეროში მოღვაწე ცენტრები?

რაც შეეხება საჭირო სპეციალობებს, უპირველეს ყოვლისა, ეს არის ონკოლოგიური სპეციალობები: ქიმიოთერაპია, სხივური თერაპია და ქირურგია. კონკრეტულად სხივურ თერაპიას სჭირდება ძალზე გუნდური მუშაობა, რომელიც ასევე გულისხმობს სამედიცინო ფიზიკოსების ჩართულობას. სამწუხაროდ, როგორც ასეთი სამედიცინო ფიზიკოსების მომზადება დღეს საქართველოში საკმაოდ პრობლემურია. უმეტესწილად ამ მიმართულებით მუშაობენ განათლებით ფიზიკოსები, რომლებიც მხოლოდ უმაღლესი სასწავლებლის დასრულების შემდეგ მიდიან სამედიცინო ფიზიკაში. სამედიცინო ფიზიკის სპეციალობა დეფიციტურია, ალბათ, დღეს ქვეყნისათვის.

არსებობს თუ არა მოთხოვნა ამა თუ იმ სპეციალისტებზე (მათი დეფიციტი)?

აი, ზუსტად ამას ვგულისხმობ. სავარაუდოდ, სწორედ სამედიცინო ფიზიკისების დეფიციტია. ყოველ შემთხვევაში, მე ვთვლი, რომ თუ ამ დარგის ნიჭიერი და

მეცნიერებით დაინტერესებული ახალგაზრდები იქნებიან, მათი დასაქმება საკმაოდ რეალურია.

რამდენად შეესაბამება ამ ცენტრების პერსონალის მომზადების დონე თანამედროვე მოთხოვნებს?

ჩვენ ცენტრში ნამდვილად შეესაბამება. ამაში ბოლომდე იმიტომ ვარ დარწმუნებული, რომ, მაგალითად, სამედიცინო ფიზიკოსი, რომელიც ჩვენ ცენტრშია, ქ-ნ მაია ტოპეშაშვილი, გახლავთ დღესდღეობით აესს-ის ამიერკავკასიის (ანუ რეგიონალური) წარმომადგენლობის ხელმძღვანელი და არამარტო საქართველოში, არამედ მთელ რეგიონშიც აღიარებულია, როგორც აესს-ის ექსპერტი და სპეციალისტი. ეს ძალიან მნიშვნელოვანი გარემოებაა.

რამდენად შეესაბამება ამ ცენტრების პერსონალის ანაზღაურება მათ მიერ გაწეულ ძალისხმევას?

ცოტა არ იყოს რთული კითხვაა: გააჩნია შესაბამისობაში რას ვგულისხმობთ. რა თქმა უნდა, ჩვენ ქართულ რეალობაში სახელფასო განაკვეთები არ არის ისეთი მაღალი, როგორც, მაგალითად, არის ევროპაში და ამერიკაში. თუმცა, მკურნალობის ღირებულებაც არ გახლავთ ისეთივე. მე ვთვლი, რომ საქართველოს პირობებში, სადაც პენსია 180 ლარია, საკმაოდ ნორმალურ ცენტრებში ხელფასები, ალბათ, ადეკვატურია.

როგორია, დაახლოებით, ამ ცენტრებში მკურნალობის ხარჯები და ფასები? ხომ არ წარმოადგენენ ისინი მნიშვნელოვან შემადგენელ ფაქტორს მათთვის, ვინც საჭიროებს მკურნალობას, მაგრამ ვერ იღებს შესაბამის სერვისს?

სხივური თერაპიის რადიკალური კურსი ჩვენს ცენტრში ღირს 7600 ლარი, პალიატიური კურსი კი – 5600 ლარი. ქვეყანაში შესაბამისი სამედიცინო მომსახურების ფასები მერყეობს სადაც 3000 -დან 11000 – 12000 ლარამდე. სხივური თერაპიის ერთი კურსი ძალიან კარგად იფარება სახელმწიფოს მხრიდან, უმწიფობისთვის არის პრაქტიკულად უფასო, პენსიონერებისთვის კი სახელმწიფო აფინანსებს მკურნალობის ხარჯების 90 %-ს. შედარებით ახალგაზრდებს შესაძლებლობა აქვთ დაიფინანსონ ეს მკურნალობა, თუ არიან კერძო სადაზღვეო კომპანიების ბენეციფიარები. ასე რომ, საჭიროება სერვისში არის და მკურნალობის დაფინანსებაც არის. თუმცა, რეალურად, რა თქმა უნდა, არსებობს ის კონტიგენტიც, რომელიც ვერ იღებს საჭირო მკურნალობას. ეს ხდება მაშინ, როდესაც პაციენტს არ ეკუთვნის სახელმწიფო დაფინანსება და არც კერძო სადაზღვევო კომპანიაშია დაზღვეული.

4.4. ინტერვიუების შეჯამება

ეს ინტერვიუები მრავალმხრივ საინტერესო ინფორმაციას იძლევა. მათი ანალიზის შედეგად რამდენიმე დასკვნა შეიძლება გამოვიტანოთ.

– ამჟამად საქართველოში არ ტარდება მკურნალობა ბმჩთ-ით ან სხვა რაიმე რადიაციული თერაპიით, რომელიც იყენებს დასხივებას მძიმე ნაწილაკების ნაკადებით. მაგრამ საკმაოდ კარგად განვითარებულია და, შეიძლება ითქვას, თითქმის თანამედროვე საერთაშორისო მოთხოვნების დონეზეა ფოტონური თერაპიის სახეები.

– რადიაციული თერაპიის გუნდის შემადგენლობა კომპლექსურია – მასში გარდა ექიმებისა და სხვა სამედიცინო პერსონალისა შედიან სამედიცინო ფიზიკოსები და საინჟინრო-ტექნიკური პერსონალი. გუნდი, ცხადია, მუშაობს ექიმ-ონკოლოგის ხელმძღვანელობით, მაგრამ იმავდროულად საკვანძო როლს ასრულებს სამედიცინო

ფიზიკოსი, რომელიც ახორციელებს რადიაციული თერაპიის ეტაპებისათვის პარამეტრების შერჩევას და მათ კონტროლს უშუალოდ პროცესის მიმდინარეობისას.

– საქართველოს კლინიკებს რადიაციული თერაპიის განყოფილებებით განვითარებული ურთიერთობები აქვთ შესაბამისი მიმართულების საერთაშორისო ორგანიზაციებთან და საზღვარგარეთის პროფესიულ ასოციაციებთან. ეს საშუალებას იძლევა საკმაოდ მოკლე დროში მოხდეს ქართველი სპეციალისტების გადამზადება რადიაციული თერაპიების ჩვენთვის ახალი, კერძოდ, ბმჩთ-ის მიმართულებით.

– საკუთრივ რადიაციული თერაპია მეტ-ნაკლებად ხელმისაწვდომია პაციენტებისათვის საქართველოდან, რადგანაც ის მნიშვნელოვანწილად ფინანსდება სახელმწიფო პროგრამებით. მაგრამ მოსახლეობის დაბალშემოსავლიანი და, შესაბამისად, კერძო დაზღვევის არმქონე ფენებისათვის გადაულახავ დაბრკოლებას წარმოადგენს დიაგნოსტიკისა და წინასწარი მკურნალობის ხარჯები.

5. შემუშავებული რეკომენდაციები

საერთაშორისო სპეციალურ სამეცნიერო-ტექნიკურ ლიტერატურაში არსებული და ინტერნეტით ხელმისაწვდომი ინფორმაციის და, ასევე, დარგის ადგილობრივ ექსპერტთა ინტერვიუების გაანალიზების შედეგებზე დაყრდნობით შევიმუშავეთ ჩვენი რეკომენდაციები საქართველოში ბმჩთ-ის დანერგვისათვის. ჩვენი აზრით, ცალკეული მიმართულებების მიხედვით უნდა დაკმაყოფილებული იყოს შემდეგი პირობები.

5.1. მოწყობილობის ფუნქციონირება

ბირთვული რეაქტორის აღჭურვილობა, რომელიც გამოიყენება ნჩთ-ისათვის, უნდა იყოს მაღალი *სანდობის*. ეს პაციენტებისათვის ნიშნავს იმის გრძელვადიან *საიმედოობას*, რომ მათ არ ექნებათ ექიმის მიერ დაგეგმილი პროცედურების გადადების ან გაუქმების მოლოდინი. ისიც ძალზე მნიშვნელოვანია, რომ მკურნალობის კურსის განმავლობაში რეაქტორის ფუნქციონირებასთან დაკავშირებული სირთულეებიდან გამომდინარე პოტენციური ჩარევებიც იქნას თავიდან აცილებული.

რადგან ბევრი კვლევითი რეაქტორი სრულად არ არის დატვირთული ანდა სულაც გამოუყენებელია, ერთი შეხედვით, მათი *ხელმისაწვდომობა* არ უნდა წარმოადგენდეს არსებით პრობლემას. თუმცა, იმ მოწყობილობებს, რომლებიც უნდა ჩაერთონ ნჩთ-ში, ჩვეულებრივ, სხვადასხვა დანიშნულებით გამოიყენებენ, ნჩთ კი მოითხოვს რეაქტორის ფუნქციონირების დროის მნიშვნელოვან წილს არა მარტო საკუთრივ თერაპიისათვის, არამედ – ისეთი ოპერაციებისათვისაც, როგორც არის საჭირო დიზაინის შექმნა, პროცედურის ლიცენზირება, აღჭურვილობის მოდიფიცირება, ტესტირება და კლასიფიცირება.

თუ ნჩთ არ წარმოადგენს ერთადერთ პროგრამას, რომელიც იყენებს მოცემულ რეაქტორს, მაშინ თავს იჩენს *მრავალი მომხმარებლის* პრობლემა, რაც ნიშნავს, რომ მხედველობაში უნდა მივიღოთ ნჩთ-ის გავლენა სხვა აქტიურ პროგრამებზე და – პირიქით. რეაქტორის დროის მომხმარებლებს შორის განაწილების პრიორიტეტების ნებისმიერ განახლებას შეიძლება დაუკავშირდეს შემოსავლების ცვლილება – მათი მატება ან კლება. ამიტომ აუცილებელია სათანადო მიდგომების შემუშავება, რათა მკაფიოდ განისაზღვროს მომხმარებლის მოთხოვნათა პრიორიტეტები. საბოლოო ჯამში,

საჭიროა შეფასდეს რადიაციის რეაქტორების ნჩთ-ისა და სხვა დანიშნულების აღჭურვილობათა ურთიერთგავლენა.

არსებობს სხვადასხვა ვარიანტი იმისა, თუ როგორ შევამციროთ რეაქტორის ფუჭი სვლის რეჟიმში ყოფნის დრო ნჩთ-ის პროცედურის მიმდინარეობისას. აქედან ერთ-ერთი გამოსავალია პაციენტისათვის სიმულაციური ოთახის მოწყობა (ამის შესახებ დეტალურად ქვემოთ ვისაუბრებთ). ასევე არსებობს *წყვეტილი მუშაობის* ალტერნატივა ისეთი *განგრძობითი მუშაობით*, როდესაც შექმნილია საფარი, აღჭურვილი სათანადო დამცავი ეკრანით, რაც ხელმისაწვდომს ხდის ნჩთ-ის აღჭურვილობის მთლიანი დატვირთვით მუშაობას, თანაც დამატებითი პერსონალის დასაქმების გარეშე.

5.2. მომსახურე პერსონალი

ზოგადად, დასხივების მოწყობილობის მომსახურე პერსონალი სამ ჯგუფად იყოფა. ესენია თავად რეაქტორის მომსახურე პერსონალი, ნჩთ-ის ტექნიკური პერსონალი და სამედიცინო პერსონალი. მოკლედ დავახასიათოთ აუცილებელი პერსონალის ძირითადი *პასუხისმგებლობები*.

პერსონალს ევალება:

- ნჩთ-ისათვის საჭირო აღჭურვილობის დიზაინი, მოდიფიცირება და ტესტირება-იუსტირება;
- რეაქტორის ფუნქციონირების უზრუნველყოფა;
- ნჩთ-ის აღჭურვილობის გამართვა;
- დასხივების დოზური ანალიზი;
- ჯანმრთელობის დაცვის ფიზიკის სტანდარტული გამოკვლევების შესრულება, რაც მოიცავს მკურნალობის აღჭურვილობასაც და პროცესში ჩართულ პერსონალსაც;
- ანალიტიკურ-გამოთვლითი სამუშაოების შესრულება, რომელიც დაკავშირებულია აღჭურვილობის დიზაინთან, სხივის ფორმირებასთან და ფანტომის მეშვეობით დოზირების განსაზღვრასთან;
- სამედიცინო ზრუნვა, ყველა აუცილებელი პროცედურის გათვალისწინებით;
- საჭირო მედიკამენტების მომზადება;
- პაციენტის ორგანიზმში ბორის კონცენტრაციის დადგენა;
- პაციენტის მომზადება და პოზიციონირება თერაპიისათვის;
- პაციენტის მდგომარეობაზე დაკვირვება.

მას შემდეგ, რაც ნჩთ-ის აღჭურვილობა მოყვანილი იქნება გამართულ მდგომარეობაში, რეაქტორის ფუნქციონირების უზრუნველყოფა და ჯანმრთელობის დაცვის ფიზიკის გამოკვლევების ჩატარება არ მოითხოვს რაიმე დამატებით პერსონალს, ვიდრე ეს ჩვეულებრივ არის საჭირო ასეთი მოწყობილობის მუშაობისათვის.

თუმცა, აუცილებელია ბევრი იმგვარი სამუშაოს შესრულება, რაც დაკავშირებულია რეაქტორის აღჭურვილობის მოდიფიცირებასთან, რათა შესაძლებელი გახდეს ნჩთ-ის გამოყენება. ამისათვის შესაძლოა საჭირო გახდეს პერსონალის რაოდენობის გაზრდა. დამატებით სულ ერთი ან ორი ადამიანი შესაძლოა იყოს საჭირო, რათა ისინი დაეხმარონ არსებულ სამუშაო ჯგუფს ასეთი რუტინული ოპერაციების შესრულებაში.

ითვლება, რომ ნჩთ-ის აღჭურვილობა არის საუკეთესოდ მართული იმ გუნდის მიერ, რომელიც შედგება ადამიანებისაგან, რომლებიც აკონტროლებენ რეაქტორთან დაკავშირებულ დამცავებს და კარებებს, ჯანმრთელობის დაცვის ფიზიკოსისაგან საწყის

სვლაზე დაკვირვებისათვის, სამედიცინო ფიზიკოსისა და მისი ასისტენტებისგან პაციენტის პოზიციონირებისათვის, სისხლში ბორის შემცველობის დოზირებისა და გაზომვისათვის.

მკურნალობის პროცესის იმ მონაკვეთში, როდესაც სამედიცინო პერსონალის უმეტესობა საავადმყოფოშია თავმოყრილი, საკუთრივ რეაქტორის აღჭურვილობასთან უნდა იყოს სულ მცირე სამი სპეციალისტი მაინც: რადიოლოგი-ონკოლოგი, სამედიცინო ფიზიკოსი და ექთანი. ისინი თან უნდა ახლდნენ პაციენტს. ამ სამკურნალო პროცედურის ჩატარების ადგილას სამედიცინო პერსონალი მუდმივად უნდა იმყოფებოდეს.

პაციენტის კლინიკაში მკურნალობის პროცესში საკმარისია ზემოთ ჩამოყალიბებული *პერსონალისადმი მოთხოვნების* დაცვა. თუმცა, პრეკლინიკურ ფაზაში ახალი აღჭურვილობის მომსახურებამ შესაძლოა საჭირო გახადოს დამატებითი პერსონალის ჩართვაც.

უმეტეს შემთხვევაში, ნჩთ-ის აღჭურვილობა განთავსებულია არა კლინიკაში, არამედ სხვა ადგილას – საავადმყოფოსაგან მოშორებით, სადაც იმყოფება პერსონალის უმრავლესობა. შესაბამისად, მნიშვნელოვანია ნათლად განისაზღვროს პერსონალის სტრუქტურა თითოეული წევრის მოვალეობებით, დავალებებით და *პასუხისმგებლობებით*. როგორც ეს ქვემოთაა განხილული, უნდა არსებობდეს საკომუნიკაციო ხაზი ნჩთ-ის აღჭურვილობასა და სამედიცინო პერსონალს შორის.

რეაქტორის უსაფრთხოება არის რეაქტორის მენეჯერის პასუხისმგებლობა, მაშინ როდესაც პაციენტის უსაფრთხოება და დაცულობა ჯანმრთელობის დაცვის ფიზიკოსის პასუხისმგებლობებში შედის. რაც შეეხება სამედიცინო გუნდს, ის პასუხისმგებელია პროცედურის ყველა სამედიცინო ასპექტზე.

ნჩთ-ის აღჭურვილობის ტექნიკური მენეჯერი უნდა იყოს იმ პერსონალის ნაწილი, რომელსაც ნათლად აქვს გათვითცნობიერებული, ერთი მხრივ, რეაქტორის მუშაობის შეზღუდვები და, მეორე მხრივ, კლინიკური საკითხები. ეს მენეჯერი პასუხისმგებელია აღჭურვილობით შესასრულებელი ყველა დავალების კოორდინირებაზე. მან უნდა იმოქმედოს, როგორც მეკავშირე თანამდებობის პირმა. ტექნიკური მენეჯერი უნდა ამოწმებდეს, რომ სამედიცინო პერსონალისადმი წაყენებული მოთხოვნები შესრულებულია. იგი ასევე პასუხისმგებელია ხარისხის უზრუნველყოფის პროგრამის შესრულებაზე, რაც გულისხმობს რეგულარულ მხარდაჭერას, გეგმიურ შემოწმებებს და ნჩთ-ის აღჭურვილობის კომპონენტების პერიოდულ ტესტირებას.

5.3. ტექნიკური თანამშრომლობა და კომუნიკაცია

რადგან ნჩთ მოითხოვს არაერთი სპეციალიზებული გუნდის მონაწილეობას, წარმატების მისაღწევად აუცილებელია მათ შორის ახლო თანამშრომლობა, ინტენსიური კომუნიკაცია და პასუხისმგებლობების ზუსტი საზღვრების დადგენა. რეაქტორის ფუნქციონირებისა და სამედიცინო გუნდები ახორციელებენ მკურნალობის ძირითად ნაწილს. ისინი ერთად მუშაობენ პროცედურის თითოეულ ფაზაში, მათ შორის, თერაპიის აღჭურვილობის დიზაინზე და ფუნქციონირებაზე. ასევე მნიშვნელოვანია საკომუნიკაციო ხაზის არსებობა რეაქტორის მენეჯმენტსა და სამედიცინო პერსონალს შორის პაციენტისათვის დაგეგმილი განრიგის რეაქტორის ხელმისაწვდომობასთან შესათანხმებლად.

კომუნიკაცია აღჭურვილობის მომსახურე პერსონალსა და ხელმძღვანელობას შორის მოიცავს ყველა სხვა დეპარტამენტს ან სააგენტოს, რომლებსაც შეუძლიათ საბოლოო წარმატებაში წვლილის შეტანა. ადეკვატურად დიდი მნიშვნელობა აქვს კომუნიკაციას მარეგულირებელ ხელმძღვანელობასთან, რომელიც პასუხისმგებელია ლიცენზირებასა და თანხმობის გაცემაზე მოცემულ ადგილას ნჩთ-ის ფუქციონირებაზე. ეს მოიცავს რეაქტორის ლიცენზირებას და სამედიცინო თერაპიის ლიცენზირებას. კონტაქტი შესაბამის ხელმძღვანელობასთან დამყარებული უნდა იყოს ადრეულ საფეხურზე, მათ შორის მათთან, ვინც დაკავშირებულია საკანონმდებლო, სადაზღვეო და ანგარიშვალდებულების საკითხებთან.

ითვლება რომ ნჩთ-ის პროგრამების / პროექტების წარმატებისათვის ძალზე მნიშვნელოვანია მათი მიმდინარეობის შესახებ ზუსტი ინფორმაციის გავრცელება მედიის საშუალებით. ანუ უნდა არსებობდეს კომუნიკაცია პერსონალსა და საზოგადოებას შორის.

რადგან ნჩთ-ის მართვა ხორციელდება შეზღუდული რაოდენობის ინსტრუქციების მეშვეობით, ბევრია დაინტერესებული, რომ ჩაერთოს ამდაგვარ პროგრამებში. შესაბამისად, მნიშვნელოვანია საერთაშორისო თანამშრომლობისათვის ხელშეწყობა. ყველა ჩართული სახელმწიფო დაინტერესებულია დაამყაროს და შეინარჩუნოს ინტენსიური კომუნიკაცია სხვადასხვა საერთაშორისო ორგანიზაციასთან და საზოგადოებასთან, განსაკუთრებით კი – აესს-თან. ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიის საერთაშორისო საზოგადოებას და, კერძოდ, მის მიერ ყოველ ორ წელიწადში ჩატარებულ შეხვედრებს მნიშვნელოვნად დიდი როლი აქვთ ამგვარი პრობლემების მოგვარებაში, რათა მოხდეს დაგროვილი გამოცდილების ურთიერთგაზიარება და დაშვებული შეცდომების დაყვანა მინიმუმამდე.

ასევე შენარჩუნებული უნდა იყოს ცოდნისა და გამოცდილების გაზიარება ნჩთ-ის ცენტრებს შორის, რათა გაზიარებული იყოს ახალი მეთოდები და ტექნიკა. შესაბამისი დეტალური სია შემუშავებულ იქნა მასაჩუსეტსის ტექნოლოგიურ ინსტიტუტში. ასევე უნდა აღინიშნოს საკითხთან დაკავშირებული ვებ-საიტები. ძიების კარგი საწყისი წერტილია <http://www.bnct.org/>. აქ მოცემულია სხვა ბევრი მისამართი, დაკავშირებული ნჩთ-ის პროგრამასთან.

5.4. პროცედურები

ნჩთ-ის დაწყებამდე, ყველა პროცედურა, დაკავშირებული როგორც ნორმალურ, ისე – პათოლოგიურ მდგომარეობასთან, და თრეინინგი უნდა იყოს გაწერილი, დადასტურებული და ხელმისაწვდომი რეაქტორის ყველა ოპერატორისა და ნჩთ-ის პერსონალისათვის. მუშაობის პროცესში ინსტრუქციები უნდა შესრულდეს ნაბიჯ-ნაბიჯ, რადგან არათანამიმდევრულმა შესრულებამ შესაძლოა გავლენა მოახდინოს სხვის პარამეტრებზე.

განსაკუთრებული მნიშვნელობა ენიჭება პროცედურების ჩატარებას პათოლოგიურ შემთხვევებში. ისინი შეიძლება მომდინარეობდნენ რეაქტორის, პაციენტის ან რაიმე სხვა გარეშე ფაქტორისაგან. ყველა შემთხვევაში პაციენტის უსაფრთხოება უმთავრესი პრიორიტეტია. ინდივიდუალური პასუხისმგებლობა ასეთ შემთხვევებში ნათლად უნდა იყოს განსაზღვრული. რადიოლოგიური დაცვის პროცედურები ინტეგრირებული უნდა იყოს რადიოლოგიური დაცვის პრაქტიკულ

კოდექსთან, რათა დავრწმუნდეთ, რომ არც რეაქტორის ოპერატორები და არც სამედიცინო პერსონალი დარჩება დაუცველი.

5.5. მომზადება

მიუხედავად იმისა, რომ რეაქტორის ოპერატორები უშუალოდ არ უნდა ჩაერთონ სამედიცინო პროცედურებში, ისინი გარკვეული უნდა იყვნენ ნჩთ-ის ძირითად პრინციპებში, რათა მათ შეძლონ რეაქტორის მუშაობის ნორმალური რეჟიმის არსის გაგება, საიდანაც გადახვევამ შესაძლოა გავლენა იქონიოს დასხივების პარამეტრებზე. თავის მხრივ, სამედიცინო პერსონალი, რომელიც იყენებს ნჩთ-ის აღჭურვილობას, მომზადებული უნდა იყოს იმისათვის, რომ გაეცნოს რეაქტორის ფუნქციონირების შესაბამის პროცედურებს, განსაკუთრებით კი უსაფრთხოების ასპექტებს. უფრო ზუსტად რომ ვთქვათ, ისინი მომზადებული უნდა იყვნენ გადაუდებელი პროცედურებისთვის, რათა ამდაგვარ სიტუაციებში საჭირო მოქმედებები ნათელი იყოს ნჩთ-ის პერსონალის ყველა წევრისათვის. რეაქტორის მომსახურე პერსონალიც ანალოგიურად უნდა მომზადდეს იმისათვის, რაც მათ უნდა განახორციელონ გადაუდებელ სიტუაციებში. დაგეგმილი და შესრულებული უნდა იყოს პერიოდული თრეინინგი გადაუდებელი რეაგირების გასაუმჯობესებლად.

5.6. მოწყობილობისათვის საჭირო რესურსები

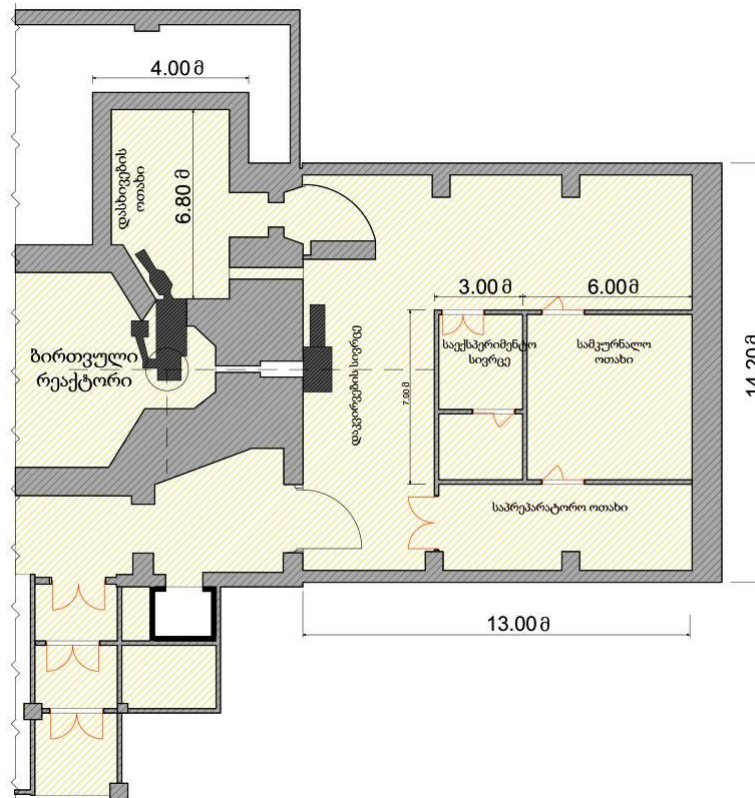
საჭიროა რიგი დამატებითი რესურსებისა, რათა წარმატებით შესრულდეს ბნჩთ. ეს ჩვეულებრივ ხდება რეაქტორის ზემოთ ან უკან. როგორც წესი, **ფიზიკური დაგეგმარება** და ადგილმდებარეობა ისეთია, რომ არსებობს სამკურნალო დაწესებულებიდან პაციენტების სპეციალური ტრანსპორტით ან სასწრაფო დახმარების მანქანით გადაყვანის საჭიროება. ასეთი ტრანსპორტის ხელმისაწვდომობა გათვალისწინებული უნდა იყოს. ზოგჯერ ხელმისაწვდომობის მოთხოვნები ეწინააღმდეგება რეაქტორის აღჭურვილობის ფუნქციონირების, რადიოლოგიური უსაფრთხოებისა და ფიზიკური დაცვის მოთხოვნებს. მათი შეხამებისათვის უნდა შეიქმნას აღჭურვილობის განთავსების სრული დიზაინი.

ხშირად რეაქტორებთან, თერმული სვეტებისა და სხივის პორტალების გარშემო, არსებობს გარკვეული თავისუფალი ადგილი. თუმცა, პაციენტის მკურნალობისთვის უნდა არსებობდეს საკმარისი ფიზიკური სივრცე და ეს სივრცე უნდა იყოს სხივის პორტალის წინ, რათა პაციენტი კომფორტულად განთავსდეს. აღჭურვილობა ხელმისაწვდომი უნდა იყოს პაციენტისა და პერსონალისათვის. საკმარისი ადგილი უნდა იყოს სამკურნალო ოთახის გარეთაც, რათა მოხდეს პაციენტსა და სხივებზე დაკვირვება. და უნდა იყოს ისეთი სივრცე რეაქტორის შენობის შიგნით ან გარეთ, სადაც მიიღებენ პაციენტს და მოამზადებენ მას მკურნალობისათვის (საილუსტრაციოდ **სურათზე 6** ნაჩვენებია ნჩთ-ის ჩასატარებლად საჭირო სივრცის მოწყობის მაგალითი კოლექტიური მონოგრაფიის [3] მიხედვით).

ნჩთ-ის აღჭურვილობის განსათავსებლად ინფრასტრუქტურისადმი წაყენებული მინიმალური მოთხოვნები შემდეგია.

პაციენტის **სამკურნალო ოთახი** უნდა იყოს დახურული, დაცული, აკმაყოფილებდეს სამედიცინო მოწყობილობების განთავსების წესების შესაბამის სტანდარტებს. აქ იგულისხმება ტემპერატურის კონტროლი და რეგულირება,

ვენტილაცია და ასეპტიკური პირობები. შესაძლოა საჭირო გახდეს შემოწმება იმისა, რამდენად აკმაყოფილებს ელექტრული მონტაჟი სამედიცინო მოწყობილობისა და რეაქტორის სტანდარტებს. ოთახი აღჭურვილი უნდა იყოს შესაბამისი საკომუნიკაციო საშუალებებით, როგორებიცაა: სატელევიზიო კამერები, შიდასატელეფონო კავშირი და მიკროფონი, თერაპიის მაგიდა და/ან სკამი, დამზადებული არააქტივირებადი მასალისაგან.



ნახაზი 6. ბირთვული რეაქტორის მახლობლად ნეიტრონების ჩაჭერის თერაპიის ჩასატარებლად საჭირო სივრცის მოწყობის მაგალითი.

ეს ოთახი იმავდროულად ასრულებს მკურნალობის პროცესში სამედიცინო და რეაქტორის პერსონალის რადიაციული გამოსხივებისგან დამცავი ბარიერის როლს. ოთახი უნდა იყოს საკმარისად დიდი იმისათვის, რომ პაციენტი განთავსდეს გორგოლაჭებიან საკაცეზე ნებისმიერი კუთხით -90° -დან $+90^{\circ}$ -მდე, ჰორიზონტალურ ეპითერმულ სხივთან მიმართებით. საჭიროა დამზადდეს და დამონტაჟდეს შესაბამისი დამცავი ფარი, საბაზისო უსაფრთხოების სტანდარტების დასაკმაყოფილებლად. რამდენადაც ასეთი ფარი შესაძლოა იწონიდეს რამდენიმე ტონას, მოითხოვება მისი გათვალისწინება პროექტირების საწყის ფაზაში. საქმე ისაა, რომ წინააღმდეგ შემთხვევაში მისი მონტაჟი უნდა მოხდეს უკვე არსებულ რეაქტორის მოწყობილობათა შორის, რაც შესაძლოა გაძნელებდეს.

ოთახის ხელმისაწვდომობა გათვალისწინებული უნდა იყოს, უპირველეს ყოვლისა, პაციენტისათვის და, გადაუდებელ შემთხვევაში, სამედიცინო პერსონალის სწრაფი რეაგირებისათვის.

ნებისმიერი აღჭურვილობა, რომელიც განლაგებულია სხივთან ახლოს, როგორცაა პაციენტის გორგოლაჭებიანი საკაცე, მონიტორინგის აღჭურვილობა, დაფარული უნდა იყოს მშთანთქმელი მასალით, რათა შეაფერხოს ნეიტრონების აქტივირება ამ საგნებში. ყველა სხვა საგანი როგორცაა, მაგალითად, ბალიშები და გადასაფარებლები, გამოყენებამდე უნდა იყოს შემოწმებული ნეიტრონებით აქტივირებადობაზე.

რეკომენდებულია პაციენტის ოთახი *სხივის სიმულირების ოთახის* მახლობლად იყოს. ეს შესაძლებლობას გვაძლევს სხივიდან მოშორებით განვათავსოთ საჭირო ტექნიკის მნიშვნელოვანი ნაწილი, ასევე გავახანგრძლივოთ რეაქტორის ნორმალური მუშაობის პერიოდი და პაციენტის სამკურნალო ოთახი გამოვიყენოთ რეაქტორის გარემოსათვის.

სამედიცინო პერსონალს, რომელიც დაკავშირებულია სამუშაოსთან, ექნება ისეთი *მოთხოვნები*, როგორცაა ოფისის საკმაო ფართობი და სასაწყობე ფართი სამედიცინო აღჭურვილობისა და მარაგებისათვის.

ნჩთ-ის პერსონალის ყველა წევრს უნდა ჰქონდეს პირადი *დოზიმეტრი*, რათა შემოწმდეს, თუ რამდენადაა დაკმაყოფილებული ბირთვული და სამედიცინო რეგულაციებით დადგენილი რადიოლოგიური დაცვის მოთხოვნები.

აუცილებელია *სხივის მონიტორინგის* ონლაინ-სისტემის არსებობა, რომელსაც მოეთხოვება გამოავლინოს სხივის პარამეტრების ცვლილებები მკურნალობის პროცესში. ასეთი სისტემა ინტეგრირებული უნდა იყოს მთლიანად ავტომატიზებულ სხივის გამომრთველ სისტემასთან (ანდა სხივის დამშობ ან რეაქტორის ავარიულად გამორთვის ღილაკებთან).

ბნჩთ-ის აღჭურვილობისათვის მნიშვნელოვანია მკურნალობის პერიოდში სისხლში *ბორის კონცენტრაციის* სწრაფი და ზუსტი გაზომვა. ეს ჩვეულებრივ ნიშნავს გამა-ნეიტრონული აქტივირების სწრაფი ანალიზის ან სხვა მსგავსი მეთოდის გამოყენებას.

თუ ნჩთ-ის აღჭურვილობა განლაგებულია იგივე არეალში, სადაც ნეიტრონული სხივის გამოყენების სხვა ექსპერიმენტული აღჭურვილობა, გათვალისწინებული უნდა იყოს *ფუნდამენტის დატვირთვის* ზრდა ამ არეალში. საქმე ისაა, რომ მრავალმიზნობრივი რეაქტორი მოითხოვს სხივის დამატებით რადიაციულ ფარს. ასეთი ფარი კი ფუნდამენტს დამატებით დატვირთავს. ეს გარემოებაც პროექტირებისას უნდა იყოს გათვალისწინებული.

5.7. გეოგრაფიული ფაქტორები

რეაქტორის შერჩევასას, რომელიც უნდა აღიჭურვოს ნჩთ-ის ჩასატარებლად, რამდენიმე გეოგრაფიული ფაქტორი უნდა იყოს გათვალისწინებული.

რადგან ნჩთ მოითხოვს როგორც პრე- ისე – პოსტ-მკურნალობას საავადმყოფოში ან სხვა სამედიცინო დაწესებულებაში, სასურველია მცირე მანძილი აშორებდეს ნჩთ-ის აღჭურვილობას ონკოლოგიური პროფილის საავადმყოფოდან. ამ პირობების დაცვა ასევე საჭიროა ხშირი კონტაქტისა და შეხვედრებისათვის, რომლებსაც მოითხოვს რეაქტორის მუშაობის განრიგი და თავად სამედიცინო პერსონალი მკურნალობის პროცესში.

ხშირად ერთ ქვეყანაში ან რეგიონში მხოლოდ ერთი ნჩთ აღჭურვილობა არსებობს. მისი ოპტიმალურად გამოყენებისათვის ის უნდა მდებარეობდეს სტრატეგიულ ადგილას.

იდეალური იქნება, თუ იგი განთავსდება აეროპორტთან ახლოს, რათა მარტივად ხელმისაწვდომი იყოს მთელი ქვეყნის ან რეგიონისათვის.

გარდა მცირე მანძილისა საავადმყოფომდე ან სხვა სამედიცინო დაწესებულებამდე, არჩევანის გაკეთებისას გასათვალისწინებელია კონკრეტულ ქვეყანაში არსებული საგზაო პირობები, სატრანსპორტო საცობების სიხშირე და ა.შ. ამ ტექნიკის მარტივად ხელმისაწვდომობის უზრუნველსაყოფად.

5.8. სხვა ფაქტორები

მნიშვნელოვანია ზოგიერთი სხვა, თავისი ხასიათით არატექნიკური, ფაქტორის გათვალისწინებაც. ქვემოთ მოკლედ დავახასიათებთ ამგვარ საკვანძო ფაქტორებს.

ისევე როგორც ნებისმიერი ბირთვული რეაქტორისათვის *საზოგადოების მხრიდან თანხმობა* გასათვალისწინებელია მაშინაც, როდესაც არსებული ბირთვული რეაქტორი მოდიფიცირდება ნჩთ-ისათვის ანდა ამავე მიზნისათვის ახალი რეაქტორი შენდება. რეაქტორის გამოყენება ნჩთ-ისათვის, ე.ი. სამკურნალო მიზნებისათვის, შესაძლოა იყოს დამტებითი არგუმენტები ამ რეაქტორის რეგიონში შესანარჩუნებლად.

წამოიჭრება ნჩთ-სთან დაკავშირებული *ეთიკური საკითხებიც*. კონკრეტულად ის, რომ ასეთი მკურნალობა ნიშნავს ადამიანის ორგანოების დასხივებას. იგივეს აქვს ადგილი სხვა რადიაციულ თერაპიებშიც. მაგრამ ნჩთ-ის განმასხვავებელი ნიშანია ნეიტრონების გამოყენება, რაც საზოგადოებისათვის ჯერ უცნობ თემას წარმოადგენს. საზოგადოება უფრო ემხრობა რადიაციულ თერაპიას, ვიდრე ბირთვულ რეაქტორებს. მიუხედავად ამ გარემოებისა, საზოგადოების ნდობის მოპოვება არ იქნება მარტივი, რადგან ხშირად ბირთვული საკითხების საზოგადო აღქმა დაკავშირებულია სუბიექტურ განცდებთან და არა – მეცნიერულად დადგენილ ფაქტებთან. საჭიროა ზრუნვა, რათა საზოგადოებამ გაიგოს, რომ თუ სარგებელი ნჩთ-ისაგან თვალსაჩინოა, მაშინ ამან უნდა გადააწონოს მისი უარყოფითი მხარეები.

საჭიროა *მკურნალობის პროტოკოლის* მიღება და დარეგისტრირება მოხდეს მანამდე, სანამ დაიწყება რაიმე ტიპის სამედიცინო სწავლება. შემოთავაზებული მკურნალობა, რაც უფრო მეტად არის გადახრილი სტანდარტული კლინიკური პრაქტიკიდან, მით უფრო მნიშვნელოვანია პაციენტის არჩევანის თავისუფლების გარანტირება და მისი ინფორმირებულობა მკურნალობის დროს ან შემდგომ პერიოდში არსებული ან პოტენციური რისკების შესახებ. ასეთი პროტოკოლის მიღებას და დამტკიცებას შესაძლოა საკმაოდ დიდი დრო დაჭირდეს – ერთ წლამდე. ზოგიერთ ქვეყანაში კი შესაძლოა საერთოდ არ მოხდეს მისი მიღება.

კიდევ ერთი ეთიკური საკითხი მოიცავს *ცხოველების გამოყენებას* ნჩთ-ის კვლევებში. სანამ ადამიანთა ნაწილი ეწინააღმდეგება ასეთ კვლევებს, ძუძუმწოვრების ქსოვილის ბიოლოგიური ცვალებადობა ნჩთ-ში არ შეიძლება განისაზღვროს ფიზიკური დოზირებით ანდა უჯრედის შესწავლით.

მოკლედ შევეხოთ პრობლემის *ეკონომიკას*. ნჩთ-ის აღჭურვილობის განვითარებისა და ფუნქციონირებისათვის გაწეული ხარჯები მნიშვნელოვანი ფაქტორია. არსებული რეაქტორის კონვერტაციის საფასური შესაძლოა მერყეობდეს რამდენიმე ასეული ათასი დოლარიდან რამდენიმე მლნ დოლარამდე. ეს დამოკიდებულია მოდიფიცირების მოცულობაზე, მასალის ხელმისაწვდომობასა და დიზაინის შესაძლებლობაზე. ახალი, სპეციალურად ნჩთ-ისათვის დაპროექტებული, ბირთვული რეაქტორის მშენებლობის ხარჯები მოსალოდნელია გაორმაგდეს კიდევ.

მოსალოდნელია, რომ ნჩთ-ის აღჭურვილობის მუშაობის დანახარჯები გადააჭარბებს ტიპური კვლევითი რეაქტორის ხარჯებს. რეაქტორთან დაკავშირებულ ყველა სტანდარტულ დანახარჯს (პერსონალი, მომარაგება და მუშა მდგომარეობაში შენარჩუნება) ემატება სპეციალური ხარჯები, რომლებიც დაკავშირებულია ნჩთ-ის აღჭურვილობასთან. საწყისი კაპიტალური ხარჯის გარდა, ნჩთ-ის აღჭურვილობის მუშაობის ხარჯებმა შესაძლოა მარტივად მიაღწიოს რამდენიმე ათობით ათას ამერიკულ დოლარს თითოეული პაციენტისათვის.

ბირთვული რეაქტორი საჭიროებს *სპეციალურ ლიცენზირებას* და სერთიფიკატს ნჩთ-ის განსახორციელებლად. რეაქტორის ლიცენზია, რომელიც გაცივმა შესაბამისი მარეგულირებელი სააგენტოს მიერ, უნდა ჩაითვალოს ნჩთ-ის აღჭურვილობის გამოყენების მთავარ მახასიათებლად. ახალი რეაქტორის გაშვებაზე თანხმობა ლიცენზირების პროცესის მნიშვნელოვანი ფაქტორია. გარდა ამისა, ადამიანებზე ნჩთ-ის გამოყენებაზე ნებართვა გაცემული უნდა იყოს ჯანმრთელობის საკითხებთან დაკავშირებული შესაბამისი სახელისუფლებო ორგანოს მიერ.

სამედიცინო საკითხების *სანდოობა* კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი ფაქტორია, რომელთან გამკლავებაც სხვა დანიშნულების რეაქტორებს, ჩვეულებრივ, არ უწევთ. ადამიანების მკურნალობის გამო, ნჩთ-ის აღჭურვილობას ჭირდება გადაჭრას ნდობის მოპოვების იგივე პრობლემები, რასაც სხვა სამედიცინო აღჭურვილობებიც საჭიროებენ.

ნჩთ-ის პროგრამის წარმატებისათვის მნიშვნელოვანია მისი დამტკიცება და *ადმინისტრაციული მხარდაჭერა*. ამის გარეშე, ნჩთ-ის არსებობა რისკის ქვეშაა. ადმინისტრაციული მხარდაჭერა გარანტიას იძლევა, რომ ფინანსური და ნდობის ფაქტორები არ გახდება დაბრკოლება ნჩთ-ით მკურნალობის გასაგრძელებლად.

6. ბოლოსიტყვაობა

დღესდღეობით მსოფლიოში უკვე გამოიყენება რადიოლოგიური ტექნოლოგიების, მოწყობილობებისა და რადიოფარმაკოპარატების საკმაოდ დიდი სპექტრი. იმისათვის, რომ განხორციელდეს ონკოლოგიური, კარდიოლოგიური და სხვა მძიმე და სოციალურად მნიშვნელოვანი დაავადებების დიაგნოსტიკა და თერაპია.

მოსახლეობის საგრძნობი ნაწილი საჭიროებს ამ ტექნოლოგიებს (სხივური თერაპია, ბირთვული მედიცინა, დიაგნოსტიკური რადიოლოგია და ა.შ.). ავადმყოფთა მკურნალობისას გადაწყვეტილების მიღებისათვის საჭირო ინფორმაციის დიდი ნაწილი მოიპოვება სხივური დიაგნოსტიკის მეთოდებით. ამიტომ თანამედროვე სამედიცინო ცენტრების უმეტესობა უნდა ფლობდეს რადიოლოგიურ ტექნოლოგიებსა და კომპლექსებს.

შეიძლება ითქვას, რომ რადიოლოგია – ეს არის დიდი დიაგნოსტიკური და თერაპევტული შესაძლებლობები. ეს არის ზუსტი რადიონობრივი კონტროლი დიაგნოსტიკაში და მართვადი შერჩევითი არაინვაზიური სამკურნალო ზემოქმედება, რბილი ორგანოების დამზოგავი მკურნალობა და სიცოცხლის მაღალი ხარისხის მიღწევის შესაძლებლობა.

რადიოლოგიური ტექნოლოგიები, მოწყობილობები და რადიოფარმაკოპარატები განვითარებულ ქვეყნებში ზვავისებურად ვითარდება – ყოველწლიურად 10 – 20 %-ით იზრდება. რადიოლოგიური ფიზიკა კი რადიოლოგიის „დედაა“. სამედიცინო რადიოლოგია – ეს, უპირველეს ყოვლისა, ძლიერი სამედიცინო ფიზიკაა. დღეს მედიცინა ფიზიკოსისაგან იღებს მხოლოდ მცირედ ნაწილს მისი

შესაძლებლობების უდიდესი „აისბერგისაგან“. სამედიცინო რადიოლოგიის სპეციფიკა იმაში მდგომარეობს, რომ მასში ფიზიკურ-ტექნიკური და სამედიცინო მდგენელებზე გაწეული დანახარჯები ისე შეეფარდება ერთმანეთს, როგორც 7/1.

სამედიცინო რადიოლოგიის მდგომარეობა საქართველოში არ არის დამაკმაყოფილებელი. საქართველო შესაბამისი აღჭურვილობის რაოდენობით განვითარებულ ქვეყნებს ძლიერ ჩამორჩება. კლინიკათა ნაწილი აღჭურვილობის ხარისხით იმყოფება დაბალ დონეზე და ამიტომ ვერ ახერხებს უზრუნველყოს მკურნალობის დამაკმაყოფილებელი ხარისხი. დღეს არსებული მაღალი სირთულის რადიოლოგიური მოწყობილობების გამოყენების ეფექტურობაც დაბალია. პარალელურად იზრდება ძვირადღირებული, მაგრამ არაეფექტურად გამოყენებული, ტექნიკის „ზოოპარკიც“.

მთავარი მიზეზი ჩამორჩენისა არის ის, რომ ჩვენი მედიცინა არ არის მზად მაღალი რადიოლოგიური ტექნოლოგიებისათვის. ადრე (საბჭოთა პერიოდში) ეს დარგი ძალზე მცირედ ფინანსდებოდა, ხოლო დღესდღეობით ახალი კორპუსების მშენებლობაში და ძვირადღირებული მოწყობილობების შეძენაში სულ უფრო და უფრო ზრდადი სახსრების დაბანდების ფონზე, ფაქტობრივად არაფერი იხარჯება „ტვინებში“, რომლის გარეშეც მოწყობილობები და ტექნოლოგიები ფიზიკისა და მედიცინის საზღვარზე არ იქმნება და ვერც იმუშავებს. არ არსებობს შესაბამისი კადრები და მათი მომზადების სისტემა, ნორმატიულ-სამართლებრივი ბაზა, კლინიკებს არ აქვთ მოწყობილობების სერვისული მომსახურების საშუალება და ა.შ. არსებულ განათლების სისტემას არ შეუძლია მოამზადოს კადრები რადიოლოგიური კლინიკებისათვის და ვერც ახალი ტექნიკის შექმნისა და წარმოებისათვის.

საქმე იმაში კი არ არის, რომ არ გვაქვს და არც შეგვიძლია შევქმნათ სათანადო მატერიალურ-ტექნიკური ბაზა, არამედ ჩვენს მორალურ, ინტელექტუალურ და საკანონმდებლო მოუმწიფებლობაში იმისათვის, რომ შევქმნათ, დავზერგოთ, ავითვისოთ და გამოვიყენოთ მაღალეფექტური სამედიცინო ტექნოლოგიები.

რადიოლოგიური განვითარების სტრატეგიის შემუშავება ძალზე რთული ამოცანაა და ჩვენ, ცხადია, არა გვაქვს მისი გადაჭრის პრეტენზია. მხოლოდ აღვნიშნავთ იმას, რაც, ჩვენი აზრით, საბაზისოა, რასაც გვერდს ვერ ავუვლით. პირველი რიგის ამოცანა – ეს არის თანამედროვე უწყვეტი სამედიცინო-ფიზიკური და რადიოლოგიური განათლების სისტემის შექმნა. უმაღლეს სასწავლებლებში უნდა ჩამოყალიბდეს სამედიცინო ფიზიკოსების საბაზისო მომზადებისათვის კათედრები, ასევე – ფაკულტეტები, რომლებიც მოამზადებენ ფართო პროფილის რადიოლოგებს და რადიოლოგიის ინჟინრებს, ხოლო წამყვან სამედიცინო დაწესებულებებში – ამ მიმართულების სამეცნიერო-სასწავლო ცენტრები მათი დიპლომანტების შემდგომი განათლებისა და კვალიფიკაციის ამაღლებისათვის. უნდა მომზადდნენ მასწავლებლები, შემუშავდეს შესაბამისი სასწავლო კურსები, დაიწეროს და ითარგმნოს სახელმძღვანელოები და სასწავლო მასალები, შეძენილ იქნას სასწავლო მოწყობილობები და სხვა.

სამედიცინო რადიოლოგიური სისტემა ეს არ არის მხოლოდ კარგი აპარატების „ზოოპარკი“, განთავსებული ლამაზ კორპუსებში, არამედ მაღალორგანიზებული და მაღალეფექტური აპარატულ-პროგრამული კომპლექსების სისტემა, შეწყობილი გუნდი მაღალკვალიფიციური სპეციალისტებისა – ექიმ-რადიოლოგების, სამედიცინო ფიზიკოსების და ინჟინრების, ფართო სპექტრი სამკურნალო-დიაგნოსტიკური

ტექნოლოგიების, ხარისხის უზრუნველყოფა და უსაფრთხოება, კომპეტენტურად მართვის სისტემა.

ეს უნდა გადაიქცეს ერთგვარ „კომპენტენციის ცენტრად“. ყველამ უნდა გააკეთოს თავისი საქმე, საკუთარი კომპენტენციისა და ვალდებულებების ფარგლებში. ექიმები უნდა მკურნალობდნენ და აუმჯობესებდნენ მკურნალობის მეთოდებს, ხოლო ფიზიკოსები და ინჟინრები – ქმნიდნენ და უზრუნველყოფდნენ მათ ფიზიკურ-ტექნიკური საშუალებებით, რადიოლოგიური კომპლექსებით და ტექნოლოგიებით, უზრუნველყოფდნენ მკურნალობის ეფექტურობას ფიზიკურ-მათემატიკურ გამოთვლებსა და გაზომვებზე დაყრდნობით.

რადიოლოგიური კომპლექსების და ცენტრების შექმნა სამედიცინო ფიზიკოსებისა და ინჟინრების ვალდებულებაა, და, მათთან ერთად, დამპროექტებლების, მშენებლებისა და მოწყობილობების მომწოდებლების.

„უკეთესია ცოტა და უკეთესად“. ყველაფერში საჭიროა მეცნიერული, სისტემური მიდგომა. „იმარჯვებენ არა რაოდენობით, არამედ ცოდნით“. პრობლემა უნდა გადაიჭრას არა „გამტარუნარიანობის“ გაზრდით პაციენტთა მომსახურებისას (როგორც წესი ეს მიიღწევა ხარისხის დაკარგვის ხარჯზე), არამედ – თითოეულ პაციენტზე გარანტირებული ხარისხის უზრუნველყოფით. უნდა მოვახდინოთ უზრუნველყოფა ისეთი ტექნოლოგიების და იმ რაოდენობის სამედიცინო ცენტრების, აპარატების, კვალიფიციური სპეციალისტების, რამდენიც ჭირდება ამ ყველაფერს. ჩვენი კრედო უნდა იყოს: „მაქსიმალური ეფექტი ადეკვატური დანახარჯებით“, და არა „უზარმაზარი ხარჯები მინიმალური ეფექტით“. მთავრობამ, მეცნიერთა დახმარებით, უნდა შეიმუშაოს და განახორციელოს სისტემური რადიოლოგიური პოლიტიკა მთელი ქვეყნის მასშტაბით და არა მხოლოდ დაურიგოს ფული და მოწყობილობები მათ, ვინც „ხმამალა ყვირის“, „საბანს თავისაკენ ექაჩება“ ანდა „მეგობრობის გამო“, რის შედეგადაც იქმნება ძვირადღირებული მოწყობილობების ლამაზი „ზოოპარკები“.

7. დასკვნები

1. უახლესი სამეცნიერო-ტექნიკური ლიტერატურის ანალიზით და ინტერნეტ-რესურსებით მოპოვებული ინფორმაციის გამოყენებით დადგენილია, რომ ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია (ბნჩთ) წარმოადგენს მძლავრ ინსტრუმენტს სულ უფრო და უფრო სწრაფად გავრცელებადი სიმსივნური დაავადებების წინააღმდეგ ბრძოლაში. ამ დაავადებათა მკურნალობის სხვა რადიაციულ მეთოდებთან შედარებით, ბნჩთ-ის ძირითადი უპირატესობა ის არის, რომ დასხივება ხორციელდება დაბალენერგეტიკული ელექტრულად ნეიტრალური ნაწილაკებით – სითბური ნეიტრონებით და ამიტომ ჯანსაღი ქსოვილების დაზიანება მინიმალურია. ამასთან ერთად, შესაძლებელია n-ნეიტრონების ინტენსიურად ჩამჭერი ცენტრების – ბორის ^{10}B იზოტოპის ბირთვების უპირატესი დაგროვება კიბოთი დაავადებულ უჯრედებში. ^{10}B -n ბირთვულ რეაქციას თან სდევს ისეთი მაღალენერგეტიკული ნაწილაკების წარმოქმნა, რომელთა თავისუფალი განარბენის სიგრძეც არ აღემატება უჯრედის ზომებს. ამიტომ ნადგურდება მხოლოდ დაავადებული უჯრედები, მაშინ როდესაც მათი მომიჯნავე ჯანსაღი უჯრედები პრაქტიკულად არ ზიანდება.

2. ასევე უახლეს მონაცემებზე დაყრდნობით გაკეთებულია დასკვნა, რომ დღეს ბნჩთ-ის კლინიკურ პრაქტიკაში დანერგვის აქტუალობის ზრდა განპირობებულია, ერთი მხრივ, ნაწილაკთა ამაჩქარებელი ტექნიკის სწრაფი განვითარებით და, მეორე

მხრივ, ნანოტექნოლოგიების მიღწევებით ისეთი ბორშემცველი ნანოსისტემების შექმნაში, რომლებიც კარგად აკმაყოფილებენ ^{10}B ატომების გადამტანი აგენტებისადმი წაყენებულ მოთხოვნებს.

3. აღებულია ინტერვიუები რადიაციულ თერაპიათა წამყვანი ქართველი ექსპერტებისაგან და ამ რესპოდენტების პასუხების ანალიზით შეფასებულია საქართველოში ბნჩთ-ის დანერგვის პერსპექტივები.

4. შემუშავებულია რეკომენდაციები იმ ღონისძიებათა კომპლექსის თაობაზე, რომელიც უნდა გატარდეს საქართველოში ბნჩთ-ის წარმატებით დასანერგად. ამ ღონისძიებათა რიგიდან უმნიშვნელოვანესად გვესახება ბნჩთ-ის გუნდისათვის სათანადო კვალიფიკაციის სპეციალისტების მომზადება / გადამზადების ამოცანა. რა თქმა უნდა, ასეთმა გუნდმა უნდა იმუშაოს ექიმ-ონკოლოგის ხელმძღვანელობით. მაგრამ იმავდროულად საკვანძო როლს ასრულებს მედიცინის ფიზიკოსი, რომელმაც ჯერ უნდა შეარჩიოს ბნჩთ-ის პროცედურების პარამეტრები, ხოლო შემდეგ მართოს ეს პროცედურები.

გამოყენებული აბრევიატურები

აესს	ატომური ენერჯის საერთაშორისო სააგენტო
აკოს	ამერიკის კლინიკური ონკოლოგიის საზოგადოება
ბ	ბარნი
ბნშთ	ბორის მიერ ნეიტრონის შთანთქმის თერაპია
ბფა	ბორფენილალანინი
ბ	გრამი
დნმ	დეზოქსირიბონუკლეინის მჟავა
ევ	ელექტრონვოლტი
ერთოს	ევროპის რადიოთერაპიისა და ონკოლოგიის საზოგადოება
ესოს	ევროპის სამედიცინო ონკოლოგიის საზოგადოება
ეწა	ელექტრონების წრფივი ამაჩქარებელი
ეწგ	ენერჯის წრფივი გადაცემა
ზედფ	ზრდის ეპიდერმალური ფაქტორი
იმრთ	ინტენსიურ-მოდულირებული რადიოთერაპია
კ	კელვინი
კევ	კილოელექტრონვოლტი
კვტ	კილოვატი
კკსს	კიბოს კვლევის საერთაშორისო სააგენტო
მ	მეტრი
მა	მილიამპერი
მაე	მასის ატომური ერთეული
მგ	მილიგრამი
მეგაევ	მეგაელექტრონვოლტი
მეგავტ	მეგავატი
მკა	მიკროამპერი
მკგ	მილიკილოგრამი
მკმ	მიკრონი
მლ	მილილიტრი

მლნ	მილიონი
ნგ	ნანოგრამი
ნმ	ნანომეტრი
ნმდბ	ნატრიუმის მერკაპტოლოდეკაბორატი
ნჩთ	ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპია
რთკვ	რადიოთერაპია კორექტირებადი გამოსახულებით
სთ	სათი
სთკვ	სხივური თერაპია ვიზუალური კონტროლით
სთკიმ	სხივური თერაპია კონის ინტენსივობის მოდულირებით
სმ	სანტიმეტრი
წთ	წუთი
წმ	წამი
ჯსო	ჯანდაცვის საერთაშორისო ორგანიზაცია
ჰებ	ჰემატოენცეფალური ბარიერი

დამოწმებანი

1. G. L. Locher. Biological effects and therapeutic possibilities of neutrons. Am. J. Roentgenol. Radium Ther., 1936, 36, 1-13.
2. L. Chkhartishvili. Interaction between neutron-radiation and boron-containing materials. In: Radiation Synthesis of Materials and Compounds (Eds. B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, U. O. Mendez), 2013, Boca Raton, CRC Press – Taylor & Francis Group, Ch. 3 – 43-80.
3. IAEA–TECDOC–1223. Current status of neutron capture therapy. 2001, Vienna, International Atomic Energy Agency.
4. Ed. N. S. Hosmane. Boron Science: New Technologies and Applications. 2011, Boca Raton, CRC Press.
5. Eds. W. A. G. Sauerwein, A. Wittig, R. Moss, Y. Nakagawa. Neutron Capture Therapy. Principles and Applications., 2012, Berlin–Heidelberg, Springer-Verlag.
6. С. Ульяненко, С. Корякин. Нейтрон-захватная терапия. Актуальные проблемы и возможные подходы к перспективам развития медицинской технологии, 2012, Saarbruken, Palmarium Acad. Publ.
7. R. F. Barth, A. H. Soloway, R. G. Fairchild, R. M. Brugger. Boron neutron capture therapy for cancer: Realities and prospects. Cancer, 1992, 70, 2995-3007.
8. A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F. G. Rong, R. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson. The chemistry of neutron capture therapy. Chem. Rev., 1998, 98, 1515-1562.
9. J. A. Coderre, G. M. Morris. The radiation biology of boron neutron capture therapy. Radiat. Res., 1999, 151, 1-18.
10. L. Dong, M. I. M. Craig, D. Khang, C. Chen. Applications of nanomaterials in biology and medicine. J. Nanotechnol., 2012, 816184, 1-2.
11. M. A. Abdel–Wahhab, F. Marquez. Nanomaterials in biomedicine. Soft Nanosci. Lett., 2015, 5, 53-54.
12. R. N. Grimes. Boron clusters come of age. J. Chem. Educ., 2004, 81, 5, 657-672.

13. G. Wu, R. F. Barth, W. Yang, R. J. Lee, W. Tjarks, M. V. Backer, J. M. Backer. Boron containing macromolecules and nanovehicles as delivery agents for neutron capture therapy. *Anticancer Agents Med. Chem.*, 2006, 6, 167-184.
14. J. Ch. L. Chow. Application of nanoparticle materials in radiation therapy. In: *Handbook of Ecomaterials* (Eds. L. Martinez, O. Kharissova, B. Kharisov), 2018, Cham, Springer, 1-21.
15. ა. გიგილაშვილი. ნეიტრონების შთანთქმის თერაპიაში ბორშემცველი ნანოსტრუქტურების გამოყენების შესაძლებლობები (მაგისტრის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარმოდგენილი ნაშრომი), 2017, თბილისი, საქ. ტექ. უნივ.
16. J. E. Martin. *Physics for Radiation Protection. A Handbook*, 2006, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

ABOUT PHYSICAL NATURE OF SOME PECULIARITIES OF PRIMARY COSMIC RADIATION NUCLEI AND GAMMA QUANTA SPECTRA

T. T. Barnaveli, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva

E. Andronikashvili Institute of Physics
I. Javakhishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia
tengiz.barnaveli@gmail.com

Accepted December 20, 2018

Abstract

About twenty years ago authors published the data concerning some peculiarities of the behavior of cosmic radiation EAS hadron component spectra. The results pointed to the possible existence in the interstellar space of the background of weakly interacting objects of the mass (the energy of the resonance oscillations) of the order of 37 eV. On the other hand, the experimental data of the last years are pointing to the existence of cosmic gamma radiation with the specific spectrum having the steep right front again in the region of the order of 37 eV and the left front falling down to the energies of the order less than 10^{-6} eV. Obviously, no elementary object may possess such spectrum of frequencies or a decay spectrum. Such spectrum may have some certain system or construction consisting of many elements possessing their own resonance frequencies and together composing the spectra observed. The possibility is presented of exactly such explanation of the cosmic rays primary radiation spectra peculiarities experimentally observed. It is based on the hypothesis about the discreteness of the space and existence in it of the topological defects distributed with sufficient density. In the frames of the proposed model some essential experimental peculiarities of the primary cosmic radiation nuclei and gamma quanta spectra find the unified explanation.

1. Experimental data

The data concerning some peculiarities of the behavior of primary cosmic radiation EAS hadron component spectra we have published in [1 – 6]. The archive material obtained by means of Tien-Shan high mountain installation was used for the analysis. The details can be found in the works quoted above. The results pointed to the possible existence of the background of weakly interacting objects of the mass (the energy of the resonance oscillations) of the order of 37 eV in the interstellar space. The interaction with this background could lead to disintegration of the primary cosmic radiation basic nuclei at some definite primary energies, specific for each kind of primary nucleus. The experimental eigenvalue of the background objects energy equals to $36.76 \pm (10 + 5) \%$, where 10 % is the error in estimation of the primary particle energy, and 5% is the statistical error. Further we will use the value 37 eV.

One of the results [6] is shown in **Figure 1** pointing to the existence of this phenomenon. The figure presents the specific energies $E_h(N_e) / N_e$ of EAS hadron component, registered in

the multilayer hadron calorimeter of the area 36 m² being a part of the Tien-Shan complex installation. The data for the different configurations of installation and different selection criteria are shown.

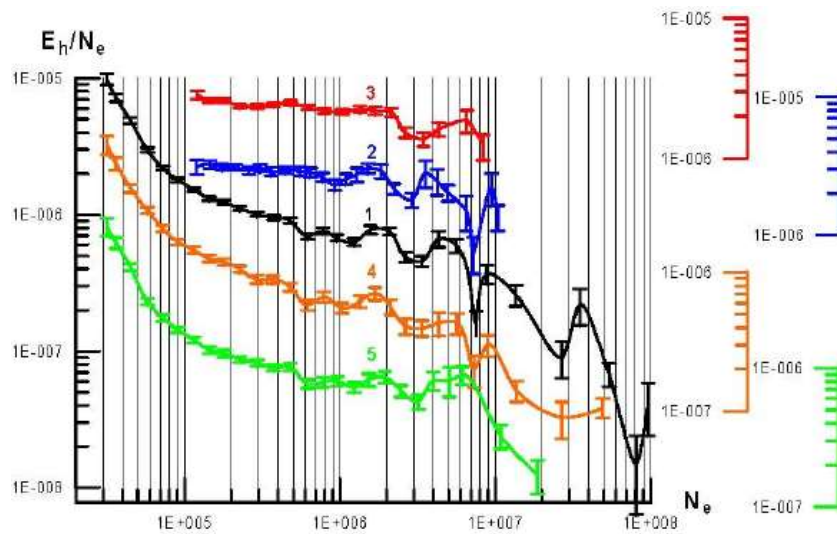


Figure 1. Specific energies $E_h(N_e)/N_e$ of the EAS hadron component for different configurations of apparatus and selection conditions. Details are given in text and in [6]. Left vertical scale (arbitrary units) is given for Curve 1. Other curves are slightly shifted up or down to separate them from one another and to clarify picture. Corresponding parts of vertical scales are shown at right edge.

Curve 1 – the hadron calorimeter, 16 layers, without target, the range of registration zenith angles 0 – 30°, the material was not subjected to preliminary selection – 37000 events;

Curves 4 and 5 – the same material divided into two parts according to the range of registration zenith angles 0 – 20° (19000 events) and 20 – 30° (18000 events); and

Curves 2 and 3 – the calorimeter without target (8000 events) and with target (6000 events). The material was subjected to preliminary selection – the definite densities of particles were selected in separate groups of detectors.

The error bars allow for statistical errors. The errors of N_e estimation are of 10% order.

On the all curves in the region of $N_e > 2 \cdot 10^5$ one can distinctly see series of dips. The qualitative explanation of dip formation mechanism is given in [6]. In the same work the mutual attachment of the disintegrated nuclei kind to the dips on the spectra is given. Note that some kinds of the nuclei contribute to one and the same dip on the spectrum.

These irregularities most clearly are revealed in the region $N_e > 2 \cdot 10^6$, where one can easily trace the identical localization of these phenomena on all quoted curves, independently of the used experimental data, trigger conditions and selection criteria. Localization of these dips does not depend on event registration angle (Curves 4 and 5). Here it is important to note that EAS were registered in the vicinity of the showers development maximum ($0.7 < S < 1.3$). So the change of the registration angle would not lead to the noticeable shift along the N_e axis. As a matter of fact here we are dealing with the results obtained in several independent experiments.

It is interesting to consider the data [7], which are, in some sense, more detailed than that quoted in the figure above. The graph from this work is shown in **Figure 2**.

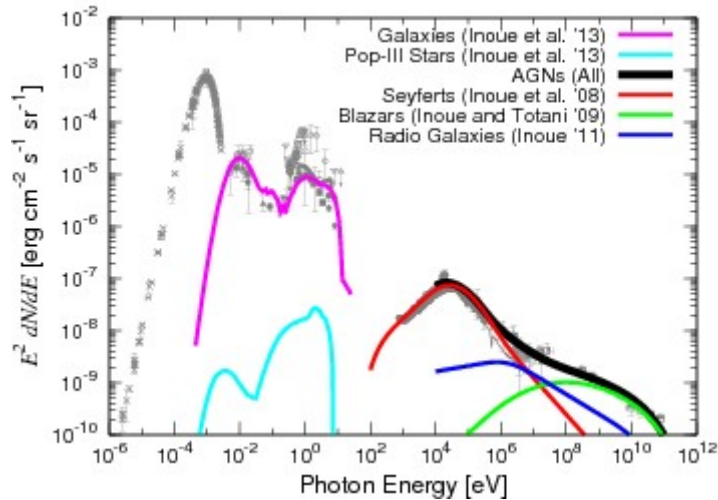


Figure 2. Cosmic radiation from different sources.

To the problems considered in our article the left half of this graph has the immediate relation. The right fronts of the shown curves are located again in the energy region of the order of 37 eV. As in **Figure 3**, these curves are not continued in the region higher than 37 eV. We again pay attention to this important fact. Two of the curves have also strict left fronts and plateau with the local dips and ascends. These curves are so close to each other in many parameters (except for intensity), that the conclusion on their common physical nature is practically unambiguous.

The distinct indication of the special role of 37 eV energy one can see on **Figure 3** [8]. There is no smooth transition to the energies higher than 37 eV. The mechanism which contributes to the energies less than 37 eV does not exist higher than 37 eV. In the vicinity of 37 eV the spectrum shows the kink, here is the singular point. Note that on this graph the whole hump to the left of 37 eV lasts down to $\sim 10^{-6}$ eV.

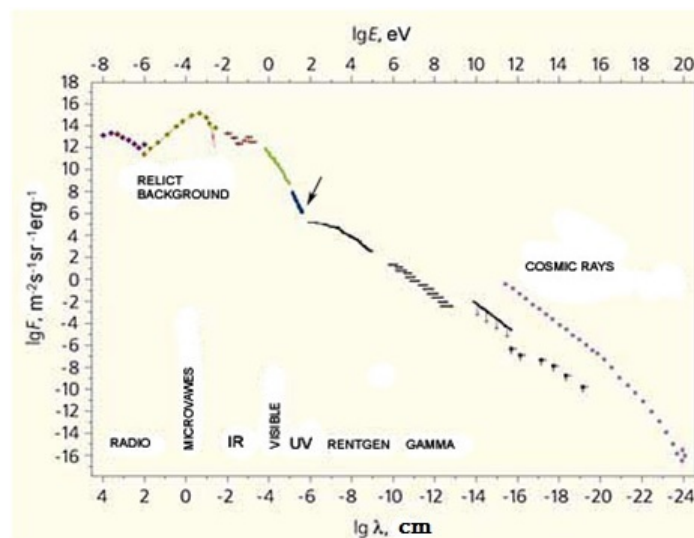


Figure 3. Primary gamma quanta unified spectrum. Arrow corresponds to energy 37 eV.

The absence of such background particle creation in accelerator experiments may mean, that it is an object of a different nature – for example the topological defect of the space.

2. Discussion

2.1. Work hypothesis

Below the possibility of such explanation of the observed peculiarities, based on the hypothesis about the discreteness of the space and existence in it of topological defects distributed with sufficient density is discussed.

The possible discreteness of the space structure and the essential role of the defects of this structure are discussed for enough long time. Among the most important recent works in this field let us mention the works of S. Hossenfelder, in particular [9 – 11], where many important results in this field are cited as well.

Our main work hypothesis here is as follows. The space consists of the cubic cells with the Plank size ribs, i.e. of the order of $1.6 \cdot 10^{-33}$ cm – it is the basic state of the space cell. The cells compose the structure related to the cubic symmetry. Each cell has the 6 closest neighbors.

The cubic shape of the cells provides their really dense packing and, at the same time, the high degree of isotropy and locally Euclidean geometry. Of course the cells allow some deformations (bends, twists, compressions, etc.) providing the possibility of space curving. Due to extremely small dimensions the space cells are the quantum objects and correspondingly undergo the quantum tremble and fluctuations – further the corresponding considerations will be quoted.

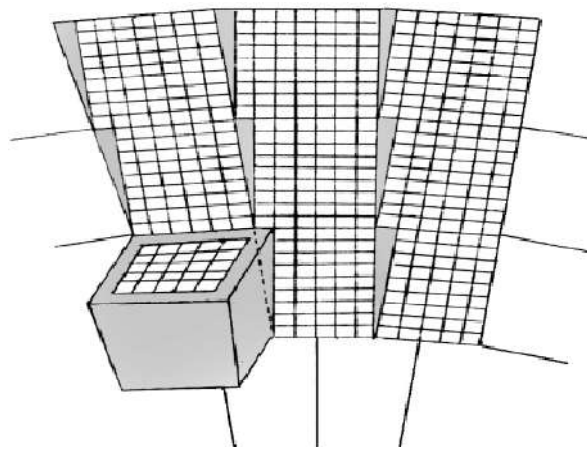


Figure 4 .Schematic sketch of space structure and topological defects – separate area of large circle. Spatial cells are shown as white squares

The contradictions emerge at consideration of space generation and expansion process, at all stages of the universe development – from the “big bang” and including the present time. The point is that the space creation and expansion must obviously obey to the spherical symmetry – in any case at very early stages, until the role of gravitation from the created matter is too small to cause the essential curvature of space. This means that the construction of cubical inner symmetry must create the system which outwardly is developing as a spherical system. At expanding of the sphere each part of its surface is expanding in all directions along the surface. This expansion must lead to creation of the new spatial cells. At the same time the pressure existing inside the system (see further about this) tries to retain their densest packing. As a

result, the division of each arbitrary large circle of the developing sphere (so the picture of what is happening gets more obvious) into the sectors necessarily takes place. Really the division of the space into pyramids with their tops located in the centre of the system takes place. Besides, the sector of the densest package of the spatial cells is separated from the nearby laying analogous sector by the “vacant” gap, which compensates the difference of the orientation angles of these sectors. Exactly these gaps in the environment of spatial cells are forming the topological defects which will be considered further. In the scheme in **Figure 4** the part of large circle of such expanding sphere lying in the plane of the arbitrary sectors radial edge is shown.

The numerical evaluations of the shapes and dimensions of these defects will be given further. In our model the angles between the sectors and, evidently, the width of quantum state of the construction parts depend on the dimensions of the cells. The shape of the cells inside the vacant gaps is already not the cubical. This may require the assumption of the possible existence of a rather broad range of cell deformations. This (and it is very important) leads to the anisotropy of space in the region of defects which defines the possibility of cosmic radiation scattering on the defects.

As we have noticed from the very beginning, the considered construction must have the spherical symmetry, in any case at the first stages of development. Of course the forces of gravitation later inevitably lead to the curving of the space. But locally the space remains to be flat and retains its inner structure, as in **Figure 4**.

At all stages of expansion this structure provides the possibility to “build in” (to insert) a new cell into the vacant gap. In reality, due to quantum “tremble” of the dimensions and shape of the inserted cells (until they become the members of sector structure) they can be born in these vacant gaps in different quantities in order to be then squeezed off by the new born cells and built in the structure of sector.

The “vacant gaps” – the topological defects in the schema in **Figure 4** are darkened and have a triangular shape in the transverse cross section. In reality they are prisms with triangular bases directed along the radiuses. Using the terminology of the work [9] these defects may be regarded as so called “local” defects. Their properties, in particular, the influence on the isotropy of space and on Lorentz invariance of physical processes are analyzed in details in [9] and in the works cited there. We will touch these questions below.

The transverse dimension of the separate “standard” space cell is larger than the maximal transverse section of the vacant gap. The last words in respect to the vacant gap must be understood in the sense that one can’t place there the standard cell until the gap becomes broad enough in the process of general expansion. After this, the gap becomes blocked by the standard cell, behind which a new radial row of the cells starts to grow. So, at each new stage of development the totality of the space cells of each sector becomes broader by one radial row.

It is obvious that the construction shown in **Figure 4** must have approximately the equal size both in wide and in depth. As an example this is shown in the left bottom sector in **Figure 4**. So, the directions in “wide” and in “depth” can’t be mutually normal. However, the number of sectors in any cross section is so large ($\sim 10^{27}$ – the evaluation will be given below) that the difference from the mutual normality will be of the order of 10^{-27} , so by consideration of the construction by way of several neighboring sectors one can neglect this value.

So, the defects as a whole form the system of “boxes”, but they have neither the “lids” nor the “bottoms”. The radial dimensions and the shape of vacant gaps are approximately the same everywhere, while their orientation is always along the radius of the corresponding large

circle. So the defect radial dimensions are of the same order at all stages of expansion. Exactly this dimension defines the characteristic resonance frequency (dominant mode) of defect oscillations – about 37 eV.

The defect dimensions normal to radii increase with the stages of expansion. These dimensions, of course, define also the corresponding modes of oscillations – practically continuous spectrum of low energies down to the energies of relic background and less, of the order of 10^{-6} - 10^{-7} eV (evaluations see below).

The spatial cells are accumulated with one edge oriented towards the system center. Here it is very important to underline, that the oscillations of defects are excited due to the interaction with the environment particles – the different kinds of cosmic radiation and heat radiation. So, these oscillations of defects do not contribute additionally to the average density of universe energy. (Unless with the exception of the contribution of some local tension of space construction near the defects). These oscillations are again irradiated back in space as gamma quanta of the corresponding energy.

These topological defects really play the very important role in the process of space expansion – they are the natural regions of the new cells generation inside the already formed volume of space, as soon as in the process of system expansion such possibility and necessity emerge.

2.2. Mechanism of construction formation

After the hypothetical scheme given above let us try to outline the possible mechanism of the formation of such structure of space. The main question is – may the phenomenon like Bose condensation be a part of big bang and universe expansion? Really, the Planck space cells doubtless are the quantum objects. In this case the spin 0 obviously has to be ascribed to them; otherwise it may lead to very undesirable properties of the space. Thus it follows that they must obey to Bose statistics. But for this, the existence of the physical space with its properties and symmetry is necessary. In the giant fields of big bang with the necessity the birth of the particles of any kind out of the vacuum is taking place, including the space cells. Behind the temperature decrease at some moment the conditions emerge for creation of the areas (domains) of full-bodied space, possessing all physical laws including the symmetry. In other words the phase transition takes place, analogous to crystallization process. Here it gets possible the birth of the integer spin particles out of the vacuum in the form of Bose condensate [12 – 15]. In particular the further birth of the spatial cells may take place in the similar way. In the course of this process there arises the possibility to minimize the inner energy of the main construction caused by the chaotic location of the gaps (i.e. the defects) between the space cells. The process of gradual minimization of the inner energy leads to the construction shown in **Figure 4**. Really, the substance born in the process of big bang creates the gravitational field of the central symmetry. The optimal way to minimize the inner energy of space construction is to divide the space into sectors (see schema in **Figure 4**). Each sector will have its own orientation of the space cells.

Note that the cells in each sector, i.e. of the same orientation regarding the system center, are in the same quantum state. All other quantum numbers (if the cells possess them) are taken to be the same. In each separate sector the Bose statistics provides the densest package of the cells. Just the Bose statistics creates in the system the negative pressure and thus a returning

force in case of the mutual shift of the cells. In other words in this model the physical space is a Bose condensate of Plank cells. Just this fact provides the behavior of each wall of defect (of “box”) as a single whole at the interaction with the different kinds of radiations of environment.

The cells of the given orientation with regard to the center of the system can be created simultaneously or in different times in many places of the developing universe. However, the regular sequence of cells orientation, like in **Figure 4**, is evidently the most advantageous one from the energetic point of view. In such construction the topological defects obviously will be less in total volume and will have more regular, smooth shape, i.e. with increasing number of development stages (of time) only the situation close to that shown in **Figure 4** will be fulfilled and survived. It will be predominant starting from some period of Universe development.

The previous, old stages may have a chaotic structure. Besides, the process of Bose condensation inevitably acquires the multichannel character providing each sector with the cells of needed orientation. This may take place at very high fields and scales of big bang. The processes of big bang provide the cells of all these orientations and in amounts able to stimulate the further development of Bose condensates in all sectors and at all stages of structure development. Just this process we have denoted above as the multichannel Bose condensation.

The radial symmetry is defined by the gravitational or some other calibration field, the argument of which is the orientation of the cells. As a result the space gets divided into sectors each of which has its own cell orientation.

Evidently, the number of sectors is defined by scattering of cell orientation angles, i.e. by the “width of cell state” $\Delta\theta$, i.e. by uncertainty relation $\Delta\theta \Delta M \sim \hbar$. The width of state changes depending on the temperature inside the system. With the decrease of the temperature the spread of orientation angles of the parts of construction decreases, until it reaches the level defined now mainly by the construction of the defect itself. The further decrease of the temperature does not change the width of state anymore. The situation is the same in case of the sectors. At the early stages the sectors do not exist at all or exist as the domains scattered chaotically. Later the sectors emerge and increase in number in accordance with the decrease of the temperature inside the system, until the width of state reaches the level defined by the inner quantum state of the construction. At this stage the width of state, i.e. the level of cell orientation spread gets smaller than the angle between the sectors. This takes place at temperatures of the order of $6 \cdot 10^6$ degrees, corresponding to the energy of 37 eV. Evidently from this temperature the “quiet” stage of universe development is starting. This temperature is exactly that one, which provides the stability of described construction, with the given relative dimensions of each separate cell and geometry of the whole construction.

Let us quote some numerical evaluations.

As it was noticed above the defect radial sides (see **Figure 4**) have practically the same length at all stages of expansion. Its spread obviously depends on the quantum tremble of the space cells inside the defects. If one assumes that the characteristic frequency of defect oscillations (the main mode) 37 eV corresponds to this dimension, it is easy to see (starting from $\Delta p \Delta x \sim \hbar$) that it must be of the order of $5.4 \cdot 10^{-7}$ cm. It is clearly seen in **Figure 4** that each wall of defects under consideration has the shape of a triangle prism. The maximum thickness of this wall is of the order of $1.6 \cdot 10^{-33}$ cm (Plank length). The rows parallel to the radii contain about $5.4 \cdot 10^{-7} / 1.6 \cdot 10^{-33} = 3.375 \cdot 10^{26}$ Plank lengths. These figures define as well the value of the angle between the sectors of the large circle: $1 / 3.375 \cdot 10^{26} \sim 10^{-27}$ rad. The radius of the universe $R = 1.3 \cdot 10^{28}$ cm (for the universe age $1.4 \cdot 10^{10}$ years). The number of rows (micro stages of

development $5.4 \cdot 10^{-7}$ cm each) will be $1.3 \cdot 10^{28} / 5.4 \cdot 10^{-7} = 2.4 \cdot 10^{34}$. Each stage adds 1 cell perpendicular to the radius in each sector. So, exactly this number of Plank lengths at the recent stage contains the side of the defect normal to radius. Correspondingly, the recent lengths of the sides normal to the radii are $2.4 \cdot 10^{34} \times 1.6 \cdot 10^{-33} \approx 40$ cm. Naturally we shall obtain the same, starting from R and the angle at the vertex of defect, i.e. the angle between the sectors: $3 \cdot 10^{-27} \times 1.3 \cdot 10^{28} \approx 40$ cm. The corresponding resonance energy is $4.99 \cdot 10^{-7}$ eV.

Of course one can object here that formation of the structure by stages was started not from the moment of big bang, but much later, when the temperature of the environment decreased enough. But even if one admits that it started after $5 \cdot 10^6$ years from big bang, the correction will be not more than 0.001, that is not discoverable for today.

So 40 cm is in fact the order of defect dimension along the normal to radius for the recent stage of expansion. One can say conventionally that the flat square of the side 40 cm on the recent surface of the sphere with its center at the joint of four adjacent “boxes” contains normally to radius one defect in average. Each centimeter of the length of each of 4 walls of defect “box” is equivalent by volume of $0.5 \times 5.12 \cdot 10^{-66} \times 5.4 \cdot 10^{-7}$ cm³ (0.5 reflects the median thickness of the defect wall, 5.12 is 1.6^3 , $5.4 \cdot 10^{-7}$ is the “height” of the “box”). So taking into account that the length of the walls of the defect inside the square under consideration 40×40 cm² and the depth of consideration 1 cm, we obtain for the recent stage of Universe development that each defect occupies the volume $0.625 \cdot 10^{33} \times 40$ Plank units ($0.625 \cdot 10^{33}$ is the number of Plank lengths in 1 cm). Dividing by the volume of parallelepiped $40 \times 40 \times 1$ cm³ we obtain $0.625 \cdot 10^{-33} \times 40 / 1600 \cdot 10^{99} \approx 1.56 \cdot 10^{-69}$, i.e. of the order of 10^{-69} per 1 cm³, or of the order of $1 \cdot 10^{-17}$ per fm³. It is much less than the experimentally acceptable upper limit < 1 fm⁻⁴ of spatial volume to keep the Lorentz invariance of the physical laws quoted in [9]. Here one must as well take into account that the “defect” cells are not spread around the volume, but compose the compact structure of the defect wall.

The number of defects per 1 section of each regular spherical layer by the large circle plane (i.e. within the limits of each micro stage of expansion by $5.4 \cdot 10^{-7}$ cm) must be one and the same everywhere to compensate the same angle 2π , differing the cubical symmetry from the spherical one. Note that the number of defects per one unit of space may serve as a measure of the development phase of the given region of universe.

Let us make some additional notes. 37 eV is the basic, most energetic self-oscillation mode of the defect. These oscillations can be excited only by interaction with some outer cosmic radiation as we have mentioned above. This mode is fully defined by the minimal dimensions (the radial length) of defects construction. However, in fact the defects are all the walls of the “boxeous” structure. The walls which are normal to radii have essentially larger dimensions, especially at the “recent” stage. These dimensions compose the practically continuous spectrum resulting in the correspondingly continuous spectrum of energies less than 37 eV down to $\leq 10^{-7}$ eV. Actually each of these boxes is a resonator. So the space as a whole is a giant system of resonators.

If the Plank length was not changed in course of Universe development then all basic resonance frequencies remain unchanged. The continuous spectrum of dimensions provides the resonance at broad range of frequency. That, if not being irradiated back – gets gradually distributed among the whole system of resonators. However, if the re-radiation of 37 eV gamma quanta (the basic frequency) took place, they of course were subjected to cooling in the process of Universe expansion, like the relic radiation. So most likely there should exist the spectra of

photons occupying the gap $10^{-7} - 37$ eV, i.e. exactly the range provided by the whole entity of the topological defects. As we noticed above, there is no contribution of this process to the right side of 37 eV, here the contribution stops. The distinct notation of this one can see in **Figure 4** [8]. The mechanism which contributed to the energies less than 37 eV does not exist higher than 37 eV. In the vicinity of 37 eV the spectrum shows the kink, here is the singular point. Note that on this graph the whole hump to the left of 37 eV lasts down to $\sim 10^{-7}$ eV, i.e. it really occupies just that range which is provided by the whole totality of the topological defects according to the evaluations made above. Here, the overlap of the radiation from defects and the relic radiation takes place.

Let us return to the data [7]. The graph from this work was shown in **Figure 2**. As we noticed above the left half of this graph has the direct relation with the questions considered in our article. The right fronts of the curves shown are located again in the energy region of the order of 37 eV. These curves again are not continued in the region higher than 37 eV. Everything is going to show that we are dealing again with the radiation from the same topological defects.

Let us discuss it in more details. To the right fronts and right parts of the spectra contribute mainly the elements of the construction located along the radii, while to the left fronts and into the left abatement down to 10^{-7} eV contribute the structures located normally to the radii. The construction completely corresponds to the characteristic maximum frequency (i.e. to the energy 37 eV) and provides the stability at the temperatures $\sim 6 \cdot 10^6$ K. The left front of the third curve goes down to the energies of the order of 10^{-6} eV, that corresponds to the quantitative evaluations quoted above. Thus this curve represents the radiation of the basic structure of the topological defects.

Some difficulties are caused by existence of plateau on the spectra, more exactly, not the plateau itself, but the existence of the second and even the third peak in the very left part of the plateau. Most probably these are the resonance frequencies not of only one wall but of collective oscillations jointly of two and even of three walls of defect (for the very left curve). It is clear that the radial, i.e. most energetic modes of oscillations are meant. The numerical evaluations of the defect oscillation spectra must be done on the basis of construction (plates, boxes) oscillation theory. Though probably there is a lack in input data. May be it will be worthy to carry out the computer model experiment with the different input data, i.e. to solve the reversed task.

However, here one has to note another very important moment. Of course inside the very hot objects the described construction is subjected to very intensive irradiation. However, the gamma quanta scattered or re-radiated from the structure inside of such objects are undergoing the many times scatter or re-radiation from the matter inside the hot object and lose practically completely their energy. So, the "original" quanta are radiated into outer space really only from the border regions of such objects. So, their intensity is low and the region of the very small energies on these curves may not be seen due to very small experimental statistics.

3. Conclusions

In principle such topological defects could be discovered by means of the special accelerator experiment at very low energies and maximally precise measurements. In such low

energetic reactions the part of the energy may be spent on the excitation of these objects and the “missing” energy may emerge. The presence of “missing” energy (if it will be) will point to the existence of resonance phenomena at the corresponding frequencies.

In the course of such experiment it could be possible to evaluate the maximum size (i.e. the minimal frequency of self oscillations) of defect parts located normally to the radii of large circles at the present stage of expansion. This will make it possible to evaluate the number of sectors in the large circle and hence to obtain the experimental evaluation of the Planck’s length, i.e. of one of the fundamental world constants. The difficulty of such experiment is the necessity to provide the required precision of the measurements with the account of kinematics of the observed interactions.

To conclude, let us note that in the frames of the model described the essential peculiarities of the primary cosmic radiation of nuclei and gamma quanta spectra find the unified explanation.

Acknowledgements

The authors express their sincere gratitude to O. V. Kancheli, to G. I. Japaridze and to A. A. Khelashvili for good-wishing critical remarks and valuable discussions. We are sincerely thankful to I.R.Lomidze for discussion and valuable advises.

References

1. T. T. Barnaveli, I. V. Khaldeeva, Z. T. Shergelashvili, N. A. Eristavi. *Phys. Lett. B*, 1995, 346, 178.
2. T. T. Barnaveli, T. T. Barnaveli Jr, A. P. Chubenko, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva, N. M. Nesterova, Yu. G. Verbetsky. *Phys. Lett. B*, 1996, 369, 372.
3. T. T. Barnaveli, T. T. Barnaveli Jr, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva, Yu. G. Verbetsky. *Phys. Lett. B*, 1996, 381, 307.
4. T. T. Barnaveli, T. T. Barnaveli Jr, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva, Yu. G. Verbetsky. In: *Very high Energy Phenomena in the Universe, 1997, Les Arcs, Rencontres de Moriond*.
5. T. T. Barnaveli, T. T. Barnaveli Jr, A. P. Chubenko, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva, N. M. Nesterova, Yu. G. Verbetsky. *ArXiv*, 2002, astro-ph.0208275.
6. T. T. Barnaveli, T. T. Barnaveli Jr, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva. *ArXiv*, 2003, astro-ph.0310524.v1.
7. Y. Inoue. *ArXiv*, 2014, astro-ph.HE.1412.3886v1.
8. B. A. Khrenov, M. I. Panasiuk. *Priroda*, 2006, 2, 17.
9. S. Hossenfelder. *ArXiv*, 2014, hep-ph.1401.0276.v1.
10. S. Hossenfelder. *ArXiv*, 2014, hep-ph.1309.0311.v2.
11. S. Hossenfelder. *ArXiv*, 2014, hep-ph.1309.0314.v2.
12. A. B. Migdal. *J. Exp. & Theo. Phys.*, 1971, 61, 2209.
13. A. B. Migdal. *Uspekhi – Phys.*, 1977, 103, 369.
14. Ya. B. Zeldovich, V. S. Popov. *Uspekhi – Phys.*, 1971, 105, 6.
15. T. T. Barnaveli, N. A. Eristavi, I. V. Khaldeeva. *Arxiv*, 2016, astro-ph.HE.1604.04152.

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДАХ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

М. В. Галусташвили, Д. Г. Дриаев

Институт физики им. Э. Андроникашвили
Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили
Тбилиси, Грузия
dria.dm@mail.ru

Принята 27 июня 2019 года

Аннотация

Описаны оригинальные экспериментальные методы исследования механических свойств и дислокационной структуры твердых тел, разработанные в отделе физики конденсированных сред Института физики им. Э. Андроникашвили.

1. Способ возбуждения механических колебаний ионного кристалла путем воздействия на заряженные дислокации

Наличие заряда на дислокациях в ионных кристаллах обуславливает ряд специфических явлений, которые предоставляют дополнительные возможности для исследования дислокаций, их влияния на электрические и механические свойства. Движение заряженных дислокаций при упругой или пластической деформации ионных кристаллов вызывает их поляризацию.

К этим явлениям относится и обнаруженный нами эффект колебаний ионного кристалла под действием переменного электрического поля [1]. Рассмотрим это явление на примере кристалла LiF. Схема эксперимента представлена на **Рисунке 1**.

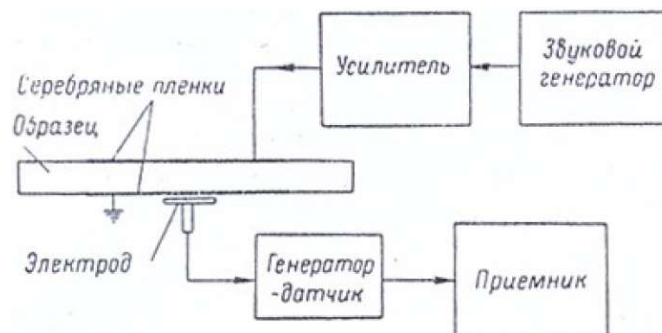


Рисунок 1. Блок-схема метода возбуждения и регистрации колебаний ионного кристалла.

Кристаллы LiF размером $100 \times 10 \times 5$ мм были выколоты из монокристаллического блока по плоскостям спайности $\{100\}$. На две противоположные грани, испарением в вакууме, наносились серебряные пленки, одна из которых заземлялась, а ко второй

подводилось переменное напряжение. Кристалл зажимается четырьмя иглами в узловых точках (находятся в середине боковой грани на расстоянии $0.224 l$ от его концов, где l – длина образца) и представляет собой одноволновый вибратор на изгибных колебаниях с собственной частотой

$$\nu_0 \approx \frac{1.02d}{l^2} \sqrt{\frac{M}{\rho}},$$

где d – толщина, l – длина, M – модуль Юнга, а ρ – плотность образца.

Регистрация колебаний осуществляется емкостным датчиком методом частотной модуляции. Одной обкладкой конденсатора служит заземленная грань кристалла, а второй – плоский электрод (диаметром 10 мм), расположенный у середины заземленной грани на расстоянии ~ 0.1 мм от нее. Эта емкость включена в колебательный контур ультракоротковолнового генератора-датчика, работающего на частоте ≈ 50 МГц. При вибрации образца происходит частотная модуляция сигнала генератора-датчика; после демодуляции, на выходе приемника получается сигнал с частотой, равной частоте колебаний образца и напряжением, пропорциональным амплитуде его колебаний. Используемая схема обеспечивала чувствительность около 10 нм (при необходимости ее можно довести до 1 нм).

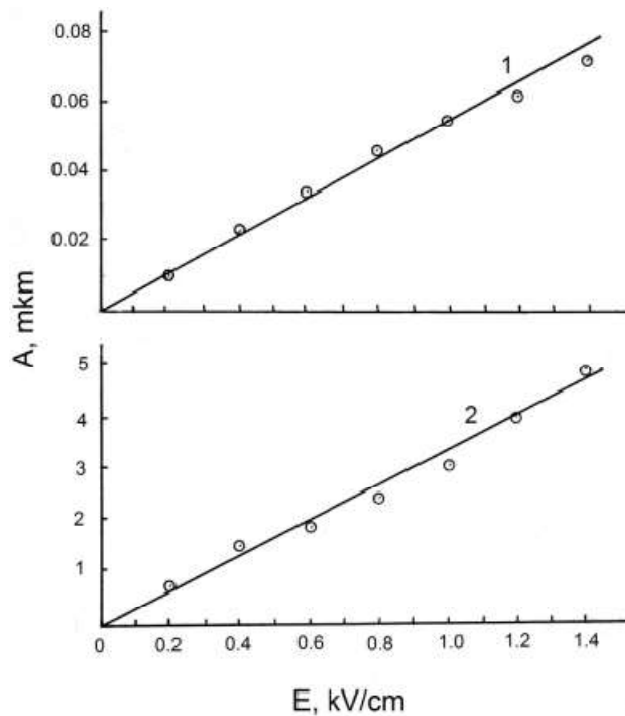


Рисунок 2. Зависимость амплитуды колебаний кристалла LiF от напряженности электрического поля. 1 – отожженный образец и 2 – образец после деформации изгибом (0.2 %).

Переменное напряжение, создающее в кристалле электрическое поле, подводилось к проводящим пленкам от высоковольтного усилителя, на входе которого был включен звуковой генератор. При совпадении частоты поля с собственной частотой образца (≈ 3 кГц), кристалл приходит в колебательное движение.

Амплитуда колебаний исходных кристаллов в полях до 1 кВ/см линейно зависит от напряженности поля и не превышает 50 нм (Рисунок 2, Кривая 1). После пластической деформации изгибом (при которой образуются краевые дислокации одного

механического знака), величина эффекта резко возрастает: увеличение амплитуды колебаний (в зависимости от степени деформации) может достигать двух порядков. (Рисунок 2, Кривая 2).

Экспериментальные и теоретические исследования [2] позволили однозначно установить, что эффект колебаний кристаллов LiF в электрическом поле не может быть объяснен явлениями обратного пьезоэффекта или электрострикции, а имеет дислокационную природу: под действием переменного электрического поля заряженные дислокационные сегменты выгибаются, создавая микроскопическую деформацию; это приводит к возникновению механического напряжения, возбуждающего колебания кристалла.

Необходимо отметить уникальную особенность данного явления. В существующих методах деформирования движение дислокаций вызывается внешним механическим напряжением, т.е. движение дислокаций является вторичным по отношению к механическому напряжению. А в данном явлении движение дислокаций является первичным – оно вызывает механическое напряжение, возбуждающее колебания кристалла.

2. Способ деформирования кристалла сдвигом по одной системе плоскостей скольжения

В большинстве экспериментов по изучению пластической деформации (когда регистрируются кривые напряжение–деформация) нагружение кристалла неизбежно приводит к множественному скольжению, т.е. к одновременному скольжению по нескольким системам кристаллографических плоскостей, что может существенно влиять на измеряемые в эксперименте параметры. Эти трудности в значительной степени снимаются если деформирование кристаллов производить путем «чистого сдвига», т.е. одиночным скольжением, когда деформация протекает только в одной системе кристаллографических плоскостей.

Известный метод «чистого сдвига» Иоффе и Эренфеста (описанный в [3]) заключается в том, что кристалл жестко зажимается в захваты, которые перемещаются друг относительно друга в направлении скольжения. Однако здесь влияние захватов очень велико: в случае коротких кристаллов имеет место множественное скольжение, а при достаточно длинных образцах (когда влиянием захватов можно пренебречь) кристалл обычно изгибается. Поэтому указанный метод, вряд ли можно полностью отнести к испытаниям на чистый сдвиг.

Другой способ деформирования кристаллов одиночным скольжением был разработан и успешно использован Б. И. Смирновым [3]. Заключается он в упрочнении всего образца (путем облучения гамма- или рентгеновскими лучами), за исключением некоторой области, ориентированной в соответствии с заданной системой скольжения. Способ этот, при всей его привлекательности, требует довольно значительных усилий для подготовки образцов к эксперименту.

В предлагаемом простом способе деформирования путем чистого сдвига кристалл не зажимается в захваты, что исключает неконтролируемое воздействие на деформируемую зону и соседние с ней слои кристалла.

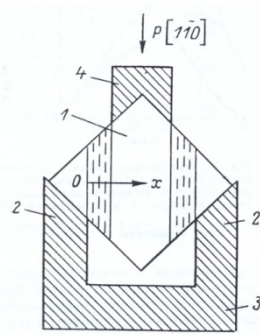


Рисунок 3. К простому способу деформирования путем чистого сдвига.

На **Рисунке 3** приведена схема этого способа [4] на примере кристаллов LiF, в которых скольжение происходит по $\{110\} \langle 110 \rangle$.

Кристалл 1 строго квадратного сечения (размером $\approx 10 \times 10 \times 2$ мм), выколотый по плоскостям спайности $\{100\}$, свободно лежит нижними смежными гранями на двух стойках 2 П-образной опоры 3. Пуансон 4 воздействует на верхние смежные грани кристалла. Углы, которые образуют прилегающие к образцу поверхности стоек и поверхности пуансона, равны углу между гранями монокристалла (в данном случае 90°). Ширина l пуансона меньше расстояния L между стойками. При действии на пуансон сжимающего усилия в направлении $[001]$ возникают касательные напряжения и часть кристалла, прилегающая к пуансону, сдвигается относительно части, прилегающей к стойкам – происходит чистый сдвиг по плоскостям скольжения (011) . При этом деформация сосредоточена в двух узких зонах, ширина которых определяется величиной зазора $(L-l)/2 \approx 1$ мм.

По ширине деформируемой зоны сдвиговое напряжение распределено неоднородно и определяется выражением

$$\tau(x) = \frac{\tau(0)}{1 + \frac{x}{a}},$$

где $\tau(0)$ – сдвиговое напряжение в сечении $x = 0$, a – полувысота деформируемой зоны в этом же сечении.

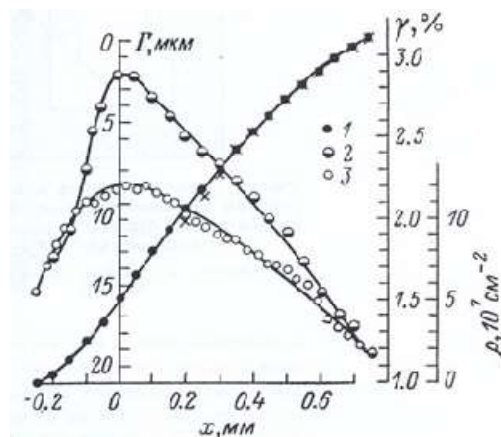


Рисунок 4. Зависимости: 1 – локальной сдвиговой деформации (γ), 2 – сдвига (Γ) и 3 – плотности дислокаций (ρ) от координаты x .

Соответственно неоднородно распределена по ширине зоны сдвиговой деформация. Для определения ее величины на грань (001) кристалла вдоль оси x наносится тонкая линия (например, легкая царапина), перпендикулярная активной системе скольжения

(011). Обусловленное деформацией смещение царапины измеряется в микроскопе и тем самым определяется зависимость сдвига $\Gamma(x)$ по плоскости (011) от координаты x . Распределение по координате локальной сдвиговой деформации $\gamma(x)$ получается графическим дифференцированием зависимости $\Gamma(x)$. Кривые $\Gamma(x)$ и $\gamma(x)$ представлены на **Рисунке 4**.

Предложенный метод дает возможность установить связь между некоторыми параметрами, характеризующими механические свойства кристалла и его дефектную структуру. В частности, измерив (по ямкам травления) зависимость плотности дислокаций ρ от координаты x (Кривая 3 на **Рисунке 4**) и, исключив x из $\rho(x)$ и $\gamma(x)$, можно получить зависимость плотности дислокаций от величины локальной деформации. Анализ зависимости $\rho(\gamma)$ показывает, что для кристаллов LiF при сравнительно малых деформациях (в пределах 3 %) в процессе деформационного упрочнения плотность дислокаций является линейной функцией деформации: $\rho = c\gamma$, где константа $c = 6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Аналогичный результат линейной зависимости $\rho(\gamma)$ был получен в [3].

Отметим, что для установления зависимости $\rho(\gamma)$ обычно необходимо провести измерения, как минимум, на десятке образцов, тогда как предложенный метод дает возможность получить эту зависимость из результатов измерений, выполненных на одном образце при его однократном деформировании.

3. Метод генерации в монокристалле дислокаций одного механического знака

При изгибе однородной пластинки возникающие напряжения достигают максимальных значений на противоположных – сжатой и растянутой – гранях и равны нулю в нейтральной плоскости, эквидистантной по отношению к этим двум граням. При пластическом изгибе монокристалла, зарождающиеся у этих граней краевые дислокации разного механического знака создают встречные потоки. Это обстоятельство не позволяет с достаточной точностью определить плотность участвующих в процессе деформации дислокаций и часто является причиной неконтролируемых ошибок. Чтобы создать в кристалле однонаправленный поток дислокаций одного механического знака, экспериментаторы прибегали к различным ухищрениям, например, в [4] вырезали среднюю часть изогнутого кристалла, что, конечно, является неконтролируемым воздействием на образец. Мы разработали метод [5], лишенный этих недостатков, сущность которого заключается в следующем.

Пластинка-образец из исследуемого кристалла скрепляется с пластинкой-держателем, жесткость которой отлична от жесткости образца. Плоскость нулевых напряжений такой бипластинки смещена к одной из граней образца; координата x_0 этой нейтральной плоскости в рамках теории упругости дается выражением:

$$X_0 = \frac{E_1 c_1 a_1^2 + 2E_2 c_2 a_1 a_2 + E_2 c_2 a_2^2}{2(E_1 c_1 a_1 + E_2 c_2 a_2)}, \quad (1)$$

где a_1 и a_2 – толщины, c_1 и c_2 – ширины, а E_1 и E_2 – модули упругости пластинки-держателя и пластинки-образца, соответственно. Из формулы (1) видно, что положение нейтральной плоскости можно изменять: в частности, при

$$c_1 = c_2 \quad \text{и} \quad E_1 a_1^2 = E_2 a_2^2 \quad (2)$$

$x_0 = a_1$, т.е. нейтральная плоскость будет находиться на границе раздела пластинок.

Рассмотрим конкретный пример (Рисунок 5).

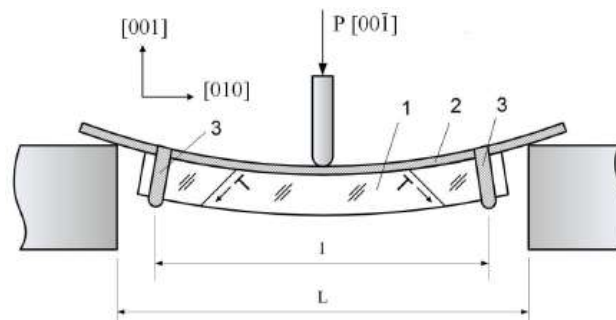


Рисунок 5. Схема изгибной деформации кристалла:
1 – образец, 2 – пластинка-держатель и 3 – крепления.

Пластинка-образец из монокристалла LiF длиной $L_2 = 25$ мм, шириной $c_2 = 2.5$ мм, толщиной $a_2 = 1.7$ мм, модулем Юнга $E_2 = 88$ ГПа жестко скреплена со стальной пластинкой-держателем длиной $L_1 = 50$ мм, шириной $c_1 = 2.5$ мм, толщиной $a_1 = 1.1$ мм, модулем Юнга $E_1 = 209$ ГПа. Свободные концы пластинки-держателя установлены на двух опорах, расстояние между которыми $L = 40$ мм. Нагрузка P , вызывающая изгиб бипластинки, приложена к пластинке-держателю. Соотношение геометрических и упругих параметров пластинки-держателя и монокристалла в приведенном примере удовлетворяет условию (2); вследствие этого нейтральная плоскость смещена на границу раздела кристалла с пластинкой-держателем. Картина, которую мы наблюдали в поляризационном микроскопе [6], наглядно иллюстрирует это смещение.

Таким образом, деформируемый монокристалл, изгибаясь, только растягивается – напряжения максимальны у внешней грани и спадают до нуля у грани, прилегающей к пластинке-держателю. В результате от растягиваемой грани создается однонаправленный поток дислокаций по плоскостям (011) и (011). В кристалле образуются дислокации одного знака в количестве, необходимом для аккомодации изгиба.

Предлагаемый способ был успешно использован нами при исследовании линейной плотности электрического заряда дислокаций в щелочно-галоидных кристаллах [6].

Отметим, что этим способом, при необходимости, пластину (или балку) из любого материала можно изогнуть таким образом, чтобы она испытывала только деформацию растяжения.

4. Метод вибрирующего сверхпроводника

В постоянных магнитных полях B , превышающих нижнее критическое поле B_{c1} , но меньших верхнего критического поля B_{c2} , сверхпроводник второго рода находится в смешанном состоянии – пронизывается вихрями Абрикосова, через каждый из которых сквозь сверхпроводник проникает квант магнитного потока $\Phi_0 = hc/2e$.

В процессе исследований движения и пиннинга вихрей Абрикосова механическими методами в Институте физики им. Э. Андроникашвили (Тбилиси, Грузия) в 1974 – 1976 гг. было обнаружено и исследовано резкое увеличение частоты и затухания сверхпроводящего язычка, вибрирующего в однородном магнитном поле [7, 8]. Поскольку резонансная частота и диссипация могут быть измерены с высокой точностью, среди

различных методик изучения сверхпроводников техника сверхпроводящего вибрирующего язычка (SVR) оказалась одной из наиболее чувствительных.

Затем этот эффект (независимо от нас) в 1984 г. обнаружили [9] в Институте прикладной физики (Гейдельберг, ФРГ).

Сущность метода заключается в следующем (Рисунок 6).

Язычок из сверхпроводника второго рода закрепляется консольно в держателе из немагнитного материала и помещается в криостате во внешнее постоянное магнитное поле B , параллельное большой грани язычка (плоскости xu). Для возбуждения колебаний к образцу вдоль оси z прикладывается слабое переменное магнитное поле $h < B_{c1}$, перпендикулярное большой грани и B .



Рисунок 6. Блок-схема метода вибрирующего сверхпроводника.

Когда частота поля h совпадает с резонансной частотой колебаний язычка, он совершает изгибные колебания как четверть волновый вибратор с частотой

$$\nu_0 \approx \frac{0.162d}{l^2} \sqrt{\frac{M}{\rho}},$$

где d – толщина, l – длина, M – модуль упругости, а ρ – плотность образца. Регистрация колебаний осуществляется методом частотной модуляции (описанным выше, в Разделе 1).

Приведем результаты, полученные на язычке из ниобия размером $15 \times 2 \times 0.07$ мм. Измерения проводились в полях $B < B_{c2}$ при разных углах между направлением поля B и осью x образца. При направлении поля, совпадающем с осью язычка, резонансная частота ν , начиная с $B > B_{c1}$ круто растет и при $B = 0.43$ Тл отношение ν^2 / ν_0^2 достигает 5.5. Если же B перпендикулярно оси образца (направлено вдоль y), изменений резонансной частоты не наблюдается.

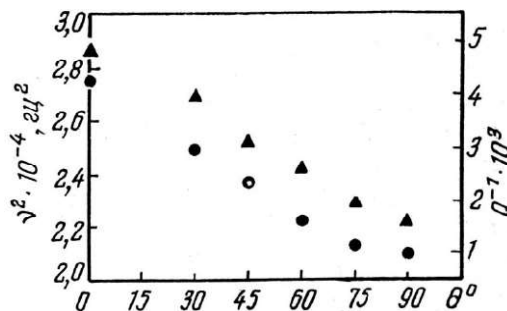


Рисунок 7. Зависимость внутреннего трения и квадрата резонансной частоты (модуля упругости) от угла между осью x образца и вектором магнитной индукции.

Рисунок 7, на котором представлены результаты измерений резонансной частоты и внутреннего трения (при $B = 0.1$ Тл), иллюстрирует зависимость эффективного модуля упругости и диссипации от ориентации вихрей относительно оси x язычка. Как видно, изменение модуля и диссипация максимальны, когда поле B направлено вдоль оси образца, т.е. когда вихри изгибаются вместе с образцом, и минимальны, когда при изгибе образца вихри остаются параллельными внешнему магнитному полю.

Качественно эти факты можно объяснить следующим образом. Поскольку изменение частоты колебаний имеет место только в смешанном состоянии, можно заключить, что это явление обусловлено наличием вихрей Абрикосова. Когда B направлено вдоль оси x , при изгибе язычка закрепленные на дефектах кристаллической решетки вихри будут увлекаться кристаллом и изгибаться вместе с ним. Благодаря линейному натяжению (которое является функцией пиннинга), возникает возвращающая сила, увеличивающая жесткость язычка на изгиб, т.е. его эффективный модуль упругости, что и наблюдается в эксперименте. Очевидно, что возрастание диссипации обусловлено этой же причиной.

Выполненные методом SVR обширные исследования [9], продемонстрировала его высокую чувствительность и точность и дали ценную информацию о полевой и температурной зависимости пиннинга вихрей в сверхпроводниках второго рода, важные результаты для понимания термоактивированного депиннинга в ВТСП и такого фундаментального вопроса, как упругая связь между вихревой и атомной решетками.

Таким образом, можно заключить, что использование метода SVR принесет несомненную пользу при решении такой важной научно-практической задачи, как исследование пиннинга вихрей Абрикосова; ведь именно пиннинг делает возможным техническое применение сверхпроводников второго рода.

5. Способ определения параметров релаксационного процесса

Внутреннее трение твердых тел, связанное с дефектами кристаллической структуры, часто проявляется в виде релаксационных пиков. Если пик на кривой температурной зависимости внутреннего трения (ВТ) является релаксационным, то для его центра справедливо соотношение Аррениуса

$$\nu = \nu_0 \exp(-H/kT), \quad (3)$$

где ν – частота измерения, ν_0 – частотный фактор, H – энергия активации, T – абсолютная температура, а k – постоянная Больцмана.

Энергия активации и частотный фактор являются важнейшими характеристиками релаксационного процесса. Знание этих параметров дает возможность выявить механизм этого процесса и идентифицировать участвующие в нем дефекты. Как видно из (3), для определения H и ν_0 необходимо провести измерения ВТ по крайней мере на двух частотах; энергия активации и частотный фактор определяются по сдвигу температурного положения максимума из соотношения

$$H = k \Delta(\ln \nu) / \Delta(\ln 1/T) \quad (4)$$

и уравнения (3).

Недостатком аппаратуры, используемой для измерений ВТ, является невозможность определения H и ν_0 в одном эксперименте. Обычно проводятся два или более последовательных эксперимента, в которых ВТ измеряется на различных

гармониках собственных колебаний образца. Этот способ требует больших затрат времени и ограничивает возможности эксперимента, в частности, не позволяет исследовать пики ВТ, отжигающиеся в процессе измерения. Широко распространён и другой способ – сравниваются результаты разных авторов, полученные на различных частотах. Определение H и ν_0 таким способом может привести к погрешностям, вызванным неидентичностью образцов и условий экспериментов.

Ниже описан разработанный нами способ [10, 11], позволяющий определять H и ν_0 в одном эксперименте путем измерения ВТ на двух частотах одновременно (**Рисунок 8**).

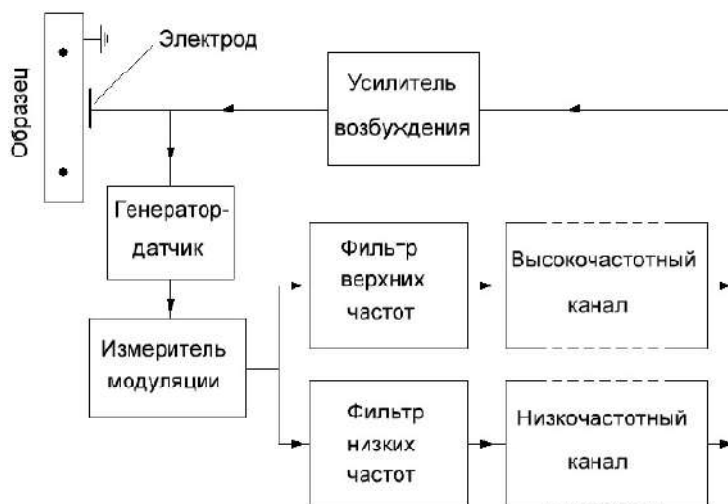


Рисунок 8. Блок-схема установки для измерения внутреннего трения и модуля упругости на двух частотах.

Образец в форме бруска, размерами $100 \times 10 \times 5$ мм, закрепляется четырьмя иглами в узлах колебаний, расположенных в точках, лежащих на боковой грани образца на расстоянии $0.225 l$ от его концов (l – длина образца). Как показывает расчет [12], эти точки практически совпадают с узлами первой ($0.224 l$) и пятой ($0.226 l$) гармоник изгибных колебаний бруска. Это обстоятельство позволяет возбуждать колебания образца на первой и пятой гармониках одновременно. Образец представляет собой вибратор на изгибных колебаниях с собственной частотой

$$\nu_0 \approx \frac{kd}{l^2} \sqrt{\frac{M}{\rho}},$$

где d – толщина, l – длина, M – модуль упругости, а ρ – плотность образца. Коэффициент k для первой гармоники равен 1.02, а для пятой 13.54, т.е. частоты этих гармоник отличаются примерно в 13.30 раз.

Регистрация колебаний осуществляется емкостным датчиком методом частотной модуляции сигнала высокочастотного генератора-датчика, описанным выше.

Возбуждение колебаний происходит путем подачи на электрод поляризованного переменного напряжения. В данном методе емкостным детектором и электростатическим возбудителем колебаний служит один и тот же электрод.

С выхода приемника демодулированный сигнал, представляющий собой суперпозицию колебаний образца на двух частотах, разделяется двумя LC -фильтрами нижних и верхних частот с порогами обрезания 5 и 20 кГц соответственно. Разделенные сигналы высокой и низкой частоты через две аналогичные цепи, состоящие из

предварительного усилителя, фазовращателя и ограничителя, поступают на оконечный усилитель, где вновь смешиваются и подаются на электрод для возбуждения колебаний. Через эти узлы замыкается цепь обратной связи, в которой поддерживаются незатухающие резонансные колебания образца на двух частотах.

На **Рисунке 9** в качестве примера показаны температурные спектры внутреннего трения кристаллов LiF, записанные данным методом.

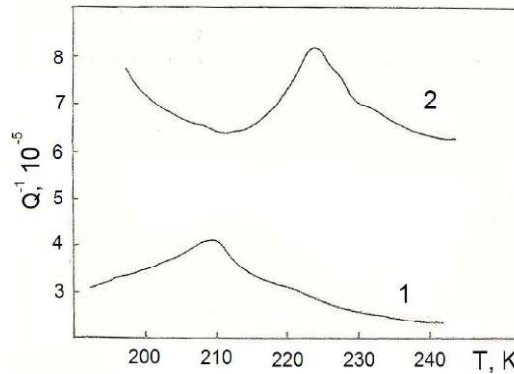


Рисунок 9. Температурные спектры внутреннего трения кристаллов LiF: 1 – 2.7 и 2 – 36.5 кГц.

Видно, что на частоте 2.7 кГц пик наблюдается при $T = 209$ К, а на частоте 36.5 кГц он смещается к $T = 224$ К.

Рассчитанные из этого смещения по (3) и (4) частотный фактор и энергия активации релаксационного процесса равны, соответственно, $9 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и 0.6 Эв.

Ссылки

1. Д. Г. Дриаев, В. А. Мелик-Шахназаров. ФТТ, 1966, 8, 3280.
2. В. И. Альшиц, Д. Г. Дриаев, В. А. Мелик-Шахназаров. В сб.: Электронные и ионные процессы в твердых телах, 1973, 6, 68.
3. Б. И. Смирнов. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов, 1981, Ленинград, Наука.
4. М. В. Галусташвили, Д. Г. Дриаев, З. К. Саралидзе. Авт. свид. СССР 1432383 А1, 1986.
5. М. В. Галусташвили, Д. Г. Дриаев, И. А. Политов, З. К. Саралидзе. ФТТ, 1988, 30, 1533.
6. M. V. Galustashvili, D. G. Driaev, I. A. Politov, Z. K. Saralidze. Phys. Status Solidi A, 1989, 114, 99.
7. Дж. Г. Чигвинадзе. ЖЭТФ, 1974, 67, 2361.
8. Д. Г. Дриаев, Дж. Г. Чигвинадзе. ФНТ, 1976, 2, 1566.
9. P. Esguinazi. J. LowTemp. Phys., 1991, 85, 139.
10. Д. Г. Дриаев, В. А. Мелик-Шахназаров. Электронные и ионные процессы в твердых телах, 1973, 5, 84.
11. Д. Дриаев. Патент Грузии Р4711, 2007.
12. К. Зинер. В сб.: Упругость и неупругость металлов, 1954, Москва, ИИЛ, 74.

NANOCHEMICAL PROCESSES UNDER
CONDITIONS OF GEOLOGICAL REPOSITORY:
1. EVOLUTION OF BENTONITE BUFFER

O. M. Lavrynenko^{1,2}, B. G. Shabalin², O. Yu. Pavlenko¹

¹I. M. Frantsevych Institute of Material Science Problems
National Academy of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine

alena.lavrynenko@gmail.com
scorpioless@gmail.com

²State Institution “Institute of Environmental Geochemistry”
National Academy of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine
b_shabalin@ukr.net

Accepted February 11, 2019

Abstract

In the review, an analysis of the bentonite buffer evolution under the geological repository conditions of a high-level waste and spent nuclear fuel was carried out. The analysis of the results of modern laboratory, field and model studies of the evolutionary changes in clay affecting the stability of the buffer and the safety of the storage has been carried out. A number of aspects of the bentonite transformation are highlighted: low-temperature changes taking into account potential cementing, colloid-chemical changes during the bentonite interaction with water, the effect of swelling pressure is shown. The analysis of the processes at the phase-interfaces cement-bentonite and iron(steel)-bentonite was carried out. The effect of mechanical shifts / displacements of the host rocks and erosion of bentonite on the mass redistribution under storage conditions was shown there.

1. Introduction

Nowadays, one of the urgent problems of the world scientific community is the safe geological repositories creation of high-level waste (HLW) and spent nuclear fuel (SNF).

Consider the geological disposal of radioactive waste in high-density granites of Finland and Sweden (Project KBS-3) [1] as the best prototype geological repository for Ukraine, the creation of which is planned to be carried out in the crystalline rocks of the Chernobyl exclusion zone or adjacent regions [2].

In general, a mine-type geological repository designed for the disposal of HLW and SNF is an underground structure consisting of mining shafts, transport paths, ventilation equipment, chambers or wells for disposal of waste. Modern ideas about the organization of GR are based on the creation of a multi-barrier disposal system, which includes a combination of engineering and natural barriers. Such a solution should help to deter or prevent the release of radionuclides

into the environment and to reduce to an acceptable level the negative radiological consequences of buried waste to the geosphere and biosphere.

An engineering barrier system (NIB) consists of a package of waste (metal / steel containers) and a clay buffer material (backfill and compacted blocks). The system of natural barriers (geosphere) includes rocks in the environment of which GR is created, as well as layers of other host rocks. The vast majority of modern projects of HS HLW and SNF as a clay buffer material provides for the use of bentonite clays or specially made mineral mixtures based on them, consisting, for example, of bentonite and sand [3]. According to a predictive estimate [3], the material of containers and cans can isolate radionuclides from entering the groundwater for a thousand years, and the bentonite buffer increases the safe operation life by almost ten times.

In many foreign programs, the organization of GR (Sweden, Finland, Switzerland and some other countries) has experimentally proved the feasibility of using Na-bentonite brand MX-80 (Wyoming, USA), which is recognized as a reference buffer material. Obviously, in the course of numerous experimental studies, the most commonly studied bentonite was mukming MX-80, both in the natural and in the Na or Ca form of montmorillonite, obtained after the exchange reaction. Ca-bentonites deponit Ca-N (Milos, Greece) and (Almeria, Spain) are accepted as alternative materials. Note that today about 20 types of bentonite, as reference buffer materials, are being studied in the framework of various national radioactive waste management programs as a suitable application in the GR [4].

In general, the bentonite buffer should meet the following requirements, which ensure its long-term functioning [5]:

1. Low water permeability, which limits the radionuclides migration in the event of the destruction of the waste package and reduces the amount of potentially aggressive groundwater that may come in contact with the container.
2. High cation-exchange ability and, as a result, significant sorption capacity in relation to individual radionuclides.
3. A high degree of swelling, plasticity and self-consolidation, which protect the package from displacement, prevent its destruction in the event of shear enclosing rocks, and also contribute to the filling of voids and cavities.
4. The fine porosity of the structure, which prevents the penetration of microorganisms and helps to prevent the migration of radionuclides in the colloidal state.
5. Moderate thermal conductivity, which ensures the removal of heat from the packaging to host rocks.
6. High density, preventing the occurrence of adverse biological and chemical conditions on the surface of the package, etc.

2. Characteristics of processes at interfaces of phases in system of engineering and natural barriers

Important factors that may adversely affect the safety of GR are the physicochemical, colloid-chemical, mechanical and nano-chemical processes that take place at the phase boundaries in the NIB. They are investigated both experimentally in laboratory and field conditions and theoretically predicted using a number of mathematical models. In this case, the key problem is the verification of models created on the basis of laboratory and field research data. At the same time, the possibility of modeling the mechanical and chemical interaction is

limited by the lack of understanding of the mechanisms of many processes taking place in the NIB. In particular, until now, consideration of chemical processes under NIB conditions was limited to cationic exchange, complexation on the surface, and (equilibrium) dissolution-deposition of microelements in bentonite. The development of new computer codes opens up the possibility of combining mechanical and chemical processes to predict the evolution of geological repository components.

Important barriers to GR, as has been shown for KBS-3 (Finland), are clay compressed buffer and clay-based material (granulated bentonite) with fillers used to fill voids and tunnels. In general, properties of these materials can have a significant impact on the operational characteristics of the repository [6]. Important parameters that are used to model the evolution of buffer materials are:

1. Low hydraulic conductivity of clays, which reduces the transport of substances that activate the corrosion of canisters and the migration of radionuclides into the geosphere.
2. Low chemical activity of pore water, which prevents the survival of microorganisms that can damage the technical condition of the cans.
3. The swelling pressure, which ensures the tightness and self-sealing of the buffer, maintains its contact with the host rocks and the canister.
4. Sufficiently high ability to deform, for the absorption of minor movements of rocks, preventing the gap of canisters.

Evaluation of these NIB indicators and predicted properties of host rocks can be used as a basis for assessing the safety of the repository, but they are usually carried out only by indirect modeling. Today, conceptual and numerical modeling is a key data processing method for storage design and evaluation of its security.

There are three stages in the evolution of a geological repository [7]:

1. Early aerobic phase (100 – 200 years, practical time for charging and operating GR).
2. The transition period from the aerobic to the anaerobic phase (up to 1000 years).
3. Long anaerobic phase (more than 10000 years).

At the same time, the repository saturation with water, which depends on the rate of filtration of groundwater, may result in both a transitional and a long anaerobic phase.

Significant changes in buffer materials are expected during the period of their water saturation in the thermal period (for heat generating waste). Nanochemical reactions will take place due to the occurrence of temperature and chemical gradients induced by heat at the interfaces between various barrier materials, such as cement–clay, clay–steel and others. In turn, the processes of ion exchange, dissolution and redeposition of minerals, swelling of bentonite, can lead to a redistribution of masses and changes in the physical properties of buffer materials, which can be predicted as a result of modeling the system.

Under the evolutionary changes model analysis of buffer materials, a number of parameters and processes are identified, in particular [6]:

1. Low-temperature changes of bentonite and potential cementation.
2. Colloid-chemical changes of clay, its interaction with water.
3. The swelling pressure effect.
4. Processes at the cement–bentonite interface.
5. Processes at the interface of iron(steel)–bentonite.
6. Influence of mechanical shifts / displacements of host rocks.
7. Bentonite erosion, its rheological properties.

2.1. Low temperature evolution and potential cementation

In the period of bentonite to-saturation, temperature and humidity gradients are expected to arise, leading to redistribution of masses, changes in the content of montmorillonite in the clay buffer and cementation of mineral grains in the buffer. Due to the very low permeability of the buffer and the material that fills the tunnels, water absorption in the NIB is rather slow. Water is transported through rocks mainly through systems of cracks that control the speed and localization of the water supplied to saturate the bentonite. Thus, the wetting and swelling of bentonite occurs unevenly at the interface with the host rocks, which may be the cause of the uneven pressure of swelling. In general, water absorption by bentonite will create negative pressure, which leads to the dehydration of adjacent rocks.

The heat released from the packaging of fuel waste in the evolution of bentonite buffer during the early thermal phase contributes to a thermally induced distribution of the source of pore water in the clay. Thus, water enters the outer part of the bentonite buffer from the interface of the host rocks, which is accompanied by swelling of bentonite in this place. In the inner part of the bentonite buffer, on the border with the packaging, the moisture content decreases, accompanied by the dehydration of bentonite and the decrease in its volume with potential shrinkage.

From the point of view of chemical processes, bentonite materials may dissolve clay minerals and precipitate new chemical compounds, which will cause a change in their mass, depending on the solubility of minerals and temperature. For example, hydrothermal experiments conducted by SKB (Sweden) with Wyoming bentonite heated to 150 – 200 °C have shown that heating and cooling can lead to precipitation of silica in various forms. Precipitation can cause a cementing effect, which has increased the strength and stiffness of the buffer material [8, 9].

Despite the potential importance of mineral transformation and cementing processes, modeling in this area usually boils down to:

- (T–H–M) thermo-hydro-mechanical modeling focused on mechanical changes caused by a temperature gradient. Chemical effects are mostly ignored [10 – 12].
- (T–H–C) thermo-hydro-chemical modeling focused on chemical changes caused by a temperature gradient. Mechanical effects are ignored [8, 13].

Currently, the number of model studies taking into account as mechanical as chemical properties of bentonite is limited [13]. Previously, these limitations were associated with insufficient computational power. However, it has recently become apparent that the main reason is the lack of understanding of the essence of mechanical-chemical processes in the GR-NIB.

In particular, most models did not take into account the key process of thermal clay dissolution [13, 14].

Most of modern models (T–H–C or T–H–M) are capable of combining mechanical and chemical processes. Some computer codes (QPAC, COMPASS, INVERSE-FADES-CORE) are now able to take into account the silica redistribution under the thermal gradient influence. However, they do not include the processes of cementing and possible changes under the microorganism's influence.

2.2. Colloid-chemical properties of clay and its interaction with water

To describe the evolution of clay under GR conditions, several models are used:

1. Osmotic model – to describe the smectite clay swelling process [15, 16].
2. Models of ion exchange and protonation / deprotonation of the clay surface – to describe the long-term changes in the composition of pore waters and interaction with groundwater [17, 18].
3. An empirical kinetic model for describing the phase transformation of montmorillonite to illite [16].
4. Montmorillonite transformation model to non-swelling berthierinas a result of the clay interaction and a corroding steel shell of a container [16].
5. Model of homogeneous porosity (single porosity model) to describe the process of clay swelling [19].
6. Multiporosity model to describe pore evolution [18].
7. Ion transport model [20].
8. Bentonite erosion model [21].

The nature of porosity in compressed bentonite affects several processes related to GR safety:

- Evolution of chemical composition of pore waters (fluids).
- Erosion of bentonite.
- Ion transport.
- Swelling of clay.

Currently, when modeling processes under GR conditions, systems with heterogeneous (Multiple porosity) and homogeneous (Single porosity) porosity are considered.

2.3. Multiple porosity models

Multi-porosity systems are considered in a number of papers [22 – 24], where the following aspects are highlighted:

- Total porosity, that refersto the total volume without localization and pore type.
- Localized interlayer water in the interpace space of the tetrahedral – octahedral – tetrahedral layers. It spreadsover several monolayers and is characterized by high structureness, as a result of which it is expected that its properties will differ from the properties of unbound water.
- External water is considered in two types:
 - Water entering the electric double layer on the surface of clay particles (double layer water).
 - Free water, that consists of thin films on the outside of the clay layer, as well as films surrounding other mineral inclusions (for example quartz) in bentonite.

From the point of view of ionic transport, the diffusion of cations will be carried out through both interlayer and free porosity, whereas diffuse chlorides and other anions will pass exclusively through free porosity [24]. This interpretation allows efficient use of the diffusion coefficient, which varies depending on the ionic strength.

2.4. Single porosity model

A conceptual model, alternative to the one described above is proposed in [19, 25]. It is based on the bentonite–pore fluid system, includes one type of porosity, where the composition of pore waters is controlled by ionic equilibriums within the interlayer pore space, and considers two main processes:

- Donnan equilibrium.
- Cation exchange.

With this approach, the system of clay–pore fluid is considered as “polyelectrolyte”, and clay particles act as ions. According to [19], consideration of only one type of porosity reduces the number of parameters of interlayer diffusion and eliminates the need for a separate description of the diffusion of anions and cations, and, therefore, simplifies the concept of ion transport in compressed bentonite. Moreover, the single pore type model makes it possible to calculate the swelling pressure under different physicochemical conditions [26, 27].

2.5. Pore fluids evolution in bentonite

The geochemical model of pore fluids evolution in bentonite carries two key points that are important to storage safety, namely:

1. The geochemical model is used to assess the effect of pore fluids on the dissolution of radionuclides and their transport in bentonite buffer in the destruction of the packaging material [28].
2. Simulation of the cationic composition of the pore fluid is used during the passage and cessation of buffer erosion in contact with the melting waters of the glacial cycle [29, 30].

Modeling of pore fluids is based on chemical equilibrium between Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} and cation exchange on the surface of montmorillonite, including the protonation-deprotonation of the mineral inclusions of calcite and gypsum [31]. In this model, the dissolution of smectite is excluded, since the process is very slow and its significance in the geochemical evolution of the system is small [18]. However, according to other researchers, such an exception is unjustified [32, 33]. Over time, the process of dissolution-re-precipitation of smectite can take place in natural systems at pH level below 9 and temperatures of 50–60 °C [34].

2.6. Swelling pressure

Smectite clays can absorb water in the interlayer space, with the most important parameters being:

- Surface clay charge density (swelling decreases with increasing charge density).
- Charge and salivation of interlayer cations (swelling is greatest for such ions as sodium).
- Electrolyte concentration or water activity (swelling decreases with increasing salinity of the contacting solution).

Usually there are two types of swelling:

- Intracrystalline swelling caused by the hydration of ion-exchange cations in dry clay.

- Osmotic swelling resulting from a gradient of ion concentration between the clay surface and pore waters.

Models proposed to describe the pressure of clay swelling were considered in [35 – 37].

These models can be classified as follows:

1. Empirical models relating the swelling pressure to the interlamellar distance between individual clay particles [38, 39]. These models are relatively easy to use, however, the simulation parameters must be calibrated experimentally, and the results are difficult to interpret physically [40].
2. Diffuse double layer models that attribute the swelling pressure to repulsive interaction due to the overlapping of the electric double layer (DES) of the clay particle associated with the charged surface, but it is difficult to apply it in highly compact clays due to structural changes in water occurring in the interlamellar space of clay particles [39].
3. The DLFO model is a variation of the previous model, based on colloid chemical representations and, in general, can not be applied to the pressure of swelling [40]. This model provides for reducing the repulsion of the surface of plates of clay minerals with increasing electrolyte concentration. At very small interparticle distances, this theory provides an attraction for all ionic forces. It has the same disadvantages as the double layer theory.
4. Thermodynamic models describe the macroscopic properties of the water-clay system [41]. This model is based on equilibrium thermodynamics and traces the relationship between the swelling pressure and the relative free energy of the system.

A promising theory is the relationship between swelling pressure and saturation density [42]. It includes two components:

- An empirical expression used for the ratio of the saturation pressure to the density of the dispersed phase and the dispersion medium, which was originally pure water.
- The asymptote of Donnan equilibrium to the calculated charge of the pressure of swelling, which, in the case of saturation of the clay with saline, can lead to a specific change in its composition.

2.7. Processes at cement–bentonite interface

During the construction of geological storage of SNF and HLW (KBS-3V or KBS-3H projects), cement and other building materials are used to restrict groundwater flow, stabilize rocks, make plugs and seals, fill voids, fill floors and walls of tunnels [43].

At the interface between the phases of bentonite and cement, specific chemical and mineralogical reaction zones arise. This can cause the flowing of such processes:

1. Diffuse transport of high-alkaline pore fluids of cement into compact bentonite, which will lead to a change in the pH of the bentonite pore fluids. The counter diffusion of the concrete pore fluid into the cement, in turn, will lead to carbonates increasing (aragonite, calcite) at the interface and a decreasing in porosity.
2. Mixing process and reaction of pore fluids of cement and compact bentonite will cause a strong pH gradient and carbon dioxide partial pressure at the interface and will lead to rapid precipitation of the dispersed phase of carbonates such as aragonite, calcite and hydroxides, for example, brucite $Mg(OH)_2$ resulting in a decrease in porosity.

3. Fast cationic exchange of K^+ and Ca^{2+} in the pore fluids of cement to Na^+ cations in MX-80 bentonite, localized in the interlayer space of montmorillonite, will lead to swelling pressure decreasing.
4. Fast protonation–deprotonation reactions on the clay surface.
5. Slow hydrolysis of montmorillonite and other secondary (quartz sand) or accessory minerals. Under these reactions hydroxyl is consumed. This will cause the neutralization of the cement pore fluids and, consequently, will cause increasing in porosity and decreasing in swelling pressure.
6. Rapid precipitation of secondary minerals – hydroxides, carbonates, hydrated calcium silicates, and slow precipitation of clays, aluminosilicates, such as zeolites and feldspars.

All these processes can take place in the presence of an aqueous fluid phase. At the same time, the initial cement washing to complete saturation will not lead to noticeable changes, and then the transport and interaction of the cement fluids with bentonite will not take place in unsaturated conditions.

According to preliminary studies, the cement and bentonite interaction is strictly non-linear in nature and happens because of fluid transport, ion exchange in clays and dissolution, the growth of secondary minerals and, as a result, changes in the physical properties (porosity, permeability, swelling pressure) of bentonite.

In general, highly active fluids from a cementitious material with a high pH value can cause constitutional changes in the buffer and contribute to its long-term stability, as well as dissolve minerals and precipitate new phases. Consequently, the hydraulic and chemical properties of the cementing material and bentonite in contact with highly alkaline fluids will vary [43].

Thus, for safety critical processes at the border buffer cement–bentonite section are:

- Montmorillonite dissolution, which will lead to a change in the swelling pressure, porosity and permeability coefficient.
- Bentonite cementation by secondary phases, which will cause the cracks system formation with the possibility of convective transport.
- New mineral products formation and their influence on the change of clay properties.

To simulate the interaction with the clay cement data natural and industrial analogues are used: mechanisms of reactions, physical dimensional change and kinetics of dissolution of minerals and growth. At the same time, modeling of mineral growth remains the most difficult aspect in modeling the cement–bentonite interaction. Thus, the secondary minerals nucleation and formation in oversaturation conditions are accompanied by a rapid increase in surface area [44, 45].

In addition, the Ostwald ripening process, where small crystals with greater solubility dissolve and re-precipitate into larger crystals, is important to include in the generation calculation of a new surface region during nucleation. However, the theoretical modeling of this process is complicated by the lack of data on free energy at the mineral–fluid interface [46].

2.8. Processes at steel–bentonite interface

Geochemical processes at the interface between iron (steel) and bentonite can proceed along the path of the interaction of smectite with iron, the formation of iron silicates, cation exchange, etc. and affect the density of the buffer, swelling pressure, permeability, and other

properties. However, this effect at an early stage is locally limited, but may increase with time and involve most of the buffer. Model studies have shown that the transformation minerals zone for a long time is limited to a few centimeters [47].

Thus, it is expected that the mineral composition transformation of the buffer occurs slowly due to the slow diffusion migration of Fe^{2+} cations, which is delayed during sorption and the slow kinetics of the transformation process. However, according to several laboratories, such a process can go quickly even at relatively low temperatures [48]. Moreover, the study of corrosion in compressed bentonite showed that the coefficient of bentonite permeability may increase with the interaction of steel with bentonite in a relatively short term period [49].

However, many studies did not take into account changes in the physical properties of bentonite (an increase in the permeability coefficient or cementing by corrosion products, the kinetics of clay transformation, etc. [50].

The physicochemical processes at the iron-bentonite interface are strictly non-linear:

1. At anaerobic corrosion of steel, Fe^{2+} cations and gaseous hydrogen enter the interface of iron–bentonite; at the same time, the Fe^{2+} cations sorption on the clay surface can act as a kind of pump, thereby activating the corrosion process. Gas migration through bentonite may increase the clay permeability for solutes, including Fe^{2+} . Ion exchange / sorption of Fe^{2+} on clay will reduce migration through bentonite and the associated long-term minerals transformation. Steel corrosion can cause the smectite transformation due to the Fe^{3+} chemical reduction in its structure.
2. Anaerobic corrosion of iron, accompanied by the transformation of clay, leads to an increase in the pH value of pore fluids, which enhance the dissolution of minerals.
3. The conversion of montmorillonite to non-swelling minerals will lead to a change in the physical bentonite properties and subsequently enhance the transport of dissolved and gaseous substances through clay.

First experimental studies of the buffer interaction with the waste packaging material (iron and steel) were carried out in Switzerland [40, 51, 52]. After the 1990s, such studies have been published in a number of geological journals [48, 53 – 55] and as part of the research program KBS-3H [49, 56, 57].

Mathematical and geochemical modeling results of processes at the interface of the buffer material and steel were highlighted in the works [50, 58 – 60].

In the simulation process, some authors believe that the product of the corrosion process at the corrosive steel surface is magnetite (with possible changes in the mineral composition of the mixed non-swollen bentonite before silicates, such as chlorite, berthierine or cronstedtite and zeolite). Similar to the cement–bentonite interaction model, the expected equilibrium reactions are determined by dissolution – reprecipitation of minerals [58, 61]. The kinetics of the processes was considered in the works [50, 60, 61] and cation exchange processes, formation of aquoforms, protolysis at the clay boundary grains is present in studies [47, 50, 62].

Some authors emphasize the formation of iron oxides, in particular, magnetite, accompanied by sorption of iron on the surface of clay [60, 62], while others modeled the growth of iron-containing aluminosilicates [47, 50].

Several key points in processes modeling at the bentonite-iron interface are listed below:

1. Despite the fact that in many works poorly soluble magnetite or pyrite minerals were chosen as dispersed phases forming on the surface of corrosive steel in contact with

bentonite [58, 63], today the possibility of the less stable and more soluble poorly crystallized phases formation of oxyhydroxides has been proved [64].

2. The fact of bentonite physical properties degradation was experimentally proved in contact with steel in a short period of time. Thus, increase in the bentonite permeability coefficient was recorded after 3 years during its contact with corrosive steel [56].

In general, despite the fact that the nature of iron-bentonite interaction is similar to the processes at the cement-bentonite interface, their analysis is complicated by the absence of known analogs. In particular, the formation of dispersed minerals in natural systems are not complete analogues of mineral formation at the interface between the steel packaging of the container (carbon steel) and the clay buffer under GR conditions.

In particular, the magnetite formation during low-temperature diagenesis of iron-rich sedimentary rocks is significantly limited [65]. While chlorite is a typical iron silicate identified in ancient sandstones (more than 1 million years old) [66], mixed ferric silicates, odinites, cronstedtites are found in modern tropical precipitation at a depth of 60m at temperatures above 20 °C and not found in rocks older than 1 million years. This indicates that chlorite belongs to the most stable iron silicates, but its formation is kinetically limited and passes through the formation of such minerals (precursors) as odinite, cronstedtite, berthierine.

Most studies ignore the role of gaseous hydrogen, received from anaerobic corrosion of steel. At the same time, hydrogen is a catalyst for the sulfates chemical reduction [67].

2.9. Mechanical deformations of buffer

Cracks in the host rocks that intersect the voids and cavities in the storage can be activated and shifted by an earthquake. In general, the buffer in the storage voids acts as a pad between the package and the enclosing rocks and significantly reduces the effect of the seismic rock shear on the canister. However, with a high buffer density, which is assumed for storage conditions, the buffer rigidity is relatively high, which can contribute to an increase in shear strain rate and lead to significant damage to the cans according to the TCS-2009 data [68]. Thus, a model of an elastoplastic material is applicable for modeling the behavior of bentonite. Stress-strain relationships were obtained in the preliminary testing laboratory using ABAQUS computer codes [69]. The verification of bentonite material model is shown in the paper [70].

The behavior of the bentonite buffer is modeled using, as a rule, only the total stress, which does not include the pore pressure of the water, because during an earthquake the shear and compression of the rock occur very quickly. The most important parameters of bentonite when analyzing the effects of rock shear are defined as stiffness and shear stress. These properties vary depending on the rock type, density and strain rate. Ca-bentonite has a higher shear resistance than Na-bentonite and shear resistance increases with increasing density and strain rate.

Since it can not be ruled out that during the evolution of the buffer MX-80 Na-bentonite will be subjected to ion exchange with transformation into Ca-bentonite, Ca-bentonite properties are used to model the mechanical behavior of the buffer.

In general, geochemical transformations of bentonite can lead to significant changes in the properties of the buffer material. To simulate the behavior of bentonite under the stress deformation is used the model of elastic-plastic deformation, which simultaneously combines the function of density and shear strain rate [71, 72].

2.10. Bentonite erosion and rheological properties of clays

During the evolution of bentonite buffer under GC conditions, mass loss may occur due to the formation of colloidal particles and their removal to groundwater.

Erosion of bentonite can occur in different ways, for example, due to the migration of glacial meltwater to the storage and the formation and removal of stable colloidal systems consisting of clay minerals [73].

According to another model [74], the viscous forces impede free swelling of bentonite and its incorporation into rock cracks. The maximum penetration is achieved under the condition of the balance of the opposing forces. The density of bentonite and the pressure of swelling rapidly decrease with increasing distance in the cracks. The rheological properties of bentonite change during the transition from the dispersed phase to the gel and then to the fluid. Clayed colloids under the conditions of development of this front are lost due to their entry into the groundwater. Part of bentonite is embedded in cracks, which leads to loss of bentonite in the buffer and a decrease in the density of the buffer.

Work [75] developed buffer erosion model, which takes into account the distribution of bentonite buffer in cracks of contacting rocks (dynamic force-balance model) and the effect of particles and ionic concentrations on the dynamic viscosity of bentonite (viscosity model). The combination of these sub-models makes it possible to estimate the total erosion of the buffer, which takes into account both the Brownian motion of individual clay particles entering the groundwater, and the convection of the solid phase in cracks when bentonite is introduced into them and a decrease in its density and dynamic viscosity.

The force-balance model is based on the assertion that a number of forces acting on the individual clay particles control the introduction of buffer from the storage into adjacent cracks of the host rocks. They include: gravity and buoyant force (flotation force), changes in chemical potential at a concentration gradient (diffusion forces), van der Waals attraction forces between particles, repulsive forces between particles due to particle charges and charges on their surface (diffuse double layer forces and frictional forces acting on individual clay particles that move through the aqueous phase. This “model of balance of power” was used to predict changes in the density and volume of clay during the swelling of bentonite.

The viscosity model is used to compare changes in the volume fraction of clay particles and the viscosity of bentonite gels / sols [75, 76]. The model is based on the concept of free rotating movement of non-contacting particles in the suspension volume. It takes into account the physical size of the particles, the interaction of the particles, taking into account the electrical double layer and their immediate environment. The determining parameters are the volume of the particle fraction, the properties of the colloidal suspension, in particular the ionic composition of the aqueous phase, which controls the effective thickness of the DES.

The buffer erosion model is presented in the form of an idealized two-dimensional groundwater flow crossing the void of the storage [77]. The size of the cracks is 1 mm. Bentonite is represented by pure Na-montmorillonite, and groundwater is represented by a dilute solution of NaCl. The Darcy flow equation, the flow equation, the grain diffusion equations, and the correlation model were determined simultaneously using a numerical solver. Work [76] uses the DLVO theory of the interaction of particles, taking into account the forces

of the double layer. The model is applicable to the idealized system of pure Na-montmorillonite and the NaCl electrolyte solution.

3. Conclusions

1. The conceptual model of the geological repository is based on a deterministic approach, which involves designing or constructing a repository based on reliably obtained data on environmental parameters and properties of an object (passive protection systems) determining the safety of radioactive waste disposal.
2. The most important role in the development of such model is in the description and quantitative indicators related to physico-chemical, colloid-chemical, mechanical and nano-chemical processes that take place at the phase boundaries of the engineering barriers system (in particular, the waste capacity - bentonite clay).
3. Various mathematical models are used to describe processes at the interface between waste capacity and bentonite clay using experimentally obtained numerical iterative (sequentially refined) indicators, including in underground research laboratories.

References

1. Design and production of the KBS-3 repository (Technical Report TR-10-12), 2010, SKB.
2. В. М. Шестопалов, Ю. Ф. Руденко, Э. В. Собонович. Изоляция радиоактивных отходов в недрах (Проблемы и возможные решения), 2006, Киев, НАНУ.
3. Н. П. Лаверов, Б. И. Омеляненко, С. В. Юдинцев. Изоляционные свойства бентонитового буфера в условиях подземного хранилища высокоактивных отходов. Геология рудных месторождений, 2004, 46, 1, 27-42.
4. Geological Disposal. A review of the development of bentonite barriers in the KBS-3V disposal concept. NDA Technical Note No. 21665941, 2014.
5. H. Laine. Long-Term Stability of Bentonite: A Literature Review (Working Report 2010-53), 2010, Oikiluoto, Posiva OY.
6. D. Savage. Prospects for coupled modeling. STUK-TR 13, 2012, Helsinki.
7. J. McMurry, D. A. Dixon, J. D. Garroni, B. M. Ikeda, S. Stroes-Gascoyne, P. Baumgartner, T. W. Melnyk. Evolution of a Canadian deep geologic repository: Base scenario, Ontario Power Generation Nuclear Waste. Management Division Report No 06819-REP-01200-10092-R00, 2003.
8. R. Pusch, O. Karnland. Hydrothermal effect on montmorillonite. A preliminary study. SKB Report TR-88-15, 1988, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm.
9. R. Pusch, H. Takase, S. Benbow. Chemical processes causing cementation in heat-affected smectite - the Kinnekulle bentonite. SKB TR-98-25. 1998, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
10. J. Rutqvist, J. Noorishad, C.-F. Tsang. Coupled thermohydromechanical analysis of a heater test in unsaturated clay and fractured rock at Kamaishi Mine. SKI Report 99:50, 1999, Stockholm, Swedish Nuclear Inspectorate (SKI).
11. J. T. Birkholzer, J. Rutqvist, E. L. Sonnenthal, D. Barr. DECOVALEX-THMC Task D: Long-Term Permeability / Porosity Changes in the EDZ and Near Field due to THM and

- THC Processes in Volcanic and Crystalline-Bentonite Systems (LBNL Report 59122), 2005, Berkeley, Lawrence Berkeley National Laboratory.
12. A. Bond, C. Watson. The use of QPAC-EBS for Project THERESA benchmarking studies (Quintessa Report QRS-3009A-1), 2008, Henley-on-Thames, Quintessa Limited.
 13. L. Zheng, J. Samper. A coupled THMC model of FEBEX mock-up test. *Phys. & Chem. Earth*, 2008, 33, S486- S498.
 14. L. Zheng, J. Samper, L. Montenegro, A. M. Fernandez. A coupled THMC model of heating and hydration laboratory experiment in unsaturated compacted FEBEX bentonite. *J. Hydrology*, 2010, 386, 80-94.
 15. A. Hedin. Integrated near-field evolution model for a KBS-3 repository (SKB Technical Report TR-06-11), 2006, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 16. O. Karnland, M. Birgersson. Montmorillonite stability with special respect to KBS-3 conditions (SKB Technical Report TR-06-11), 2006, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 17. A. Hedin. Integrated near-field evolution model for a KBS-3 repository (SKB Technical Report R-04-36), 2004, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 18. D. Arcos, F. Grandia, C. Domenech. Geochemical evolution of the near field of a KBS-3 repository (SKB Technical Report TR-06-16), 2006, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 19. M. Birgersson, O. Karnland. Ion equilibrium between montmorillonite interlayer space and an external solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, 1908-1923.
 20. M. Ochs, C. Talerico, P. Sellin, A. Hedin. MX-80 bentonite. *Phys. & Chem. Earth*, 2006, 31, 600-609.
 21. I. Neretnieks, L. Liu, L. Moreno. SKB Report TR-09-35, 2010, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 22. M. H. Bradbury, B. Baeyens. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite. *J. Contaminant Hydrology*, 2003, 61, 329-338.
 23. A. Muurinen, T. Carlsson. Development of methods for on-line measurements of chemical conditions in compacted bentonite. *Phys. & Chem. Earth*, 2007, 32, 241-246.
 24. M. A. Glaus, B. Baeyens, M. H. Bradbury, A. Jakob, L. R. van Loon, A. Yaroshchuck. Diffusion of ^{22}Na and ^{85}Sr in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environ. Sci. & Technol.*, 2007, 41, 478-485.
 25. O. Karnland, A. Muurinen, F. Karlsson. Bentonite pressure in NaCl solutions – experimentally determined data and model calculations. In: *Symp. Large-Scale Field Tests in Granite*, 2002, Sitges.
 26. O. Karnland, A. Muurinen, F. Karlsson. Bentonite swelling pressure in NaCl solutions. In: *Advances in Understanding Engineered Clay Barriers*, 2005, London, Taylor & Francis Group.
 27. M. Birgersson, O. Karnland, U. Nilsson. Freezing in saturated bentonite – A thermodynamic approach. *Phys. & Chem. Earth*, 2008, 33, S527- S530.
 28. L. Duro, M. Grive, E. Cera, X. Gaona, C. Domenech. Bibliographer (SKB Technical Report TR-06-2), 2006, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.

29. I. Neretnieks, L. Liu, L. Moreno. SKB Report TR-09-35, 2010, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel Company.
30. Spent nuclear fuel spent on nuclear fuel at Forsmark. Main Report of the SR-Site Project, Volumes I – III (SKB Report TR-11-01), 2011, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
31. M. H. Bradbury, B. Baeyens. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite. *J. Contaminant Hydrology*, 2003, 61, 329-338.
32. D. Savage, R. Arthur, C. Watson, J. Wilson. SSM Technical Report 2010-12, 2010, Stockholm, Swedish Radiation Safety Authority.
33. D. Savage, R. Arthur, C. Watson, J. Wilson, B. Strumberg. Testing geological analysis of experimental data. *Phys. & Chem. Earth*, 2019. – *in press*.
34. D. Savage, S. Benbow, C. Watson, H. Takase, K. Ono, C. Oda, A. Honda. Natural systems evidence for the alteration of clay under alkaline conditions: An example from Searles Lake, California. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 47, 72-81.
35. D. Savage. The effects of high salinity groundwater on the performance of clay barriers, SKI Report 2005:54, 2005, Stockholm, Swedish Nuclear Power Inspectorate.
36. S. S. Agus, T. Schanz. A method for predicting swelling pressure of compacted bentonites. *Acta Geotechnica*, 2008, 3, 125-137.
37. R. Arthur. Handling of hydrogeochemical relations in erosion and swelling pressure models for the buffer and backfill (STUK Technical Report STUK-TR 10), 2011, Helsinki, Finnish Radiation and Nuclear Safety Authority (STUK).
38. P. F. Low. The swelling of clay. II: Montmorillonites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1980, 44, 667-676.
39. P. F. Low. Structural component of the swelling pressure of clays. *Langmuir*, 1987, 3, 18-25.
40. R. Grauer. Bentonite as a Chemical Method (Nagra Technical Report 86-12E), 1986, Baden, Nagra.
41. G. Sposito. Thermodynamics of swelling clay-water systems. *Soil Sci.*, 1972, 114, 243-249.
42. A. Hedin. KBS-3 repository (SKB Research Report R-04-36), 2004, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
43. P. Gribi, L. H. Johnson, D. Suter, P. A. Smith, B. Pastina, M. Snellman. Safety assessment for a KBS-3H spent nuclear fuel repository at Olkiluoto: Process report (SKB Report R-08-36), 2008, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
44. C. I. Steefel, P. van Cappellen. A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54, 2657-2677.
45. B. Fritz, A. Clement, Y. Amal, C. Noguera. Simulation of the nucleation and growth of simple clay minerals in weathering processes: The NANOKIN code. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, 1340-1358.
46. D. Savage, C. Walker, R. C. Arthur, C. A. Rochelle, C. Oda, H. Takase. Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. *Phys. & Chem. Earth*, 2007, 32, 287-297.
47. P. Wersin, M. Birgersson, S. Olsson, O. Karnland, M. Snellman. Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept: The Olkiluoto

- site as case study (SKB Report R-08-34), 2008, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
48. S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien, A. Planzon. Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. *Clays & Clay Minerals*, 2005, 53, 597-612.
 49. L. Carlson, O. Karnland, V. M. Oversby, A. Rance, N. Smart, M. Snellman, M. Vdhdnen, L. O. Werme. Experimental studies of corroding iron and bentonite. *Phys. & Chem. Earth*, 2007, 32, 334-345.
 50. D. Savage, C. Watson, S. Benbow, J. Wilson. Modeling iron-bentonite interactions. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 47, 91-98.
 51. D. Savage. Equilibrium activity diagrams relevant to smectite clay stability (Report), 1986, Baden, Nagra. – *unpublished*
 52. R. Grauer. The chemical behavior of montmorillonite in a repository backfill: Selected aspects (Technical Report 88-24E), 1990, Wetingen, Nagra.
 53. J. Wilson, G. Cressey, B. Cressey, J. Cuadros, K. V. Ragnarsdyttir, D. Savage, M. Shibata. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, 323-336.
 54. T. Ishidera, K. Ueno, S. Kurosawa, T. Suyama. Investigation of montmorillonite alteration and form of iron corrosion products in compacted bentonite in contact with carbon steel for ten years. *Phys. & Chem. Earth*, 2008, 33, S269-S275.
 55. R. Mosser-Ruck, M. Cathelineau, D. Guillaume, D. Charpentier, D. Rousset, O. Barres, N. Michau. Effects of temperature, pH, and iron / clay and liquid / clay ratios on experimental conversion of dioctahedral smectite to berthierine, chlorite, vermiculite, or saponite. *Clays & Clay Minerals*, 2010, 58, 280-291.
 56. L. Carlson, O. Karnland, S. Olsson, A. Rance, N. R. Smart. Experimental studies on the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite (SKB Report R-08-28), 2008, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 57. A. E. Milodowski, M. R. Cave, S. J. Kemp, H. Taylor, B. Vickers, K. Green, C. L. Williams, R. A. Shaw. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments, Phase 1 (SKB Technical Report TR-09-02), 2009, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
 58. O. Bildstein, L. Trotignon, M. Perronnet, M. Jullien. Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal. *Phys. & Chem. Earth*, 2006, 31, 618-625.
 59. J. Samper, C. Lu, L. Montenegro. Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. *Phys. & Chem. Earth*, 2008, 33, S306-S316.
 60. C. Lu, J. Samper, B. Fritz, A. Clement, L. Montenegro. Interactions of corrosion products and bentonite: An Extended multicomponent reactive transport model. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2011.
 61. H. G. Montes, N. Marty, B. Fritz, A. Clement, N. Michau. Modeling of long-term diffusion reaction in a bentonite barrier for radioactive waste containment. *Appl. Clay Sci.*, 2005, 30, 181-198.
 62. F. M. I. Hunter, F. Bate, T. G. Heath, A. R. Hoch. Geochemical investigation of iron transport into bentonite as steel corrodes (SKB Technical Report TR-07-09), 2007, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.

63. P. S. Wrestling, M. C. Snellman. Reporting R-08-45, 2008, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
64. A. E. Milodowski, M. R. Cave, S. J. Kemp, H. Taylor, K. Green, C. L. Williams, R. A. Shaw. Gowing, CJB, and NF-PRO Experiments, Phase 2 (SKB Report TR-09-03), 2009, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
65. M. E. Tucker. Sedimentary Petrology. An Introduction to the Sedimentary Rocks, 1991, Oxford, Blackwell Sci. Publ.
66. G. S. Odin. Clay mineral formation at the continent-ocean boundary: The Verdine Facies. *Clay Minerals*, 1990, 25, 477-483.
67. L. Truche, G. Berger, C. Destrigneville, D. Guillaume, E. Giffaut. Redox reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, Goldschmidt Conference Abstracts: A1348.
68. Posiva Report TKS-2009. Nuclear Waste Management at Olkiluoto and Loviisa Power Plants, 2009, Olkiluoto, Posiva Oy.
69. L. Borgesson, J. Hernelind. Earthquake induced rock shear through a deposition hole. Modeling of three model tests scaled 1:10 (SKB Report TR-10-33), 2010, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
70. J. Hernelind. Modeling and analysis of earthquake for canalizing external and earthquake (SKB Report TR-10-34), 2010, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
71. E. E. Alonso, A. Gens, A. Josa. A constitutive model for partially saturated soils. *Geotechnique*, 1990, 40, 405-430.
72. E. E. Alonso, J. Vaunat, A. Gens. Modeling the mechanical behavior of expansive clays. *Eng. Geology*, 1999, 54, 173-183.
73. B. Miller, N. Marcos. Process report – FEPs and scenarios for a spent fuel repository at Olkiluoto (Posiva Report 2007-12), 2007, Olkiluoto, Posiva Oy.
74. M. Birgersson, L. Borgesson, M. Hedström, O. Karnland, U. Nilsson. Bentonite erosion. Final Report (Technical Report TR-09-34), 2009, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
75. I. Neretnieks, L. Liu, L. Moreno. SKB Report TR-09-35, 2010, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
76. L. Moreno, I. Neretnieks, L. Liu. Modeling of erosion (SKB Report TR-10-64), 2011, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.
77. L. Moreno, I. Neretnieks, L. Liu. SKB Report TR-10-64, 2011, Stockholm, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company.

NANOCHEMICAL PROCESSES UNDER
CONDITIONS OF GEOLOGICAL REPOSITORY:
2. STEEL–BENTONITE INTERFACE

O. M. Lavrynenko^{1,2}, B. G. Shabalin², O. Yu. Pavlenko¹

¹I. M. Frantsevych Institute of Material Science Problems
National Academy of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine

alena.lavrynenko@gmail.com
scorpioless@gmail.com

²State Institution “Institute of Environmental Geochemistry”
National Academy of Sciences of Ukraine
Kyiv, Ukraine
b_shabalin@ukr.net

Accepted June 10, 2019

Abstract

In the second part of the review, a description of the processes proceeding on the steel–bentonite interface is given. The changes that the unsaturated groundwater undergoes a buffer upon contact with the surface of the steel container are considered. The results of modeling the corrosion process under conditions of geological storage are presented, and the contribution of the anionic component and microorganisms is highlighted. The main provisions that are taken into account in conducting geochemical modeling of corrosion processes in the conditions of geological storage of radioactive waste are presented.

1. Introduction

SKB concept of spent fuel and radioactive waste with a high level of activity disposal involves the use of a system of canisters, made of copper and iron, surrounded by bentonite clay and placed in underground storage, located in crystalline rocks. The canister and bentonite act as an engineering barrier designed to prevent the radionuclides migration into groundwater and the biosphere. Initially, the design of the underground storage gallery, drilled in granite enclosing rocks, was provided for the placement of canisters and bentonite packaging in an upright position. However, recently, the waste disposal concept in horizontally drilled wells has been actively developed, that ensures the size and height of storage galleries reduction. However, with the horizontal placement of the canisters, it becomes necessary to create a steel frame for fixing bentonite blocks around the cans, which prevents the canisters from deforming during storage.

As a result, when assessing the long-term stability and integrity of the barrier system, an important aspect is to assess the impact of possible interactions that may occur between the

bentonite buffer material with the material of the containers and steel structures. The most significant aspects of steel-bentonite interaction are:

1. The bentonite influence on the corrosion processes kinetics (increased iron corrosion).
2. Interaction of iron and steel oxidation products with bentonite, leading to a change in the physicochemical properties of the buffer material, in particular, swelling and the associated repository pressurization, ion exchange, sorption and fixation of radionuclides.

In this part of the review, the issues of iron and steel corrosion upon the contact with bentonite clay under conditions similar to those of a geological repository will be considered; changing the composition and properties of bentonite clay in the presence of iron oxidation products.

2. Changes in bentonite composition and physicochemical properties under conditions of geological storage of radioactive waste

The main changes that can occur in bentonite clay and its smectite component as a result of interaction with iron and its corrosion products include:

- Na^+ and Ca^{2+} smectite interlayer cations replacement with Fe^{2+} cations, which are formed during iron corrosion [1, 2].
- Reduction of Fe^{3+} cations located in the octahedral positions of smectite clay due to oxidation of metallic iron in contact [3, 4].
- Smectite phase transformation to the iron-rich clay mineral, for example, a mixed chlorite-smectite variety or chlorite [5, 6].

At the same time, according to the results of most studies, there was no clear evidence of processes at the interface between steel (iron) and bentonite, such as increased corrosion of iron, increased iron content in bentonite, modified or phase transformation of smectite into iron-rich mineral phase. So, SKB with the participation of the British Geological Survey (BGS) conducted a program of special mineralogical studies of changes in clay buffer material in contact with corrosive iron in the conditions of geological storage of radioactive waste [7].

2.1. Unchanged bentonite analysis

In general, the mineralogical composition of the “unchanged” gray bentonite is similar to the previously described composition MX–80 [8] and includes the smectite group minerals as the main ones and minerals like quartz, cristobalite, feldspar (albite and K-feldspar), calcite are defined as secondary ones, pyrite and undifferentiated types of mica – muscovite, biotite, illite, illite / smectite. Small amounts of a zeolite group mineral, probably heulandite, were identified as accessory ones. The halite found in the study [9] may crystallize due to the brine evaporation.

An extended petrographic analysis showed that feldspars and apatite are present in the form of angular grains, the size of a sand grain, and they are characterized by small changes. Also, a petrographic analysis showed the presence of trace amounts of calcite distributed throughout the bentonite in the form of spots and grains in the hydrated “fragments” of the initial granulated bentonite. Pyrite is represented by unaltered spherical microcrystalline aggregates of submicron sizes.

To use bentonite as a buffer material in geological repositories of radioactive waste, it is recommended to observe two criteria for clay material [10]:

1. The content of montmorillonite must be high enough to maintain minimal swelling pressure and provide a sufficiently low hydraulic conductivity, and the necessary range of stiffness and resistance to shear deformation for the specified density interval.
2. The number of secondary and accessory minerals should be small.

The selected reference qualities of bentonite differ for different national concepts, but the density of clays used is usually in the range of $\sim 1450 - 1650 \text{ kg/m}^3$ for a fully saturated and homogenized buffer in the precipitated hole or tunnel.

2.2. Characteristics of modified bentonite

According to X-ray analysis, the mineralogical composition of bentonite in contact with iron differs little from its unchanged form and is associated mainly with staining of clay. At the interface of steel-bentonite, particles of aragonite were detected, which was not found in MX-80 unchanged bentonite, which may characterize it as a product of the interaction of steel wire and bentonite. The mineral of the smectite group can be classified as dioctahedral and is probably a type of montmorillonite. In the process of interaction with steel, it remains dioctahedral. The peak XRD profile (maximum at $c 1.49 \text{ nm}$ and a significant shoulder at 1.3 nm) may indicate the presence of a mixture of exchangeable cations. The interplanar distance of 1.49 nm may indicate the predominance of divalent ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$) cations, while the arm at 1.3 nm may indicate the additional presence of an intermediate layer of the monovalent (Na^+ / K^+) cation. The result of the analysis of exchange cations showed, despite the fact that Na^+ is the dominant one, the Ca^{2+} cations are also present as exchangeable significant amounts. An increase in the size of the smectite c -axis may indicate the replacement of some divalent ($\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$) interlayer cations by larger divalent cations, for example, Fe^{2+} . At the interface of steel-bentonite montmorillonite, it underwent further exchange of Fe cations with initially monovalent / divalent interlayer cations.

Probably, further cation exchange occurred between montmorillonite and salts deposited on its surface during hydration and drying of samples in air.

A change in the interplanar spacing d_{002} / d_{003} from 0.118 to 0.126 nm can mean an increase in the total number of electrons in the octahedral layer of “modified” bentonite as a result of the replacement of exchange cations by the Fe.

In general, the [11] results confirm that the clay is corrosive in nature, due to the multi-phase nature of the material and its cation-exchange capacity. Corrosion of steel in contact with bentonite is further enhanced if the system is exposed to an environment containing pitting agents such as chlorides.

2.3. Petrographic and geochemical studies

Bentonite is used as a buffer material in a storage facility for radioactive waste to protect containers with waste from the environment [12].

Montmorillonite, which is responsible for the sealing properties in bentonite, is prone to redox processes. Supply of heat to the steel–bentonite interface leads to an increase in the $\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)}$ ratio in the samples. Kinetic data showed that most of the samples rich in Fe(II) are rapidly oxidized when exposed to atmospheric oxygen.

The results of BSEM and EDXA studies show that at the interface with steel, bentonite is characterized by an increased concentration of Fe (up to 80 wt. % Fe), and decreases to the background level at a distance of 600-1000 microns from the metal surface [13]. Iron halos at a distance of 0.1 – 1.5 mm from the metal surface are much less obvious and more blurred. The penetration of iron into the matrix of bentonite occurs along micro-fractures common from the surface of a corrosive metal.

A thin layer of a mixture of iron oxide and oxyhydroxide, magnetite and ilmenite is identified on the surface of the corrosive iron and the walls of cracks in the clay matrix. Primary iron particles are also found in the matrix of iron-rich clay. According to CISED preliminary studies, in the modified bentonite from 11 to 38 % (of the total content of the Fe) is associated with the structure of clay minerals, from 26 to 68 % is part of the amorphous or weakly crystallized phase of iron oxyhydroxide and from 15 to 33 % is in the composition of crystalline iron oxides (magnetite, ilmenite, pyrite).

In addition, aluminum-silicate enriched with magnesium and aluminum was detected on the steel-bentonite interface and, according to EDXA microchemical mapping, in some areas around corroded steel wires contained up to 20 wt. % Mg. Such high concentrations of Mg can be associated with the formation of phases of saponite enriched with Mg chlorite or talc. Presumably, in the zone of contact of the initial dioctahedral montmorillonite with steel, a clay mineral was destroyed with the formation of a saturated Mg–Fe clay mineral or another aluminosilicate. At the same time, for geochemical modeling of phase formation processes and assessment of the stability of minerals at the steel-bentonite interface, a detailed mineralogical study of the newly formed phases is necessary.

A study of the chemical and mineralogical composition of the newly formed phases at the interface between Fe and clay carried out at baseline conditions $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a pressure of 50 bar for 8 months was shown in [14].

The results of the study confirm the presence of a corrosive layer consisting of an internal magnetite-containing sublayer and an external sublayer of Fe-phyllsilicate enriched in Na, with traces of sample interaction with air. The layer of modified clay is composed mainly of siderite containing calcium. Reducing the Al and K content suggests that rock-forming minerals dissolve in the system. In general, the data obtained indicate that the dissolution of calcite and clay minerals occurs at the interface, accompanied by precipitation of siderite. The silica liberated by dissolving the clay diffuses into the corrosive layer and co-precipitates with oxidized iron to form Fe-filosilicate [15].

The corrosion of iron in contact with various bentonites was investigated. The corrosion product was a layer of silicate Fe 1 : 1, presumably berthierine. The test series ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 months) showed a decrease in corrosion of Na-bentonites compared with Ca-bentonites.

Bentonites with heavily charged smectites are less aggressive than weakly charged bentonites. The type of counter ion determines the density of the gel and, therefore, the solids / liquid ratio on contact with the canister.

The present study proves that the integrity of the multi-barrier system essentially depends on the correct choice of bentonite buffer.

In some tests, the formation of a patina consisting of Fe-silicate was observed, which may be relevant as a corrosion inhibitor.

It is given that the transformation of bentonite can form chlorites and serpentines, which, unlike smectites, are not swelling clay minerals. Thus, the conversion of smectite (even Fe-smectite) to chlorite or serpentine, can affect the properties of the geotechnical barrier.

According to preliminary results from the [16], upon contact with steel, montmorillonite does not undergo significant mineral transformation, and its physicochemical properties were not significantly affected by the deposition of corrosion products.

Further studies, according to the authors, should be aimed at clarifying the nature of possible transformations of corrosion products of metal cans and its effect on the stability of the clay barrier.

The results obtained in these tests indicate that in all the cases a layer of lepidocrocite along with goethite is present in the layer of corrosion products. A layer of iron oxyhydroxides covered the surface of bentonite in contact with the metal. This layer was porous and full of cracks, probably due to the stresses created at the interface due to heating and hydration of bentonite. While hydration swells bentonite, the layer of corrosion products cannot expand as much as clay, so the stresses generated at this boundary are cracked.

Deposition of salts (chlorides and carbonates) is observed near the heat source (container). In some areas, the chloride content is up to 10 at. %, which can cause local corrosion processes.

At the distance of the first 7 mm from the Fe /clay interface, the color of bentonite turned dark green, but after a few minutes of being in the air, it regained its original color.

It is important to note that corrosion products can have a direct effect on the transport of radionuclides, since they can form colloids or pseudocolloids with radionuclides and quickly migrate through the bentonite block. However, with an increase in lepidocrocite content in bentonite, only a slight decrease in humidity and ability to swell took place.

2.4. Other minerals transformation

Aragonite was found in the modified bentonite material selected from the steel-bentonite interface, while a slight amount of calcite was present in the “unaltered” bentonite material. Detailed petrographic analysis shows that aragonite was formed as a result of Ca^{2+} concentration at the interface between bentonite and corroding steel and along the leading edge of the diffuse iron front in the halo of altered bentonite around steel wires. Aragonite is represented by thin, fine-grained layers (10 – 30 μm thick) replacing or displacing bentonite at the border with corrosive steel or in the form of thin needle-like crystals that fill cracks in the bentonite contacting the surface of the corrosive steel.

The source of calcium in such conditions is the process of dissolution of calcium-containing minerals (calcite, apatite, feldspar), present in unchanged bentonite. Despite the MX-80 to be described in the literature as bentonite saturated with Na, there is evidence of the presence of a significant amount of exchangeable Ca [13, 17 – 19] (up to 4.524 mg/kg Ca^{2+}). According to the petrographic data, Fe^{2+} cations entering the interface from corrosive steel could supplant the exchangeable Ca^{2+} cations of montmorillonite. Ca initially was displaced from bentonite at the interface with steel or was migrated in the direction of a corrosive metal during the diffusion of ionized iron into bentonite. Later aragonite bands formed during the transfer and concentration of calcium at the leading edge of the Fe diffusion fronts as it migrated into the bentonite matrix. These observations are consistent with the potential

mechanism for the change of bentonite in anoxic conditions described earlier [1, 2], including the replacement of interlayer cations, such as Na^+ and Ca^{2+} , with Fe^{2+} cations, resulting from the corrosion of iron.

According to another contact study of carbon steel with compacted bentonite [20], a change in the structure of smectite (2 : 1) to enriched phyllosilicate (1 : 1) and the absence of chlorite or berterine at the interface was shown. These studies confirmed the limited availability of metallic iron for entering into the structure of smectite and the important role in this of the chemical composition of pore water of compacted bentonite. The hydroxide phase was determined as a more stable form of finding iron.

3. Bentonite buffer change under process of steel corrosion

According to a study [21], montmorillonite can include in its structure only a limited amount of Fe, mainly in the form of Fe(III). The Fe(II) cations formed as a result of the corrosion process will interact with the surface of the monmorillonite by the sorption mechanism, or, under reconditioning conditions, form surface structures. Under severely reduced conditions, it can destroy the structure of montmorillonite. The interaction of Fe with bentonite will also cause the slow conversion of montmorillonite through dissolution and re-precipitation of clay, enriched with Fe^{2+} . However, the kinetics and ways of this reaction are still debated. The order of this reaction will depend on the limitation of the mass transfer of Fe^{2+} in the diffusion system. The probable reaction products under storage conditions are iron-rich smectite (for example, Fe-saponite), berterine or chlorite.

The effect of iron-bentonite interaction on the physical properties of the buffer studied less than geochemical. In principle, both the transformation of smectite and cementation can lead to a decrease in buffer efficiency.

Some factors limiting the degree of interaction of iron and clay are listed below:

- Sedimentation of insoluble iron-containing phases (magnetite and, possibly, siderite), which will compete for the binding of Fe.
- Fe transport is limited by diffusion.
- Diffusion flow of Fe(II) to the buffer depends on the concentration. It is expected that the gradient of Fe(II) content between the corroded source and the buffer will be small and will be effectively reduced.

The simulation results show that the flow of Fe to the buffer will be small, and the buffer zone, subject to the processes of iron-bentonite interaction, will be limited. The largest iron flux is due to the relatively soluble source of FeCO_3 and the concomitant low Fe(II) activity in the pore water of the starting buffer material.

The adverse effects on the swelling of the buffer material are due to the interaction between the iron of the super container and bentonite. However, they will be local in nature and limited to a few centimeters.

Paper [22] showed that thermal and corrosive effects do not affect the internal swelling of the smectite component, indicating the absence of significant structural changes.

However, in the study of more complex salt solutions, that is, mixed Na, K, and Ca, instead of reference NaCl in the intermediate layer under conditions of higher heat load, a monovalent cation was observed to be divalent.

The data presented show that salinity has an instant negative effect on the ability of the MX-80 to swell freely and maintain its plasticity, thereby reducing its ability to repair itself.

Short-term exposure to the concentration of saline at the reference salinity (0.45 M-NaCl) reduces the ability to swell by about 50 %. However, the effect of higher valence cations, such as calcium, can reduce the swelling index of the material by 82 % at a concentration of 0.45 M.

It was found as well that the temperature and duration of heat exposure affect the geo-mechanical behavior of bentonite. Thermal load at a critical temperature of 105 °C reduces the swelling indices and plasticity of bentonite. When the duration of exposure increases, the heat load initially causes an increase in swelling due to the increased coefficient of expansion and changes in dielectric constant for saturated bentonite.

The aim of the study is to make it possible to reduce the conditions of the iron scattering conditions under anaerobic deep geological conditions: An integrated experiment [23] was the determination of the corrosion properties of iron and low-alloy steels under conditions of geological disposal. For the experiment, two types of clay were selected: the first, compacted MX-80 (Wyoming, USA) and the second, mudstone from the Bure deposit (Callo-Oxford).

No change in kinetics was observed. Analysis of corrosion products showed in both cases, the presence of an inner layer of magnetite. The outer layer was composed of partially Ca-substituted siderite, which could play an additional role in passivation. In addition, samples of argilit Bure showed the formation of an intermediate unique layer, which included Fe, O, Na and Si. This study suggests that corrosion products began to react with silica dissolved clay minerals Bure, resulting in the formation of clay minerals and kinetic changes in corrosion.

The study [24] considers the probability of turning montmorillonite into chlorite as a result of the interaction of bentonite with iron. It is shown that this process cannot take place under storage conditions, since

- 1) The transformation of smectite into chlorite occurs in a temperature range well above 85 °C.
- 2) Montmorillonite is never involved in the transformation of smectite, even if there is a replacement iron in its lattice.

In any case, the transformation of montmorillonite into iron-enriched smectite (saponite or nontronite) should precede its transformation into chlorite. However, according to the [25], such transformations were not observed either in nature or in laboratory experiments.

In this regard, a number of issues arise that require further study:

- 1) The mechanism of formation of magnetite at low temperatures (below 85 °C).
- 2) Properties of bentonite at the interface of iron-bentonite under laboratory conditions.
- 3) Interaction of iron oxides and bentonite in natural environments.
- 4) Characterization and comparison of chemical and physical changes in the properties of bentonites under the influence of iron-rich solutions compared with bentonite in contact with iron.
- 5) The role of bacteria that naturally occur in bentonite.

4. Corrosion of steel in conditions of geological repository

The corrosion properties of the steel container will depend on environmental conditions, such as storage water saturation, temperature gradients, redox conditions, pour water chemistry,

microorganism activity, mass transfer, residual stress and external loads and the gas transport mechanism.

It is assumed that during the evolution of the storage container corrosion will decrease and will take place in the form of short-term local processes that will eventually give way to uniform corrosion. Initially, when the temperature of the container is high, there will not be enough moisture in the store to allow corrosion of the container. However, as the temperature decreases the temperature on the surface of the container increases in relative humidity, which will lead to the onset of corrosion processes. With the gradual filling of the storage with water, corrosion will take place in the aqueous phase. According to calculations, DGR saturation with water in a sedimentary clay medium can last from 100 to 1000 years due to the low permeability of the host rock [26]. Low hydraulic permeability of enclosing sedimentary rocks may even increase the saturation time to tens of thousands of years [27].

Initially, DGR conditions will be oxidative due to the presence of oxygen trapped during the containment of the repository. Over time, the trapped oxygen will be spent on the passage of corrosion processes, microbial activity and oxidation of Fe(II) cations and minerals. It is generally accepted that the duration of the aerobic phase will be from 10 to 100–200 years [26 – 28]. Given that the saturation of the repository with groundwater and oxygen consumption will take place simultaneously, the kinetics of the corrosion process will be determined by both factors. In saturated aerobic conditions, corrosion processes are set by changing storage temperature, saturation, and redox conditions and, in general, can be defined as:

1. Aerobic unsaturated vapor phase.
2. Aerobic saturated aqueous phase or anaerobic unsaturated vapor phase.
3. Anaerobic saturated aqueous phase.

The evolution of the DGR medium can thus be represented as a function of saturation, with the chemical composition of the pore water changing over time. Initially, chemistry will be determined by the nature of the water used to saturate the bentonite material and the content of mineral impurities in the clay. King [26] describes the evolution of the composition of pore water as follows:

1. The dissolution of soluble mineral impurities in the water used for wetting and compaction of clay materials.
2. Ion exchange with bentonite, leading to the absorption of Ca^{2+} cations and the release of Na^+ cations.
3. The precipitation of the least soluble minerals, due to the presence of a temperature gradient upon contact of the container with water.
4. Buffering the pH of pore water with calcite in the range of 7–8.
5. Dissolving minerals when re-wetting sealing materials.
6. Full saturation of sealing materials. Over time, the chemical composition of the pore water will level out with the composition of the surrounding groundwater, presumably very saline.

Anaerobic corrosion in anoxic groundwater passes with the release of hydrogen, but up to 100 atm the hydrogen pressure does not lead to a noticeable effect on the corrosion process and evidence that the corrosion reaction is anodic and not cathodically limited [29].

At the same time, in aerated and deaerated conditions, physical damage to the surface has only a short-term effect on the corrosion rate.

The oxygen required to form a protective film is likely to be formed as a result of the direct interaction of steel with water.

In the study [30] carbon steel plates were corroded in situ in the pore water of the clay in anoxic, slightly alkaline conditions.

The dissolution of the sample at $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ was less than $1\text{ }\mu\text{m}$ for 9 months, and a thin protective layer of Fe-silicate was detected on the surface of the corrosive metal. When the temperature dropped to room temperature, the damage to the steel was more significant (up to $38\text{ }\mu\text{m}$ within two years), an Fe-silicate coating was formed on the surface, and surface defects were made with siderite, chukanovite, and akaganetite. The local corrosion rate inside the cavities (about $100\text{ }\mu\text{m} / \text{year}$), which is about of the order of magnitude, is more than the average corrosion rate (below $10\text{ }\mu\text{m} / \text{year}$). The formation of sulfide compounds is associated with the metabolism of sulfate-reducing prokaryotes detected by microbiological methods.

A study of the effect of temperature on the corrosion rate of carbon steel in wet bentonite is presented in [31].

The measurements were carried out in the aggressive Czech bentonite Rokle V75, characterized by low chloride content, at a temperature of 90 and $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. The products of corrosion at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ are more compact and cause a slight reduction in corrosion rate compared with the system at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The change in the potential of an open circuit and potentiodynamic polarization curves proved that the corrosion rate increases proportionally to 40% moisture content, and at higher humidity the corrosion rate remains almost unchanged [32].

4.1. Steel corrosion under nuclear waste disposal conditions

According to the Swiss concept of deep geological storage, carbon steel is a suitable material for the disposal of radioactive waste and spent fuel.

In the study of long-term corrosion in the laboratory, a number of conclusions were drawn from the results of the testing of the bentonite in the Swiss repository concept [33]:

1. The corrosion rate decreased during the experiment, reaching about $0.5\text{ }\mu\text{m} / \text{year}$ after 5 years.
2. Corrosion has led to the appearance of local surface roughness of carbon steel in contact with compacted bentonite.
3. The product of corrosion on the surface of carbon steel was represented mainly by magnetite with an admixture of particles of carbonates and oxyhydroxides.
4. The zone of modified, red-painted bentonite containing iron cations was localized around corrosive steel. For newly formed microcracks, Fe enrichment and pore fluid migration were observed.
5. The enrichment of bentonite (particles of smectite) with iron was observed at a distance of $150 - 300\text{ }\mu\text{m}$ from the corroding surface.
6. With the change of bentonite, the formation of new mineral products was not observed. The content of Ca and Na was slightly reduced, but at the interface of steel-bentonite in some cases a noticeable concentration of Ca was observed.
7. In montmorillonite, some monovalent (Na / K) cations are replaced by larger divalent ones, such as Fe, which is released during corrosion.

In initial aerobic unsaturated conditions, there will not be enough moisture to maintain corrosion. Under anaerobic conditions in step 3, the steel container is in contact with the groundwater. In [34] developed a model for anaerobic corrosion of carbon steel used fuel containers in sedimentary rocks in order to predict the long-term service life of the container.

In the initial model calculations it was assumed that the corrosion process will depend on the establishment of saturated conditions in the repository, and the reference time for complete saturation of 10000 years.

The change in corrosion rate occurs during four stages, where (I) corresponds to the initial anaerobic unsaturated phase, in which significant corrosion is not expected. At stage (II), the initial corrosion rate will be high due to the dissolution of the base metal, however, the rate will decrease as the protective magnetite layer forms on the steel surface. This inhibitory effect dominates to stage (III) when the porosity of the Fe_3O_4 film and the corrosion rate begin to increase due to the saturation of the area surrounding the container with water. After 10000 years, when full saturation is reached, the corrosion rate will slowly decrease as the container cools. After 100000 years, a steady corrosion rate of $0.1 \mu\text{m}/\text{year}$ is expected.

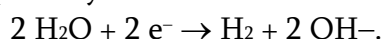
The highest corrosion rate is predicted from pressurizing the storage to full saturation of 1000 years, which is associated with an increased temperature of the fuel tank when it is wetted. Conversely, the corrosion rate decreases during the saturation period of 100000 years due to the lower temperature of the fuel tank when wetted. Thus, it is assumed that the destruction of the fuel tank at saturation may occur after 8200 years, 19500 years and 190000 years, and taking into account corrosion processes, the service life of containers will decrease to 1000, 10 000 and 100000 years.

The rates predicted by the King and Kolar model [34] are similar to those measured for archaeological artifacts, which are often used as long-term counterparts for the corrosion behavior of carbon steel under storage conditions.

4.2. Role of dissolved O_2

Anaerobic corrosion of carbon steel is considered to occur slowly due to the limitation of the rate of H_2O reduction on the steel surface.

The primary product of anaerobic corrosion of steel is $\text{Fe}(\text{OH})_2$, the formation of which takes place by the reaction



However, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ is considered to be thermodynamically and kinetically unstable and will turn into other iron oxides/hydroxides depending on the effect of redox conditions of the environment:



Under anaerobic conditions, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ usually transforms to magnetite Fe_3O_4 by the Shikorra reaction:



Increasing temperature and pH also contribute to the formation of Fe_3O_4 . However, in the presence of O_2 , Fe(III) oxides / oxyhydroxides become the products of the corrosion process. Elevated levels of O_2 contribute to the formation of α -, β - and γ - FeOOH , and trace amounts cause the formation of Fe(II) / Fe(III) LDH (GR). The steady state in the system of corrosive iron in the presence of oxygen is reached within 4 days [35]. With O_2 increasing, the fraction of

Fe(III) phases increased due to the formation of γ -Fe₂O₃, and then α -Fe₂O₃ over the surface layer of Fe₃O₄. The iron oxyhydroxide phases under reducing conditions and the presence of an excess of Fe²⁺ can be reduced to Fe₃O₄: the β -FeOOH > γ -FeOOH >>> α -FeOOH [36]. Based on the foregoing, it is expected that while reducing the oxygen content, iron oxyhydroxides of any crystallographic modification will be reduced to magnetite, since the conditions become more and more oxygen-free over time [37].

4.3. Role of groundwater anions

The groundwater contacted by the geological storage clay buffer will be very saline and contain anions such as HCO₃⁻ / CO₃²⁻ and SO₄²⁻. It is known that HCO₃⁻ / CO₃²⁻ anions contribute to an increase in the stability of phases containing Fe(II) cations, while anions Cl⁻ contribute to the stability of Fe(III) compounds [34]. Consequently, the composition of the products of the corrosion process on the surface of the steel container will be in a complex dependence on the dissolved O₂, pH and the content of anions in the solution.

4.3.1. Effect of chloride anions

The formation of corrosion products at the interface of the steel / bentonite takes place under conditions of the iron / bentonite interaction [38]:

- The chloride front is generated along the bentonite block and moves towards the heat source.
- Chloride at the interface of Fe / bentonite is unevenly distributed.
- Destruction of the surface of the steel begins from the beginning of the test, the deposition of salts and dust can play an important role in the initiation of corrosion.
- The dispersed particles of iron accumulate chlorides, and the binding of sulphates passes over a longer time.
- Accumulative chlorides take place at the base of pits and corrosion products formed at the interface.
- The formation of corrosion products in unsaturated conditions and low pH values begins with the precipitation of Fe(OH)₃ and lepidocrocite with admixture of goethite. The polycondensation of primary corrosion products leads to the formation of oxide phases (hematite, maghemite and, finally, magnetite).
- Chloride, due to its hygroscopicity, initiates electrochemical corrosion at relative humidity (~ 50 %).
- At the interface with bentonite, the corrosion of steel is slight and is localized on the surface of bentonite in areas rich in Cl.
- Under reducing conditions and a relative humidity of 50 %, the layer of corrosion products covering the Fe particles was only a few tens of nanometers thick, despite the high reactivity of the iron particles.
- Cl-rich phase formation is possible: akaganite was identified at the base of the pits on the surface of the steel.

Several authors have previously shown that Cl⁻ has the ability to accelerate the oxidation of Fe²⁺ to Fe³⁺ in the presence of trace amounts of O₂⁻ [39 – 43].

Kurimura [44] suggested that this oxidation is catalyzed by chelation and can be facilitated by the mechanism of bridging the ligand involving Cl^- , as it was observed in the oxidation of Cr^{2+} to Cr^{3+} [45]. If there is a small amount of O_2 , Green Rust structures can form as intermediate products of corrosion. However, in addition to further oxidation before the formation of FeOOH , GR can forage into magnetite at pH above 5 (as expected for groundwater of a geological repository), by dehydration and oxidation [46]. In the presence of high concentration $[\text{Cl}^-]$, an excess of Cl^- can enter the GR structure, which leads to further oxidation of FeII to FeIII to ensure the electroneutrality of the structure. This increase in the $\text{Cl}^- : \text{Fe}$ ratio leads to the formation of $\gamma\text{-FeOOH}$ [40, 46 – 50].

Refait and Genin [40] studied the effect of the ratios of Cl^- and OH^- on the phase distribution in iron corrosion products. They noted that an increase in $[\text{Cl}^-]$ environment was favored by the formation of $\gamma\text{-FeOOH}$ due to the oxidation of Fe_3O_4 . Taylor [51] suggested that this effect is associated with the predominant adsorption of Cl^- as compared with OH^- on the surface of Fe , which will prevent the formation of Fe_3O_4 . Therefore, there is a competition between the formation of Fe_3O_4 at low $[\text{Cl}^-]$ and the formation of $\gamma\text{-FeOOH}$ at high $[\text{Cl}^-]$.

In addition, at a very high concentration of $[\text{Cl}^-]$, intercalation of Cl^- into the GR structure is possible, which causes its oxidation and transformation into $\beta\text{-FeOOH}$, rather than $\gamma\text{-FeOOH}$ [47].

4.3.2. Effects of bicarbonate / carbonate

The presence of $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ accelerates both anodic and cathodic reactions associated with corrosion. The acceleration of the cathodic reaction is due to the increased content of H^+ as a result of the dissociation of HCO_3^- , and the anodic reaction is accelerated due to the stabilization of Fe^{2+} by complexation with the formation of such complexes as FeHCO_3^+ , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ and $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ [52 – 59]. In addition, an increase in the $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ content in the environment favor the appearance of CO_3^{2-} containing corrosion products [55]. Depending on environmental conditions, siderite (FeCO_3), as it is known, competes with chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [60 – 63]. It is known as well that FeCO_3 is the main corrosion product formed on the surface of steel pipelines exposed to groundwater saturated with soils [57]. $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ was found as a product of steel corrosion in low oxygen content clayey media.

Previous authors have shown that a high concentration of $[\text{Fe}^{2+}]$, moderate $[\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}]$, and slightly alkaline pH will contribute to the formation of $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, rather than siderite, FeCO_3 [54, 63 – 68]. According to the Pourbaix diagrams for media containing Fe in $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$, it shows that $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ is formed under weakly alkaline conditions, but it is metastable with respect to FeCO_3 . Therefore, it is possible that, under certain conditions and periods of evolution, the storage of $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ can be thermodynamically transformed into FeCO_3 . This is consistent with the observation of the inner layers of $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ and the outer layers of FeCO_3 , found in archaeological artifacts exposed to carbon-free, carbon-free groundwater [54, 60, 61, 63, 65, 69].

4.3.3. Effects of sulfate

Previous studies of the effect of SO_4^{2-} on carbon steel corrosion suggest that SO_4^{2-} is an aggressive anion against steel corrosion in anoxic and alkaline environments [54, 70 – 77]. The

paper [77] suggest that this is due to the destruction of protective oxides due to accelerated dissolution caused by the replacement of adsorbed anions with hydroxyl-ON-anions SO_4^{2-} , which leads to an increase in the area of local cathodes. Others attribute its aggressiveness to an increase in the conductivity of the solution [78] or to the formation of complexes with iron, such as those observed in the case of $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ [71]. In addition, several studies have shown that carbon steel is susceptible to pitting corrosion in the presence of SO_4^{2-} [73, 76, 77]. However, these studies were carried out in solutions containing HCO_3^- with a small amount of Cl^- , which can influence the change in the corrosion behavior of steel compared to model conditions in the presence of only SO_4^{2-} anions.

4.3.4. Effect of microorganisms on formation of phases

According to [7], the presence of sulfate-reducing bacteria leads to the formation of iron sulfide particles on the steel surface and has little effect on the service life of canisters under conditions of limited diffusion.

According to research data, the corrosion rate of carbon steel in the absence of bentonite gradually decreased over 7 years, which corresponded to the period of formation of protective layers of magnetite, makinovite, hydroxychloride and siderite with admixture of goethite. Microbiological studies have revealed the presence of thermophilic bacteria, which in the course of their vital activity restore sulphates and thiosulphates on the metal surface.

Upon direct contact of carbon steel samples with bentonite, the corrosion rate was 2 mm / year. The main product of corrosion is magnetite. Microbiological studies have confirmed that in highly compacted bentonite the viability of microorganisms is limited.

4.4. Geochemical modeling of processes at steel–bentonite interface

Analyzing the effect of steel-bentonite interaction on the safety of a geological repository of radioactive waste, in the course of geochemical modeling focuses on the following aspects [79]:

- Studying the physical properties of iron-containing bentonites and the interpretation of geochemical and mineralogical data in light of the pressure of swelling and hydraulic conductivity.
- Use as analogues of iron artifacts buried in clay sediments or the study of iron-enriched modified volcanic rocks.
- Preliminary modeling data for combined reactive transport indicate a spatially limited effect of Fe-smectite.
- The role of Fe-smectite in storage safety strongly depends on its design: geochemical and transport conditions in the host rock, the amount of iron-containing components and the mass ratio between iron and bentonite material.

A reactive transport model with the CrunchFlow code was used to simulate anaerobic corrosion of the steel shell and the interaction of iron with bentonite buffer [80].

In general, the change will remain spatially limited for a very long time. However, with an increase in pH above 9, an increase in the solubility of the montmorillonite fraction was observed. The factors contributing to the increase in pH turned out to be the slow precipitation of iron oxides or hydroxides and, microbiologically, the reduction of sulphate with the

consumption of hydrogen resulting from corrosion as an electron donor. When taking into account the last redox process, the maximum changes were observed in the area of about 7 cm.

The main reasons for the limited impact of the steel shell on the buffer are:

- Limited Fe mass in the shell, which limits the effects of corrosion.
- Low solubility of corrosion products, limiting the diffusion flow of iron into the buffer.
- The stability of montmorillonite and its low dissolution rate, especially during corrosion.

Simulation of changes in the mineral composition at the steel-bentonite interface [81] shows that bertierin is the dominant transformation product, which, when simulated for more than 10000 years, is replaced by siderite. The sequence of solid products in the process of phase transformations is given as follows: magnetite → cronstedite → berthierine → chlorite.

The results of this modeling work show that key data for iron silicates (for example, kinetic data, solubilities and interfacial free energies of a mineral fluid) should be entered into the calculation, and a natural analogue should be selected for research.

The study [82] presents the results of geochemical modeling conducted in three stages. The first stage included the simulation of the composition of bentonite pore water, the study of probable sorption processes and the mineral and composition of sediments. The second is the study of chemical processes occurring on the surface of the steel, which provided information about the source of iron. The third is to combine the results of the first and second stages into a one-dimensional transport model in which iron ions diffuse through bentonite with simultaneous passage of chemical reactions.

Geochemical modeling was performed using PHREEQC 12.2 [83]. Thermodynamic constants for providing basic chemical data were obtained from the HATCHES NEA 17 Database [84].

It was calculated that the maximum amount of iron ions sorbed on bentonite from both ion exchange (2.2 wt. %) and surface complexation (0.2 wt. %) were significantly lower than the mass of iron in the clay phase (~ 7 %). In the simulation, the deposition of mineral iron was taken into account, which is consistent with preliminary petrographic results.

The updated version of the reactive transport model [85] takes into account:

- (1) The presence of three types of sorption centers in bentonite.
- (2) Kinetically controlled corrosion of the can.
- (3) Kinetically controlled precipitation of magnetite.
- (4) Ni²⁺ competition effect for sorbing sites.

The development of this model should be associated with the data of laboratory experiments and archaeological analogues:

- (1) Consider illitization, concentration changes and precipitation of clay minerals.
- (2) The inclusion in the calculation of the gaseous phase.
- (3) Addition of microbiological processes.
- (4) Allowance for restoring SO₄²⁻ equilibrium S²⁻ = SO₄²⁻.

5. Conclusions

1. An important aspect of ensuring the long-term stability of the geological repository of spent fuel and radioactive waste with a high level of activity, developed within the SKB concept, is the study of physicochemical processes taking place at non-interface material canisters - bentonite buffer located in crystalline rocks.

2. The corrosion properties of a steel container under DGR conditions are determined by the environmental conditions, in particular, the degree of saturation of the storage with water, temperature gradients, redox conditions, chemical composition of pore water, microorganism activity, mass transfer, residual stress and external loads and the gas transport mechanism.
3. Changes in the buffer material under the influence of the corrosion process at the steel-bentonite interface are local and do not cause critical changes in the buffer properties. At the same time, as the salinity of groundwater entering the storage facility has an instant negative effect on the ability of the MX-80 to swell freely and retain its plasticity, thereby reducing the ability to heal itself.

References

1. K. Idemitsu, S. Yano, X. Xia, Y. Kikuchi, Y. Inagaki, T. Arima. Migration behavior of iron in compacted bentonite under reducing condition using electromigration. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2003, 757, II3.7.1-8.
2. G. Kamei, C. Oda, S. Mitsui, M. Shibata, T. Shinozaki. Fe(II)–Na ion exchange at interlayers of smectite: adsorption–desorption experiments and a natural analogue. *Eng. Geology*, 1999, 54, 15-20.
3. J. W. Stuki, P. F. Low, C. B. Roth, D. C. Golden. Effects of oxidation state on octahedral iron on clay swelling. *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32, 357-362.
4. J. E. Kostka, J. Wu, K. H. Nealson, J. Stuki. The impact of structural Fe(III) reduction by bacteria on the surface chemistry of smectitic clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1999, 63, 3705-3713.
5. J. Wilson, D. Savage, J. Cuadros, M. Shibata, K. V. Ragnarsdottir. The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic consideration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, 306-322.
6. J. Wilson, G. Cressey, B. Cressey, J. Cuadros, K. V. Ragnarsdottir, D. Savage, M. Shibata. The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70, 323-336.
7. S. Necib, N. Diomidis, P. Keech, M. Nakayama. Corrosion of carbon steel in clay environments relevant to radioactive waste geological disposals, Mont Terri rock laboratory (Switzerland). *Swiss J. Geo Sci.*, 2017, 110, 329-342.
8. F. T. Madsen. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, 1998, 33, 109-129.
9. A. E. Milodowski, M. R. Cave, S. J. Kemp, H. Taylor, B. P. Vickers, K. Green, C. L. Williams, R. A. Shaw. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments, Phase 1. SKB TR-09-02, 2009, Svensk Karnbranslehantering AB.
10. P. Sellin, O. X. Leupin. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – A review. *Clays & Clay Minerals*, 2013, 61, 477-498.
11. F. Arbaoui, S. A. Amzert, M. C. N. Boucherit. Corrosion of aqueous solution. *J. Fund. & Appl Sci.*, 2017, 9, 1300-1319.
12. D. Svensson, S. Hansen. Environmental Recycling. *Clays & Clay Minerals*, 2013, 61, 566-579.

13. N. R. Smart, L. Carlson, F. M. I. Hunter, O. Karnland, A. M. Pritchard, A. P. Rance, L. O. Werme. Interactions between iron products and bentonite. Serco Assurance Report SA/EIG/12156/C001, 2006.
14. M. L. Schlegel, Ch. Bataillon, K. Benhamida, C. Blanc, D. Menut, J.-L. Lacour. Metal corrosion and argillite transformation at the water-saturated, high-temperature iron–clay interface: A microscopic-scale study. *Appl. Geo Chem.*, 2008, 23, 2619-2633.
15. S. Kaufhold, A. W. Hassel, D. Sanders, R. Dohrmann. Corrosion of high-level radioactive waste ironing canisters. *J. Hazard Mater.*, 2015, 285, 464-473.
16. E. Torres, M. J. Turrero, P. L. Martin. Geochemical Processes at the carbon steel / bentonite interface in repository conditions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, 985, 0985–NN11–14.
17. H. J. Herbert, H. C. Moog. Cation exchange, interlayer spacing, MX–80 bentonite in high molar saline solutions. *Eng. Geology*, 1999, 54, 55-65.
18. M. H. Bradbury, B. Baeyens. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX–80 bentonite. *J. Contaminant Hydrology*, 2003, 61, 329-338.
19. L. Carlson, O. Karnland, V. M. Oversby, A. P. Rance, N. R. Smart, M. Snellman, M. Vahanen, L. O. Werme. Experimental studies of interactions between anaerobically corroding iron and bentonite. *Phys. & Chem. Earth*, 2006, 32, 334-345.
20. K. Ueno, T. Suyama, T. Ishidera, T. Sato. Ten-year interaction of carbon steel coupon and compacted bentonites. *Clay Sci.*, 2011, 15, 89-102.
21. P. Wersin. Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS–3 concept. Posiva SKB Report: R–08–34, 2007.
22. Ch. W. Davies, C. T. Davie, E. A. Charles, M. L. White. Physicochemical and geotechnical alterations to the MX–80 bentonite at the waste canister interface in an engineered barrier system. *Geo Sci.*, 2017, 7, 69, 1-24.
23. F. A. Martin, C. Bataillon, M. L. Schlegel. Corrosion of iron and low alloyed steel within a water saturated brick of clay under anaerobic deep geological disposal conditions: An integrated experiment. *J. Nucl. Mater.*, 2008, 379, 80-90.
24. Bentonite–Iron Interactions in Natural Occurrences and in Laboratory. The effects of the interactions on the properties of Bentonite: A literature survey. Nuria Marcos Working Report 2003–55, 2003.
25. Bentonite–Iron Interactions in Natural Occurrences and in Laboratory. Bentonite–iron interactive surveillance survey. Nuria Marcos Working Report 2003–55, 2003.
26. F. King. Nuclear Waste Management Organization Report No. NWMO TR–2007–01, 2007.
27. D. W. Shoesmith. Assessing the corrosion performance of high-level nuclear waste containers. *Corrosion*, 2006, 62, 703-722.
28. J. McMurry, B. M. Ikeda, S. Stroes–Gascoyne, D. A. Dixon. Evolution of a Canadian geologic repository: Defective container scenario. Atomic Energy of Canada Ltd. Report No. 06819–REP–01200–10127–R00, 2004.
29. N. R. Smart, D. J. Blackwood, L. Werme. Part 1 – Electrochem. Aspects. *Corrosion*, 2002, 58, 547-559.
30. M. L. Schlegel, S. Necib, S. Daumas, M. Labat, C. Blanc, E. Foy, Y. Linard. Corrosion at the carbon steel–clay borehole water interface under anoxic alkaline and fluctuating temperature conditions. *Corrosion Sci.*, 2018, 136, 70-90.

31. J. Stoullil, J. Kanoka, M. Kouril, H. Parschov, P. Novk. Impudence of temperature on corrosion rate and porosity of corrosion products of carbon steel in anoxic bentonite environment. *J. Nucl. Mater.*, 2013, 443, 20-25.
32. A. M. El-Shamy, M. F. Shehata, A. I. M. Ismai. Effect of moisture contents of bentonitic clay on the corrosion behavior of steel pipelines. *Appl. Clay Sci.*, 2015, 114, 461-466.
33. N. R. Smart, B. Reddy, A. P. Rance, D. J. Nixon, N. Diomidis. The anaerobic corrosion of carbon steel in saturated compacted bentonite in the Swiss repository concept. *Corrosion Eng. Sci. & Technol.*, 2017, 52, 113-126.
34. F. King, M. Kolar. Simulation of the anaerobic corrosion of carbon steel used fuel containers using the steel corrosion model version 1.0 (SCM V1.0). *Nucl. Waste Manag. Org. Report No. NWMO TR-2012-07*, 2012.
35. K. Mabuchi, Y. Horii, H. Takahashi, M. Nagayama. Effect of temperature and dissolved oxygen on the corrosion behavior of carbon steel in high-temperature water. *Corrosion*, 1991, 47, 500-508.
36. T. Ishikawa, Y. Kondo, A. Yasukawa, K. Kandori. Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides. *Corrosion Sci.*, 1998, 40, 1239-1251.
37. F. King, S. Stroes, G. Squot. The Ontario Power Generation Report No. 1, 06819-REP-01200-1002-R00, 2000.
38. E. Torres, M. J. Turrero, A. Escribano, P. L. Martin. Long-term Performance of Engineered Barrier Systems PEBS. Grant Agreement No: FP7 249681, 2007.
39. K. Porsch, A. Kappler. Fe(II) oxidation by molecular O₂ during HCl extraction. *Environ. Chem.*, 2011, 8, 190-197.
40. P. Refait, J. M. R. Genin. The oxidation of ferrous hydroxide in chloride-containing aqueous media and Pourbaix diagrams of green rust one. *Corrosion Sci.*, 1993, 34, 797-819.
41. F. M. Al-Kharafi, B. G. Ateya, R. M. Abdallah. Electrochemical behavior of low carbon steel in concentrated carbonate chloride brines. *J. Appl. Electrochem.*, 2002, 32, 1363-1370.
42. S. El-Egamy, W. A. Badaway. Passivity and passivity breakdown of 304 stainless steel in alkaline sodium sulphate solutions. *J. Appl. Electrochem.*, 2004, 34, 1153-1158.
43. N. J. Laycock, R. C. Newman. Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials. *Corrosion Sci.*, 1997, 39, 1771-1790.
44. Y. Kurimura, R. Ochiai, N. Matsuura. Oxygen oxidation of ferrous ions induced by chelation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, 41, 2234-2239.
45. J. J. Ulrich, F. C. Anson. Ligand bridging by halide in electrochemical oxidation of chromium(II) at mercury electrodes. *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 195-200.
46. R. M. Taylor. Influence of chloride on the formation of iron-oxides from Fe(II) chloride. II. Effect of [Cl] on the formation of lepidocrocite and its crystallinity. *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32, 175-180.
47. P. Refait, J. M. R. Genin. The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxylchloride beta-Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution: The formation of akaganeite vs goethite. *Corrosion Sci.*, 1997, 39, 539-553.
48. U. Schwertmann, H. Fechter. The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Minerals*, 1994, 29, 87-92.

49. D. Rezel, P. Bauer, J. M. R. Genin. Superparamagnetic behavior and hyperfine interactions in ferrous hydroxide II and green rust I. *Hyperfine Interactions*, 1988, 42, 1075-1078.
50. A. A. Olowe. J. M. R. Genin. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulfated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants. *Corrosion Sci.*, 1991, 32, 965-984.
51. R. M. Taylor. Influence of chloride on the formation of iron-oxides from Fe(II) chloride. I. Effect of $[Cl] / [Fe]$ on the formation of magnetite. *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32, 167-174.
52. C. T. Lee, M. S. Odziemkowski, D. W. Shoesmith. An *in situ* Raman-electrochemical investigation of carbon steel corrosion in $Na_2CO_3 / NaHCO_3$, Na_2SO_4 , and $NaCl$ solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, B33-B41.
53. C. T. Lee, Z. Qin, M. Odziemkowski, D. W. Shoesmith. The influence of groundwater anions on the impedance behavior of carbon steel corroding under anoxic conditions. *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 1558-1568.
53. P. Refait, J. A. Bourdoiseau, M. Jeannin, D. D. Nguyen, A. Romaine, R. Sabot. Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions. *Electrochimica Acta*, 2012, 79, 210-217.
55. E. B. Castro, C. R. Valentini, C. A. Moína, J. R. Vilche, A. J. Arvia. The influence of ionic composition on the electrodisolution and passivation of iron electrodes in potassium carbonate-bicarbonate solutions in the 8.4 – 10.5 pH range at 25 °C. *Corrosion Sci.*, 1986, 26, 781-793.
56. E. B. Castro, J. R. Vilche, A. J. Arvia. Iron dissolution and passivation in K_2CO_3 – $KHCO_3$ solutions. Rotating-ring-disk electrode and XPS studies. *Corrosion Sci.*, 1991, 32, 37-50.
57. B. W. A. Sherar, P. G. Keech, Z. Qin, F. King, D. W. Shoesmith. Nominally anaerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline environments. *Corrosion*, 2010, 66, 045001, 1-11.
58. K. Videm, A. M. Koren. Corrosion, passivity, and pitting of carbon steel in aqueous-solutions of HCO_3^- , CO_2 , and Cl^- . *Corrosion*, 1993, 49, 746-754.
59. L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate / carbonate. *Electrochimica Acta*, 2000, 46, 111-117.
60. M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy. Long term corrosion behavior of low-carbon steel in anoxic environment: Characterization of archaeological artifacts. *J. Nucl. Mater.*, 2008, 379, 118-123.
61. M. Saheb, D. Neff, L. Bellot–Gurlet, P. Dillmann. Raman study of a deuterated iron hydroxycarbonate to assess long-term corrosion mechanisms in anoxic soils. *J. Raman Spectroscopy*, 2011, 42, 1100-1108.
62. M. Saheb, D. Neff, P. Dillmann, H. Matthiesen, E. Foy, L. Bellot–Gurlet. Multisecular corrosion behavior of low carbon steel in anoxic soils: Characterization of corrosion system on archaeological artifacts. *Mater. & Corrosion*, 2009, 60, 99-105.
63. I. Azoulay, C. Remazeilles, P. Refait. Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. *Corrosion Sci.*, 2012, 58, 229-236.

64. V. Pandarinathan, K. Lepkova, W. van Bronswijk. Chukanovite ($\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) identified as a corrosion product at sand-deposited carbon steel in CO_2 -saturated brine. *Corrosion Sci.*, 2014, 85, 26-32.
65. C. Remazeilles, P. Refait. Fe(II) hydroxycarbonate $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier transform infrared spectroscopy. *Polyhedron*, 2009, 28, 749-756.
66. M. L. Schlegel, C. Bataillon, C. Blanc, D. Pret, E. Foy. Anodic activation of iron corrosion in clay media under water-saturated conditions at 90 degrees C: Characterization of the corrosion interface. *Environ. Sci. & Technol.*, 2010, 44, 1503-1508.
67. M. L. Schlegel, C. Bataillon, F. Brucker, C. Blanc, D. Pret, E. Foy, M. Chorro. Corrosion of metal iron in contact with anoxic clay at 90 degrees C: Characterization of the corrosion products after two years of interaction. *Appl. Geo Chem.*, 2014, 51, 1-14.
68. S. Savoye, L. Legrand, G. Sagon, S. Lecomte, A. Chausse, R. Messina, P. Toulhoat. Experimental investigations on iron corrosion products formed in bicarbonate / carbonate containing solutions at 90 degrees C. *Corrosion Sci.*, 2001, 43, 2049-2064.
69. Y. Leon, M. Saheb, E. Drouet, D. Neff, E. Foy, E. Leroy, J. J. Dynes, P. Dillmann. Interfacial layer on archaeological mild steel corroded in carbonated anoxic environments studied with coupled micro and nano probes. *Corrosion Sci.*, 2014, 88, 23-35.
70. K. Azumi, M. Seo. Corrosion behavior of titanium-clad carbon steel in weakly alkaline solutions. *Corrosion Sci.*, 2003, 45, 413-426.
71. Y. Benamor, L. Bousselmi, H. Takenouti, E. Triki. Influence of sulphate ions on corrosion mechanism of carbon steel in calcareous media. *Corrosion Eng. Sci. & Technol.*, 2005, 40, 129-136.
72. E. M. Rus, I. Baldea, C. Calin. OLT-35 low carbon steel corrosion in presence of sulfate ions. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, 2007, 52, 137-146.
73. G. Vatankhah, M. Drogowska, H. Menard, L. Brossard. Electrodisolution of iron in sodium sulfate and sodium bicarbonate solutions at pH 8. *J. Appl. Electrochem.*, 1998, 28, 173-183.
74. M. S. Rahman, S. Divi, D. Chandra, J. Daemen. Effect of different salts on the corrosion properties of friction type A607 steel rock bolt in simulated concentrated water. *Tunneling & Underground Space Technol.*, 2008, 23, 665-673.
75. P. Smith, S. Roy, D. Swailes, S. Maxwell, D. Page, J. Lawson. A model for the corrosion of steel subjected to synthetic produced water containing sulfate, chloride and hydrogen sulfide. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, 66, 5775-5790.
76. K. Premlall, J. H. Potgieter, S. Sanja. Laser surface treatment to inhibit observed corrosion of reinforcing steel in sulphate: Alkaline media. *Anti-Corrosion Methods & Materials*, 2011, 58, 267-284.
77. Z. Zhu, X. Jiao, X. Tang, H. Lu. Effects of SO_4^{2-} -concentration on corrosion behavior of carbon steels. *Anti-Corrosion Methods & Materials*, 2015, 62, 322-326.
78. G. Singh. A survey of underground mine waters from Indian coal mines. *Int. J. Mine Waters*, 2006, 5, 21-32.
79. P. Wersin, M. Snellman. Impact of iron on the performance of clay barriers in waste disposal systems. SKB Report R-08-45 on the status of research and development, 2008.

80. M. Birgersson, P. Wersin. KBS-3H reactive transport modeling of iron–bentonite interactions, an update for the report. Olkilu Working Report 2013-02, 2013.
81. D. Savage, C. Watson, S. Benbow, J. Wilson. Modeling iron–bentonite interactions. *Appl. Clay Sci.*, 2010, 47, 91-98.
82. F. M. I. Hunter, F. Bate, T. G. Heath, A. Hoch, L. O. Werme. Investigation of iron transport into bentonite from anaerobically corroding steel: A geochemical modeling study. Int. Meeting “Clays in natural and Engineering Barriers for Radioactive Waste Confinements, 2007, Lille, 29-30.
83. D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo. User’s guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. US Geological Survey Water - Resources Investigations Report 99-4259, 1999.
84. K. A. Bond, T. G. Heath, C. J. Tweed. HATCHES: A referenced thermodynamic database for chemical equilibrium studies. Nirex Report NSS/R379, 1997.
85. Ch. Lu, J. Samper, B. Fritz, A. Clement, L. Montenegro. Interactions of corrosion products and bentonite: An extended multicomponent reactive transport model. *Phys. & Chem. Earth*, 2011, 36, 1661-1668.

ფიზიკურ ფაქტორთა ბავლეზა სისხლის მოცულობით ბასავალზე

მ. ჩიხლაძე¹, მ. ჩიხლაძე², ო. კეთილაძე²

¹ შპს „ავერსის კლინიკა“

² საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

chikhladze_manana@mail.ru

მიღებულია 2019 წლის 25 მარტს

ანოტაცია

ნაშრომში განხილულია სისხლის მოცულობით გასავალზე სისხლის წნევის გრადიენტისა და ჰემოდინამიკური წინაღობის გავლენა. ფიზიკის დებულებებზე დაყრდნობით ახსნილია სისხლის მოძრაობისა და წნევის გრადიენტის წარმოშობის მექანიზმი. მოცემულია ნორმაში სისხლის სიჩქარისა და „ჭარბი“ წნევის სიდიდეები სხვადასხვა სისხლძარღვებში.

გულსისხლძარღვთა სისტემაში გული წარმოადგენს ბიოლოგიურ ტუმბოს, რომლის მუშაობა უზრუნველყოფს ადამიანის ორგანიზმში სისხლძარღვების საშუალებით სისხლის ცირკულაციას. მუდმივად მოძრავი სისხლი ასრულებს სასიცოცხლოდ მნიშვნელოვან ფუნქციას, კერძოდ, სხეულის ყველა ორგანოსა და ქსოვილს უწყვეტ რეჟიმში აწვდის ჟანგბადს, საკვებ ნივთიერებებს და ამავდროულად ორგანიზმიდან გამოჰყავს ნახშირორჟანგი, მეტაბოლიზმის პროდუქტები და სასიცოცხლო მოქმედების ნარჩენები.

ეკონომიკურად განვითარებულ ქვეყნებში გულსისხლძარღვთა სისტემის დაავადებები სიკვდილიანობის ერთ-ერთი ძირითადი მიზეზია. გულსისხლძარღვთა ფუნქციონირების ანალიზისათვის საჭიროა იმ მარტივ ფიზიკურ კანონზომიერებათა ცოდნა, რომლებიც მართავს სისხლის მიმოქცევის სისტემაში მიმდინარე პროცესებს.

სტატიაში შევხებით იმ ფიზიკურ პროცესებს, რომლებიც განაპირობებს სისხლის ცირკულირებას ორგანიზმში.

ორგანიზმის სიცოცხლისუნარიანობისათვის აუცილებელია მის ცალკეულ ორგანოში სისხლის მოცულობითი გასავალის საჭირო მნიშვნელობის უზრუნველყოფა. სისხლის მოცულობითი გასავალი (მოცულობითი სიჩქარე) ჰემოდინამიკის ძირითადი განტოლების თანახმად ტოლია:

$$Q = \frac{\Delta p}{Z}, \quad (1)$$

სადაც Δp სისხლის ნაკადის წნევის ცვლილებაა სისხლძარღვის Z ჰემოდინამიკური წინაღობის გასწვრივ. მაგალითად, თავის ტვინში სისხლის ნაკადი განისაზღვრება მის არტერიებსა და ვენებს შორის წნევათა სხვაობის ფარდობით ტვინის სისხლის კალაპოტის წინაღობასთან. სისხლძარღვთა წინაღობა გამოითვლება ფორმულით

$$Z = \frac{8\eta L}{\pi r^4}. \quad (2)$$

აქ L სისხლძარღვის განსახილველი ნაწილის სიგრძეა, r – სანათურის რადიუსი, ხოლო η – სისხლის სიბლანტის კოეფიციენტი). ფორმულის (2) ფორმულაში (1) შეტანით მიიღება:

$$Q = \frac{\pi r^4 |\text{grad } p|}{128 \eta}, \quad (3)$$

რომლის თანახმად წნევის გრადიენტის $\text{grad } p \approx -\Delta p / L$ არსებობა სისხლძარღვის გასწვრივ სისხლის ნაკადის მამოძრავებელი ძალაა.

ჰემოდინამიკის ძირითადი განტოლების თანახმად, ორგანოში სისხლის ნაკადის საჭირო მნიშვნელობის მისაღწევად ორი გზა არსებობს: წნევის გრადიენტის არსებობა სისხლძარღვთა კალაპოტის შესაბამის ნაწილში ან მისი წინაღობის ცვლილება.

განვიხილოთ სისხლის წნევის გრადიენტის წარმოქმნის მექანიზმი. გული ორგანიზმის მუდმივმოქმედი ორგანოა, მისი მარცხენა პარკუჭის პერიოდული შეკუმშვა იწვევს სისხლის პერიოდულ გადასროლას აორტაში. რასაც თან სდევს აორტის კედლების პერიოდული დრეკადი დეფორმაცია (გაჭიმვა). შედეგად აღძრულ დრეკადობის ძალას სისხლძარღვის ღერძის მიმართ აქვს როგორც მართობი, ასევე – მხები მდგენელი. პირველი მათგანი განაპირობებს სისხლის ნაკადის უწყვეტობას, მეორე კი – არტერიათა კედლების დრეკად რხევას – პულსაციას. ამ რხევის გავრცელებას სისხლძარღვებში უწოდებენ პულსის ტალღას. იგი გამოწვეულია აორტისა და სისხლძარღვთა კედლების ელასტიურობით. სისხლძარღვთა კედლები რომ ხისტი ყოფილიყო, სისხლის წნევა, რომელიც წარმოიქმნებოდა სისტოლისას სისხლის გულიდან გამოტყორცნის მომენტში, უცვლელად გადაეცემოდა პერიფერიებს. რეალურად კი, სისხლძარღვის კედლების დრეკადობის გამო, მსხვილი სისხლძარღვები (აორტა, არტერიები, არტერიოლები) სისტოლისას იჭიმება, ღებულობს მეტ სისხლს ვიდრე გადასცემს პერიფერიებს, რის შედეგადაც წნევა მატულობს. სისტოლური წნევა ნორმაში ≈ 16 კპა-ის ტოლია. დიასტოლისას სისხლძარღვთა კედლები დუნდება და იმ პოტენციური ენერგიის ნაწილი, რომელიც მიიღეს გულიდან სისხლის საშუალებით, გადადის კინეტიკურ ენერგიაში. ამასთან ნარჩუნდება გარკვეული წნევა – დიასტოლური წნევა, რომელიც ნორმაში ≈ 11 კპა-ია.

გულის თითოეული შეკუმშვისას გადასროლილი სისხლი მოძრაობს არტერიებში, გადმოსროლისას შექმნილი კინეტიკური ენერგიის ნაწილისა და სისხლძარღვთა გაჭიმული ნაწილის პოტენციურ ენერგიათა ურთიერთგარდაქმნების შედეგად.

პულსის ტალღა შეიძლება განვმარტოთ როგორც სისტოლის შედეგად აორტისა და არტერიებში გავრცელებული მომატებული – „ჭარბი“ წნევის ტალღა და ჩავწეროთ მისი დამოკიდებულება კოორდინატსა და დროზე. როგორც ყველა რთული პერიოდული პროცესი, პულსის ტალღაც, ფურიეს თეორემის თანახმად, წარმოვიდგინოთ ჰარმონიკების ჯამის სახით, რომლის ძირითადი ტონის – პირველი ჰარმონიკის განტოლებაა:

$$p(x, t) = p_0 e^{-\alpha x} \cos \omega (t - x/v), \quad (4)$$

სადაც $p(x) = p_0 e^{-\alpha x}$ წნევის ამპლიტუდაა გულიდან x მანძილით დაშორებულ წერტილში. იგი მცირდება აორტიდან პერიფერიებისკენ. α კოეფიციენტი ახასიათებს ტალღის მილევადობას.

თუ გავითვალისწინებთ, რომ თანაფარდობა (1) „ჭარბი“ წნევის განტოლებაა, მაშინ სისხლძარღვებში არსებული სისხლის წნევა იქნება $p_{ext} + p_0 e^{-\alpha x} \cos \omega (t - x/v)$. აქ

p_{ext} სისხლძარღვთა კედლებზე გარე მხრიდან ქსოვილის მიერ წარმოებული წნევაა (იგი მიახლოებით ატმოსფერულ წნევას p_{atm} ემთხვევა), ხოლო v – პულსის ტალღის სიჩქარე მსხვილ სისხლძარღვებში, რომელიც გამოითვლება მოენს–კორტევეგას ფორმულით:

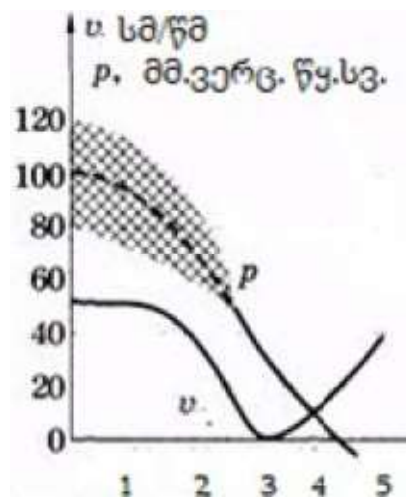
$$v = \sqrt{\frac{El}{\rho d}}, \quad (5)$$

სადაც E სისხლძარღვთა კედლების დრეკადობის მოდულია, l – მისი სისქე. ფორმულიდან (5) გამომდინარე ვასკვნიტ, რომ რაც უფრო ხისტია სისხლძარღვი და სქელია მისი კედლები (ანუ მცირეა სანათურის დიამეტრი), მით მეტია პულსის ტალღის სიჩქარე.

თუ ცნობილია სისხლის Q მოცულობითი გასავალი და სისხლძარღვთა ჰემოდინამიკური წინაღობა, შეიძლება გამოვთვალოთ სისხლის წნევა სისხლძარღვის ნებისმიერ წერტილში:

$$p = p_0 - \Delta p = p_0 - QZ, \quad (7)$$

სადაც p_0 სისხლის წნევაა გულის პარკუჭში, Z – გულიდან სისხლძარღვის მოცემულ წერტილამდე ჰემოდინამიკური წინაღობა.



სურათი 1. ნორმაში სისხლის სიჩქარისა და (ატმოსფერული წნევის მიმართ) „ჭარბი“ წნევის სიდიდეები სხვადასხვა სისხლძარღვებში: 1 – მსხვილი არტერიები, 2 – არტერიოლები, 3 – კაპილარები, 4 – ვენები და 5 – ღრუ ვენები გულში ჩადინებისას.

სურათზე 1 მოცემულია ნორმაში სისხლის სიჩქარისა და (ატმოსფერული წნევის მიმართ) „ჭარბი“ წნევის სიდიდეები სხვადასხვა სისხლძარღვებში. დაშტრიხული ფართი გვიჩვენებს წნევის რხევის ფარგლებს მისი საშუალო მნიშვნელობიდან. სისხლის ყველაზე მაღალი წნევა არსებობს გულიდან (მარცხენა პარკუჭიდან) გამოსვლის არეში, არტერიებში იგი შედარებით დაბალია და კიდევ უფრო მცირეა კაპილარებში. წნევა ყველაზე დაბალია ვენებსა და გულის შესასვლელში (მარჯვენა წინაგულში). მაგალითად, წნევა მსხვილ ვენებში ვერცხლისწყლის სვეტის რამდენიმე მმ-ით ნულს ქვემოთაა (ანუ ატმოსფერულზე დაბალია). ამასთან სისხლის წნევა მცირედ (ვერცხლისწყლის სვეტის 5 – 10 მმ-ით) განსხვავდება გულის გამოსასვლელთან, აორტასა და მსხვილ არტერიებში (მათი დიამეტრები თითქმის ტოლია) წნევის

მნიშვნელობებისაგან. ასევე უმნიშვნელოდ განსხვავდება წნევები ერთმანეთისგან მსხვილ ვენებსა და მარჯვენა წინაგულში.

სისხლმომარაგებაში ორგანიზმის განსხვავებული მოთხოვნილებისადმი გულის მუშაობის შეგუება ხდება მარეგულირებელი მექანიზმების საშუალებით. კერძოდ, ეს სისტემა ცდილობს დაარეგულიროს სისხლის ნაკადის მოცულობითი სიჩქარე სისხლის წნევის სხვაობისა და სისხლძარღვთა რადიუსის ცვლილების ხარჯზე. მართლაც, ფორმულიდან (3) გამომდინარე, განსაკუთრებით სანათურის რადიუსის სიდიდე უდიდეს გავლენას ($\sim r^4$) ახდენს სისხლძარღვთა ჰემოდინამიკურ წინაღობაზე და, შესაბამისად, სისხლის ნაკადის მოცულობით გასავალზე. წინაღობაზე გავლენას ახდენს სისხლძარღვთა სიგრძე და სისხლის სიბლანტეც. მაგრამ მათი საშუალებით გულსისხლძარღვთა სისტემას არ შეუძლია მოახდინოს სისხლის ნაკადის მანიპულირება. სისხლის საჭირო რაოდენობის (მოცულობითი გასავალის) მოთხოვნილებასა და მომარაგებას შორის დისბალანსის წარმოშობა კი იწვევს გულის იშემიურ დაავადებას.

ასაკის მატებასთან ერთად ადამიანის სისხლძარღვთა ელასტიურობა იკლებს (დრეკადობის მოდული იზრდება), შესაბამისად, იზრდება პულსის ტალღის სიჩქარე. ის იზრდება წნევის გადიდებითაც. გაზრდილი წნევის გამო სისხლძარღვი რამდენადმე გაჭიმული – გაბერილი რჩება (ნარჩენი დეფორმაცია) და პულსაციისას მისი შემდგომი გაჭიმვისთვის მეტი ძალისხმევაა საჭირო. ამიტომ გარკვეული ასაკიდან აუცილებელი ხდება გულსისხლძარღვთა დახმარება დაავადების საწყის ეტაპზე თერაპიით და განაკუთრებული საჭიროების შემთხვევაში კი ქირურგიული ჩარევით.

დამოწმებანი

1. Т. Педли. Гидродинамика крупных кровеносных сосудов. 1983, Москва, Мир.
2. В. Г. Лещенко, Г. К. Ильич. Медицинская биологическая физика. 2012, Минск – Москва, Новое знание – ИНФРА–М.
3. მ. ჩიხლაძე, მ. გიგინეიშვილი, თ. კეთილაძე. სამედიცინო ფიზიკის საფუძვლები, 2018, თბილისი, ტექნიკური უნივერსიტეტი. ISBN 978–9941–20–998–7. CD4522.pdf.

ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* ბიომასის ცვლილება მკვებაზე
ბარემოში Zarrouk ქიმიური ელემენტების: Cr, Se, Zn, Ni, Cu, Ag,
Cd და Hg ცნობილ რაოდენობათა ცალ-ცალკე ჩატვირთვისას

ნ. კუჭავა

ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
e.kuchava@mail.ru

მიღებულია 2019 წლის 26 მარტს

ანოტაცია

შესწავლილია ბიოტექნოლოგიის ერთ-ერთი საინტერესო ლურჯ-მწვანე ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* ბიომასის ცვლილების საკითხი, როდესაც ექსპერიმენტის საწყისი დღეების განმავლობაში მკვებაზე გარემოში Zarrouk ცალ-ცალკე ჩატვირთულ იქნა შემდეგი ქიმიური ელემენტების წინასწარ განსაზღვრული რაოდენობა: ქრომი (Cr), სელენი (Se), თუთია (Zn), ნიკელი (Ni), სპილენძი (Cu), ვერცხლი (Ag), კადმიუმი (Cd) და ვერცხლისწყალი (Hg). გამოყენებულ იქნა ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრის მეთოდი.

ცნობილია, რომ ციანობაქტერია *Spirulina platensis* განიხილება იმ წყალმცენარედ, რომლის გაჯერება ვიტამინებით, ცხიმოვანი მჟავებით და სხვებით გაჯერების შემდეგ გამოიყენება ადამიანისა და ცხოველთა საკვების მნიშვნელოვან დანამატად. კვების ინდუსტრიის გარდა შესაძლებლად ითვლება მისი კოსმეტიკაში გამოყენებაც. ის კარგად იზრდება დედამიწის სუბტროპიკული და ტროპიკული ზონების ტუტოვან ტბებში. დადასტურდა, რომ აღნიშნული წყალმცენარე შეიძლება გამოყენებულ იქნას ადამიანის ორგანიზმიდან რადიონუკლიდების გამოყოფისათვის [1, 2]. ყოველივე ზემოთ აღნიშნულის გარდა, მას გააჩნია ოქროსა და ვერცხლის ნანონაწილაკების წარმოქმნის უნარი [3].

უნდა აღინიშნოს, რომ მკვებაზე გარემო Zarrouk შეიცავს შემდეგ ქიმიურ ელემენტებს: Na, Cl, N, Fe, K, S, Mg, C, P, Mn, Zn, Cu, Mo, Cr, Ni, W, Ti, Co, Ca, V, H და B. *Spirulina platensis*-ის უჯრედული ზრდის დინამიკაში საკვლევი წყალმცენარე მკვებაზე გარემოდან ითვისებს საჭირო ქიმიურ ელემენტებს გარკვეული რაოდენობით, ამიტომ ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი როლი ენიჭება აღნიშნული წყალმცენარის ელემენტური შემადგენლობის შესწავლას.

წინამდებარე სამუშაოს მიზანია ერთად წარმოვადგინოთ და მოკლედ შევხვით წყალმცენარის *Spirulina platensis* ბიომასის ცვლილების საკითხს, თუ ექსპერიმენტის საწყისი დღეების განმავლობაში ცალ-ცალკე ჩატვირთავთ ზემოთ აღნიშნულ ქიმიურ ელემენტებს, რაც ვრცლად განხილულია შრომებში [4 – 7].

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ელფეთერ ანდრონიკაშვილის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტში *Spirulina platensis*-ის ბიომასის გამოკვლევები ჩატარდა რუსეთის ფედერაციული რესპუბლიკის მეცნიერებათა აკადემიის კ. ა. ტიმირიაზევის სახელობის მცენარეთა ფიზიოლოგიის ინსტიტუტიდან მიღებული ნიმუშების გამოყენებით.

ჩვენი ექსპერიმენტების ჩატარებისას დაცული იყო შემდეგი პირობები: pH > 8, განათება 3500 ლუქსი, ტემპერატურა 30 – 34 °C, უწყვეტი ბარბატირება და მიკროსკოპული კონტროლი, რამაც ნათელი გახდა, რომ გამოყენებული *Spirulina platensis*-ის ბიომასის უჯრედები ციტოლოგიურად არ განსხვავდება საკონტროლო უჯრედებისაგან. ყველა ექსპერიმენტის დროს წყალმცენარის უჯრედები გამოშრობილ იქნა ლიოფილურად. ჩვენს მიერ წარმოდგენილ შრომებში ქიმიურ ელემენტთა შემცველობა განსაზღვრულ იქნა ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრიის (აას) მეთოდის გამოყენებით.

წინამდებარე სამუშაოში განხილულია შემდეგი საკითხები:

1. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში ქრომი Cr(III) და ქრომი Cr(VI) ერთნაირი რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 11 დღის განმავლობაში [4].
2. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში სელენის (Se) სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 12 დღის განმავლობაში [5].
3. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში თუთიის (Zn) სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 5 დღის განმავლობაში [6].
4. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში ნიკელის (Ni) სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 7 დღის განმავლობაში [6].
5. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში სპილენძის (Cu) გარკვეულ რაოდენობათა ჩატვირთვისას საწყისი 5 დღის განმავლობაში [6].
6. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში ვერცხლის (Ag) სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 6 დღის განმავლობაში [7].
7. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში კადმიუმის (Cd) სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას ექსპერიმენტის საწყისი 6 დღის განმავლობაში [7].
8. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში ვერცხლისწყლის (Hg) სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას ექსპერიმენტის საწყისი 6 დღის განმავლობაში [7].

ცნობილია, რომ ქრომის მაღალი კონცენტრაცია იწვევს ცოცხალი ორგანიზმის კანცეროგენულ და ტოქსიკურ მდგომარეობას. Cr აქვს ბევრი ნაერთი, რომელთაგან ყველაზე მდგრადად ითვლება Cr(III) და Cr(VI) ნაერთები. Cr უკმარისობა ადამიანის ორგანიზმში იწვევს ცილებისა და ცხიმების რაოდენობათა დარღვევას, სიმაღლისა და წონის, აგრეთვე, სიცოცხლის ხანგრძლივობის შემცირებას [8].

ციანობაქტერიის *Spirulina platensis* მიერ Cr(III)-ის შთანთქმის მექანიზმის პროცესების შესწავლის შესახებ საყურადღებო მოსაზრებებია შემოთავაზებული შრომაში [9]. ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა აღნიშნული ციანობაქტერიის უჯრედული

ზრდის დინამიკაში მკვებავ გარემოში ერთნაირი რაოდენობით ჩატვირთული Cr(III)-ისა და Cr(VI)-ის ქცევის თავისებურებანი. Cr(III)-ის შემცველობის შესწავლისათვის მკვებავ გარემოში ქრომი ჩატვირთულ იქნა ძმარმჟავა ქრომის Cr(CH₃COOH)₃ და Cr(VI)-ის ნაერთის – კალიუმის ბიქრომატის K₂Cr₂O₇ 0.1 M ხსნარების სახით. სუსპენზიის ცენტრიფუგირება ხდებოდა 4 °C-ზე 20 წთ-ის განმავლობაში. ბრუნვის სიჩქარე შეადგენდა 12000 ბრ/წთ. ნალექები გაირეცხა დისტილატით. ყველა მიღებული ნალექი შრებოდა 0 °C-ზე უფრო დაბალ ტემპერატურაზე სპეციალური ლიოფილიზატორის საშუალებით. გამომშრალი ბიომასებისაგან დამზადდა ნიმუშები აას-ის მეთოდით ანალიზისათვის. შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. *Spirulina platensis*-ის ბიომასაში Cr(III)-ისა და Cr(VI)-ის შემცველობის დამოკიდებულება მკვებავ გარემოში ჩატვირთულ მათ ერთნაირ რაოდენობაზე.

მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Cr-ის რაოდენობა, მგ/ლ	Cr-ის რაოდენობა <i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასაში, მკგ/გ	
	Cr(III)	Cr(VI)
15.0	6667	450
12.5	4191	350
10.0	3143	184
7.5	2275	118
5.0	1672	73
3.8	941	48
2.5	888	37
1.3	492	38
1.0	238	53
0.5	366	28
0.3	76	20

საკონტროლო ნიმუშის რაოდენობა ქრომის ორივე ნაერთისათვის არის ერთნაირი – 7.8 მკგ/გ.

ამ ცხრილის განხილვით შეიძლება დავადგინოთ, რომ ციანობაქტერიის *Spirulina platensis*-ის უჯრედები მკვებავი გარემოდან Zarrouk ახდენს უპირატესად სიცოცხლისათვის აუცილებელი Cr(III)-ის აკუმულირებას, მის ტოქსიკურ ფორმასთან ქრომი Cr(VI)-თან შედარებით. შესაძლებელია, რომ Cr(III)-ის ადვილად ათვისება წყალმცენარის უჯრედების მიერ განპირობებული იყოს იმით, რომ ის იმყოფება ორგანულ ნივთიერებასთან – ძმარმჟავასთან ნაერთში.

ჩვენი ერთ-ერთი ამოცანა იყო მკვებავ გარემოში Zarrouk ჩატვირთული სელენის სხვადასხვა კონცენტრაციის ზეგავლენის შესწავლა *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილების პროცესზე. გამოყენებულ იქნა სელენის მარილის H₂SeO₃ 7.9 მკგ/მლ 0.1 M ხსნარი. წყალმცენარის კულტივაცია მოხდა 12 დღის განმავლობაში.

ცხრილი 2. *Spirulina platensis*-ის ბიომასაში Se-ის აკუმულაცია მკვებავ გარემოში მისი სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას.

ბიომასის ზრდის დრო, დღე	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასაში Se-ის აკუმულაცია მკვებავ გარემოში მისი ცნობილ რაოდენობათა ჩატვირთვისას, მგ/ლ				
	0	1	10	50	100
1	904	920	940	800	730
2	1084	1040	1040	940	970
3	1250	1164	1000	1020	1000
4	1342	1360	1460	1150	1200
5	1510	1544	1410	1280	1090
6	1500	1680	1620	1240	1350
7	1865	1720	1800	1400	1320
8	1910	2130	1940	1510	1420
9	2500	1880	2020	1580	1610
10	2420	2460	2100	1590	1400
11	2320	2440	2380	1640	1600
12	2780	2740	2540	1860	1730

0-ით აღნიშნულია „კონტროლი“ – მკვებავ გარემოში სელენი არ არის ჩატვირთული. როდესაც გარემოში ჩატვირთულია 1 და 10 მგ/ლ სელენის რაოდენობები, მაშინ ბიომასის ზრდა ახლოსაა ერთმანეთთან. ორივე შემთხვევაში ბიომასა მცირედ მატულობს კონტროლთან შედარებით. რაც შეეხება ბოლო ორ შემთხვევას, წინა ორ შემთხვევასთან შედარებით, ჩატვირთული რაოდენობები დამთრგუნველად მოქმედებს წყალმცენარის ბიომასის ზრდაზე.

შრომაში [10] წარმოდგენილია *Spirulina platensis*-ის უჯრედული ზრდის დინამიკაში მისი ბიომასის ცვლილებაზე მკვებავ გარემოში ერთდროულად ჩატვირთული ქრომისა და სელენის ცნობილ რაოდენობათა ზეგავლენის გამოკვლევის შედეგები.

ცნობილია, რომ ქიმიური ელემენტი თუთია (Zn) შედის ცხოველთა ორგანოებისა და მცენარეთა ყველა ნაწილის შემადგენლობაში. ჯერ კიდევ მეცხრამეტე საუკუნის მეორე ნახევარში კ. ა. ტიმირიაზევა დაამტკიცა თუთიის დიდი მნიშვნელობა მცენარეთა ცხოველმყოფელობისათვის. როგორც ვარაუდობენ, მისი უკმარისობა იწვევს მცენარეთა ზრდის შეჩერებას. ჩვენი აზრით, ინტერესმოკლებული არ უნდა იყოს *Spirulina platensis*-ის ბიომასის უჯრედების რეაგირების შესწავლა მკვებავ გარემოში თუთიის სხვადასხვა რაოდენობის ჩატვირთვაზე. აღნიშნულ შემთხვევაში შერჩეულ იქნა რეაქტივი თუთიის სულფატი და თუთიის შემდეგი რაოდენობები: 0, 5, 10, 25, 50 მგ/ლ. დაკვირვება ჩატარდა ექსპერიმენტის საწყისი 5 დღის განმავლობაში. მკვებავ გარემოში ჩატვირთული *Spirulina platensis*-ის ბიომასის საწყისი რაოდენობა იყო 1.37

გ/ლ. მკვებავ გარემოში თუთიის 0.5 მგ/ლ ჩატვირთვისას არ გვაქვს მეხუთე დღის მონაცემები ტექნიკურ მიზეზთა გამო.

ცხრილი 3. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Zn-ის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 5 დღის განმავლობაში.

მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Zn-ის რაოდენობა, მგ/ლ	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Zn-ის ცნობილ რაოდენობათა ჩატვირთვისას, გ/ლ				
	1	2	3	4	5
0.5	1.10	1.66	2.49	1.85	–
10	1.74	1.67	2.69	2.62	3.04
25	1.75	1.42	1.83	1.42	1.50
50	1.76	1.33	1.39	0.73	0.57
კონტროლი	1.70	2.28	3.29	3.57	4.11

როგორც ცხრილიდან 3 ჩანს, მკვებავ Zarrouk გარემოში თუთიის ჩატვირთული რაოდენობები, პირველი დღის გარდა, არ იწვევენ საკვლევი წყალმცენარის ბიომასის ზრდას კონტროლთან შედარებით. თუთიის 25 და 50 მგ/ლ რაოდენობათა მკვებავ გარემოში ჩატვირთვისას მე-2, მე-3, მე-4 და მე-5 დღეებში კი ხდება *Spirulina platensis*-ის უჯრედების ბიომასის შემცირება კონტროლთან შედარებით.

ცხრილი 4. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Zarrouk Ni-ის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 7 დღის განმავლობაში.

მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Ni-ის რაოდენობა,მგ/ლ	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Ni-ის ცნობილ რაოდენობათა ჩატვირთვისას, მგ/ლ					
	1	2	3	4	5	7
0.075	1.10	1.62	1.54	2.09	2.70	2.86
0.25	1.44	1.62	1.50	1,80	2.56	3.06
1.5	1.38	1.30	1.88	2.40	2.98	3.36
2.5	1.14	1.32	1.64	1.96	2.54	2.90
5.0	1.20	1.10	1.72	1.94	2.16	2.58
კონტროლი	0.96	1.46	1.48	1.76	2.30	2.60

მკვლევარები ვარაუდობენ, რომ ქიმიური ელემენტი ნიკელი (Ni) მონაწილეობს ცოცხალ ორგანიზმებში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ პროცესებში. ის შედის ნუკლეოტიდების, აგრეთვე, ზოგიერთი ცილის შემადგენლობაში. ფიქრობენ, რომ

ნიკელი ახდენს ცილების აქტივაციას და მონაწილეობს გლუკოზის მეტაბოლიზმში. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის უჯრედული ზრდის პროცესებზე და მისი უჯრედების სიცოცხლისუნარიანობაზე ნიკელის ზეგავლენის შესასწავლად ჩვენ ლაბორატორიაში ჩატარდა რამოდენიმე ექსპერიმენტი, რომელთაგან განვიხილავთ მხოლოდ ერთს, კერძოდ, იმ შემთხვევას, როდესაც მკვებავ გარემოში ჩატვირთული *Spirulina platensis*-ის ბიომასის საწყისი რაოდენობა შეადგენდა 1.04 გ/ლ-ს. მკვებავ გარემოში ჩასატვირთავად შერჩეულ იქნა რეაქტივი NiSO₄ და ნიკელის შემდეგი რაოდენობები: 0.075, 0.25, 1.5, 2.5 და 5 მგ/ლ. ექსპერიმენტი მიმდინარეობდა 7 დღის განმავლობაში. ტექნიკურ მიზესთა გამო არ გვაქვს მეექვსე დღის შედეგები.

როგორც ცხრილიდან 4 ჩანს, *Spirulina platensis*-ის ბიომასის რაოდენობა გაიზარდა კონტროლთან შედარებით ნიკელის თითქმის ყველა შერჩეული რაოდენობის დამატებისას. ირკვევა, რომ ექსპერიმენტის საწყისი სამი დღის განმავლობაში წყალმცენარის ბიომასის მნიშვნელოვან ცვლილებას ადგილი არა აქვს, ხოლო მე-4 დღიდან ნიკელის ყველა ჩატვირთული რაოდენობისათვის განსხვავება ბიომასების მნიშვნელობებს შორის უფრო შესამჩნევია.

ქიმიური ელემენტის სპილენძის (Cu) როლი და მნიშვნელობა ცოცხალი ორგანიზმებისათვის, სხვა ქიმიურ ელემენტებთან შედარებით, უკეთესად არის შესწავლილი. მისი თითქმის ყველა ნაერთი არის ტოქსიკური და მათ შეიძლება ჰქონდეთ კანცეროგენული თვისებები. ჩვენი ექსპერიმენტებისათვის გამოყენებულ იქნა სპილენძის ქლორიდი CuCl₂. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 5. მკვებავ გარემოში ჩატვირთული წყალმცენარის საწყისი ბიომასის რაოდენობა იყო 1.2 გ/ლ.

ცხრილი 5. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Cu-ის სხვადასხვა რაოდენობათა ჩატვირთვისას საწყისი 5 დღის განმავლობაში.

მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Cu-ის რაოდენობა, მგ/ლ	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Cu-ის ცნობილ რაოდენობათა ჩატვირთვისას, მგ/ლ				
	1	2	3	4	5
0.05	1.35	2.10	2.40	2.58	2.90
0.25	1.55	1.81	2.02	2.19	2.38
0.5	1.47	1.82	2.16	2.49	2.65
1.0	1.44	1.74	1.99	1.99	2.14
2.5	1.00	1.30	1.46	1.59	1.55
კონტროლი	1.30	2.08	2.20	2.23	2.56

ცხრილში 5 წარმოდგენილი *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება სპილენძის შერჩეულ რაოდენობათა ჩატვირთვისას გვიჩვენებს, რომ ჩატვირთული *Spirulina platensis*-ის ბიომასის შემცირება კონტროლთან შედარებით შესამჩნევია მკვებავ გარემოში სპილენძის ყველაზე დიდი რაოდენობისათვის (2.5 მგ/ლ), ხოლო ბიომასის ზრდა ყველაზე მეტად შესამჩნევია ჩატვირთული სპილენძის ყველაზე მცირე

რაოდენობის (0.05 მგ/ლ) ჩატვირთვის დროს. ამ შემთხვევაში ხდება ბიომასის ზრდის ფაქტიური სტიმულაცია კონტროლთან შედარებით. კონცენტრაციულ ინტერვალში 0.25 – 0.50 მგ/ლ ბიომასა შედარებით მცირედ იზრდება. უნდა აღინიშნოს, რომ მკვებაგ გარემოში სპილენძის 5 მგ/ლ ჩატვირთვამ გამოიწვია *Spirulina platensis*-ის უჯრედული ზრდის დათრგუნვა ჩატვირთვის მეორე დღესვე.

ერთ-ერთ საკვლევ ქიმიურ ელემენტად შერჩეულ იქნა ვერცხლი (Ag), რომელიც აღმოჩნდა სხვადასხვა ბიოორგანიზმის შემადგენლობაში, მაგრამ ჯერჯერობით არაფერია ცნობილი მისი ფიზიოლოგიური როლის შესახებ. ვარაუდობენ, რომ ის გარკვეულ გავლენას ახდენს ფერმენტულ სისტემებზე. პრაქტიკაში ვერცხლი გამოიყენება ანტისეპტიკურ საშუალებად. რადიოაქტიური ინდიკატორებით დადგენილია მისი უნარი ადამიანის სხეულში მოახდინოს სიმსივნის ლოკალიზება. შრომაში [11] შესწავლილ იქნა ვერცხლის იონების ზეგავლენა *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ზრდაზე სხვადასხვა ტემპერატურის დროს. მაქსიმალურ ტემპერატურად შეირჩა 32 °C. ვერცხლის სხვადასხვა ნაერთებიდან ჩვენ ექსპერიმენტში გამოვიყენეთ ვერცხლის ნიტრატი AgNO₃. *Spirulina platensis*-ის საწყისი ბიომასა იყო 0.22 გ/ლ.

ცხრილი 6. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებაგ გარემოში Ag-ის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას საწყისი 6 დღის განმავლობაში.

მკვებაგ გარემოში ჩატვირთული Ag-ის რაოდენობა, მგ/ლ	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასის ცვლილება მკვებაგ გარემოში Ag-ის ცნობილ რაოდენობათა ჩატვირთვისას, გ/ლ					
	1	2	3	4	5	6
0.13	0.35	0.89	1.53	2.25	2.40	1.92
3.11	0.34	0.83	1.41	1.78	2.37	2.26
8.0	0.28	0.75	1.25	1.49	2.23	1.91
40.0	0.26	0.72	1.28	1.87	2.48	2.21
კონტროლი	0.44	0.73	1.20	1.62	2.46	2.05

ცხრილში 6 წარმოდგენილია *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მისი უჯრედული ზრდის დინამიკაში მკვებაგ გარემოში Zarrouk ვერცხლის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას. საკონტროლო ნიმუშში ვერცხლი არ არის ჩატვირთული. როგორც **ცხრილიდან 6** ჩანს, წყალმცენარის ბიომასათა მნიშვნელობა პირველ და მეორე დღეებში, მკვებაგ გარემოში ჩატვირთული ვერცხლის რაოდენობათა შორის საკმაო განსხვავებების (24-ჯერ) მიუხედავად, ერთმანეთისაგან დიდად არ განსხვავდება. კონტროლის შემთხვევაში ბიომასის მაქსიმალური რაოდენობა აღინიშნა ვერცხლის ჩატვირთვიდან მეხუთე დღეს, რაც თითქმის დაემთხვა ბიომასის მნიშვნელობას იმ შემთხვევაში, როდესაც გარემოში ჩატვირთული იყო ვერცხლის მაქსიმალური რაოდენობა (40 მგ/ლ). გარემოში ჩატვირთული ვერცხლის ყველაზე მცირე რაოდენობამ (0.13 მგ/ლ) გამოიწვია ბიომასის შესამჩნევი ზრდა ჩატვირთვიდან მეხუთე დღეს.

ჩვენ მიერ განხილული შემდეგი ელემენტი არის კადმიუმი (Cd), რომლის ნაერთებსაც, ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, ახასიათებს მაღალი ტოქსიკურობა და კანცეროგენული მოქმედება. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის უჯრედების მიერ კადმიუმის იონების აკუმულაცია და აბსორბცია შესწავლილია შრომაში [12]. ხოლო შრომის [13] ავტორები თვლიან, რომ შესაძლებელია აღნიშნული წყალმცენარის გამოყენება ქიმიური ელემენტებით: Cd, Pb და Hg დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდისათვის. ცხრილში 7 წარმოდგენილია *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში კადმიუმის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას ექსპერიმენტის საწყისი 6 დღის განმავლობაში. გამოყენებულ იქნა კადმიუმის ქლორიდი $CdCl_2 \cdot 2.15H_2O$. წყალმცენარის საწყისი ბიომასა იყო 0.0084 გ/ლ. ჩატვირთულ იქნა კადმიუმის შემდეგი რაოდენობები: 0, 1; 5; 10 და 40 მგ/ლ.

ცხრილი 7. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Cd-ის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას ექსპერიმენტის საწყისი 6 დღის განმავლობაში.

მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Cd-ის რაოდენობა, მგ/ლ	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Cd-ის ცნობილ რაოდენობათა ჩატვირთვისას, გ/ლ					
	1	2	3	4	5	6
1	0.4133	0.7300	1.40	2.04	2.17	2.85
5	0.0400	0.3300	0.86	1.35	1.43	1.65
10	0.0333	0.2200	0.72	1.12	1.56	2.27
40	0.0533	0.1400	0.32	0.39	0.56	0.90
კონტროლი	0.4333	0.8000	1.39	1.68	1.69	2.54

როგორც ცხრილიდან 7 ჩანს, ექსპერიმენტის პირველი დღის შედეგები ჩატვირთულ რაოდენობათა მეორე, მესამე და მეოთხე მნიშვნელობებისათვის ერთმანეთთან ახლოსაა. ასეთივე მდგომარეობაა კონტროლისა და პირველი შემთხვევისათვისაც. მესამე დღიდან იწყება განსხვავება *Spirulina platensis*-ის ბიომასებს შორის, რომელიც მაქსიმუმს აღწევს ექსპერიმენტის მეექვსე დღეს.

წინამდებარე სამუშაოში ჩვენს მიერ განხილული ბოლო ქიმიური ელემენტი არის ვერცხლისწყალი (Hg). ის ნაპოვნია ცოცხალი ორგანიზმების შემადგენლობაში, მაგრამ მისი ფიზიოლოგიური როლი უცნობია. ვერცხლისწყლის ნაერთები ხასიათდება მაღალი ტოქსიკურობით. განსაკუთრებულია მისი როლი გარემოს დაბინძურების საქმეში. ჩვენ შევისწავლეთ *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში საწყისი 6 დღის განმავლობაში ვერცხლისწყლის შემდეგ რაოდენობათა ჩატვირთვისას: 0, 0.1, 1, 5, 50 მკგ/ლ. წყალმცენარის ბიომასის საწყისი რაოდენობა იყო 260 მგ/ლ. გამოყენებულ იქნა რეაქტივი $Hg(N O_3)_2$.

როგორც ცხრილიდან 8 ჩანს, კონტროლის შემთხვევაში, ძირითადად, დაცულია ბიომასის ზრდის კანონზომიერება. რაც შეეხება ჩატვირთული ვერცხლისწყლის ყველაზე მცირე რაოდენობას (0.1 მკგ/ლ), აქაც ბიომასის ზრდას აქვს ადგილი, მხოლოდ

ოდნავი შემცირებაა მეექვსე დღეს. 1 მკგ/ლ რაოდენობის ჩატვირთვისას საგრძნობლად არის წარმოჩენილი წყალმცენარის ბიომასის რაოდენობის მომატება მესამე და მეექვსე დღეს. რაც შეეხება 5 მკგ/ლ-ის ჩატვირთვისას, ამ შემთხვევაში ბიომასის ცვლილება უაღრესად თვალსაჩინოა ექსპერიმენტის მეექვსე დღეს პირველთან შედარებით. ასეთივე მდგომარეობაა 50 მკგ/ლ ვერცხლისწყლის ჩატვირთვისას.

ცხრილი 8. *Spirulina platensis*-ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Hg-ის სხვადასხვა რაოდენობით ჩატვირთვისას ექსპერიმენტის საწყისი 6 დღის განმავლობაში.

მკვებავ გარემოში ჩატვირთული Hg-ის რაოდენობა, მკგ/ლ	<i>Spirulina platensis</i> -ის ბიომასის ცვლილება მკვებავ გარემოში Hg-ის ცნობილი რაოდენობით ჩატვირთვისას, მგ/ლ					
	1	2	3	4	5	6
0.1	440	746	1494	1664	1772	1744
1	432	768	1736	1648	1304	1844
5	404	704	1072	1484	1460	1596
50	394	724	1210	1624	1464	1780
კონტროლი	390	766	1586	1660	1704	1992

ვფიქრობთ, რომ წინამდებარე შრომაში წარმოდგენილი შედეგები, რომლებიც მიღებულია ავტორთან ერთად რამდენიმე კოლეგის მიერ, ქმნის გარკვეულ წარმოდგენას *Spirulina platensis*-ის უჯრედული ზრდის დინამიკაში ბიომასის ცვლილების შესახებ. აღვნიშნავთ, რომ ყველა გამოკვლეული ქიმიური ელემენტის შემთხვევაში წყალმცენარის ბიომასის ცვლილების შესწავლასთან ერთად შესწავლილ იქნა მკვებავი გარემოს pH-ის ცვლილებაც, რომლის განხილვას ეს სტატია არ ითვალისწინებს.

დამოწმებანი

1. L. P. Loseva, L. V. Dardinskaya. In: 6th Int. Cong. Appl, Algology, Czech Republic, 1993.
2. L.P. Loseva. In: 8th Int. Cong. Appl, Algology, Italy, 1999.
3. ნ. წიბახაშვილი, ა. რჩეულიშვილი, ე. გინტური, ნ. კუჭავა, ნ. ბაღდავაძე, ვ. გაბუნია. თეზ. კრ.: 1-ლი საერთაშორისო კონფ. „ნანოქიმია – ნანოტექნოლოგიები“, 2010, თბილისი, 37-38.
4. ნ. კუჭავა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე (ქიმიის სერია – გარემოს ქიმია), 2017, 43, 1, 84-87.
5. ნ. კუჭავა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე (ქიმიის სერია – გარემოს ქიმია), 2017, 43, 2, 232-235.
6. ნ. კუჭავა. Nano Studies, 2014, 9, 119-126.

7. ბ. კუჭავა. Nano Studies, 2014, 10, 111-116.
8. ლ. მ. Мосулишვილი, А. И. Велокобильский, Е. И. Киркесали, А. И. Хизанишвили, Е. Н. Гинтури, Н. Е. Кучава, М. В. Фронтасьева, С. С. Павлов, Н. Г. Аксенова. Препринт ОИЯИ: P18-2008, 2008.
9. Zh.-Y. Li, S.-Y. Guo, L. Li. J. Food Eng., 2006, 75, 1, 129-136.
10. ბ. კუჭავა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე (ქიმიის სერია - გარემოს ქიმია), 2017, 43, 3-4, 363-366.
11. S. Chandrabhan, H. S. Viayarti, R. Verma, S. P. Seniya, Sh. Vyas, S. Singh Trivedia. J. Chem. Pharm. Res., 2012, 4, 4, 2250- 2254.
12. A. Khizanishvili, A. Belokobilsky, E. Ginturi, N. Kuchava, A. Rcheulishvili. In: Workbook 8th Int. Conf. Pharmacy & Appl. Phys. Chem. 2004, Monte Verita, Stefano Franscini, PO 24.
13. P. Jonson, A. Shubert. Nutr. Rep. Int., 1986, 34, 6, 1063-1071.

REGIOCONTROLLED SYNTHESIS OF DOUBLE CONDENSED
OLIGO-, POLY-, AND CYCLO-PHOSPHATES, THEIR
CHARACTERIZATION AND POSSIBLE SOLID-STATE APPLICATIONS

M. Avaliani¹, E. Shapakidze², N. Barnovi¹, D. Dzanashvili¹,
G. Todradze², V. Kveselava¹, N. Gongadze³

¹ R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry & Electrochemistry
I. Javahishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia
marine.avaliani@tsu.ge

² A. Tvalchrelidze Caucasian Institute of Mineral Resources
Tbilisi, Georgia
ellennelia@gmail.com
dali.dzanashvili@tsu.ge
gulnara.todradze@tsu.ge

³ Department of Chemistry
Faculty of Exact & Natural Sciences
I. Javahishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia

Accepted March 31, 2019

Abstract

The importance of the efficient and resource-saving technologies for synthesis and applications of new inorganic polymers – condensed compounds are out of any doubt which explains the relevance of authors' works thanks to original technological methods and experience that been cultivated over many years. Multilateral spheres of application of condensed phosphates are very diverse: ion-exchange materials, nanomaterials, efficient applying fertilizers, detergents, cement substances, catalytic agents, raw materials for phosphates glasses, thermo-resistant substances, and also as food additive composites. Besides, the phosphate's binding agents, phosphate-binders and laser materials are supplanted / replaced by biomaterials, on the base of polyphosphates and hydroxyapatite. Present work reviews information about numerous crystals and / or powder of inorganic polymeric compounds, concretely, diverse new groups of condensed phosphates, regiocontrolled synthesized by the authors during investigations of the systems $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ at 400 – 850 K (where M^I are various monovalent metals, including Ag, and M^{III} – diverse trivalent metals). Numerous, specifically 85, new, formerly unknown, double condensed phosphates – so-called inorganic polymers have been obtained. The possibilities of their application are investigated. For example, synthesized

cyclooctaphosphate $K_2Ga_2P_8O_{24}$ is studied for the catalytic activity. The results showed that it has unique properties as an inorganic polymer and can be used as a best catalyst during organic synthesis reactions, specifically, for the preparation of low molecular weight dienic oléfines. Accordingly to the experiments we established that synthesised acidic triphosphates of gallium and / or indium $M^{III}H_2P_3O_{10} \cdot (1-2)H_2O$ are the best ion-exchange materials.

1. Introduction

The properties of inorganic polymers, in principle, do not differ from those of organic ones, which emphasizes the commonality of the fundamental regularities determining the polymeric nature of a substance. For inorganic polymers it is specific the formation of crystalline polymeric groups with a regular three-dimensional structure of macromolecules. Such bodies can be considered as one giant macromolecule, all atoms of which are linked by covalent bonds.

The presence of a rigid framework of chemical bonds gives to polymeric compounds an exceptional hardness, and it is not by chance that they are the ones who are first in the list of materials in the hardness scale. Inorganic polymers are an appreciated source of new heat-resistant materials. There is a significant advance in the development of new polymeric materials [1 – 5]. The reason seems to be due to the progressive growth of various researches in this domain and the increasing applications of such materials [6 – 11].

While most of efforts in new polymers development pertains to organic polymers, we are focusing on inorganic ones – condensed phosphates: double condensed acidic and normal di- and triphosphates, cyclic tetra-phosphates, cyclic octaphosphates, cyclic dodecaphosphates and ultra-phosphates [12 – 15].

Multilateral spheres of use of condensed phosphates are very diverse: ion-exchange materials, nanomaterials, efficient applying fertilizers, detergents, cement substances, catalytic agents, raw materials for phosphates glasses, thermally resistant substances and also as food additive composites, besides, the phosphate's binding agents, phosphate-binders and laser materials are replaced by biomaterials, on the base of polyphosphates and hydroxyapatite [16 – 22]. Inorganic phosphates are used in engineering and in construction field, insofar as the industry requires the supplying in necessary phosphate materials. The basic component of these materials is the so-called phosphate adhesive used in the form of acid phosphates of various metals, phosphoric acid or condensed forms, all mixed with polyvalent metal oxides forming autonomous masses [16 – 20, 23]. At present, there are many metallophosphate acidic adhesives but on the outside among them, aluminum dihydrophosphate is widely used, aluminophosphate is more stable under storage conditions. Potential areas of application of these products have been reported [15 – 18, 20 – 22, 24 – 37].

2. Materials and methods

We have synthesized the double condensed compounds from solution melts of polyphosphoric acids during investigation of the multicomponent systems $M^{II}O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ at the temperature range 400 – 850 K. The initial materials were: ortho-phosphoric acid (85 %), $AgNO_3$ and $M^{III}_2O_3$, where M^{III} was Ga, In, Sc and in some cases Al. The molar ratio of initial

compounds was: $P_2O_5:M^{II}O:M^{III}O_3 = 15.0:2.5:1.0, 15.0:5.0:1.0, 15.0:7.5:1.0, 15.0:10.0:1.0$ and $15.0:3.5:1.5, 15.0:5.0:1.5, 15.0:6.0:1.5, 15.0:7.5:1.5, 15.0:8.5:1.5, 15.0:12:1.5$. Every now and then, more volume of phosphoric acid was taken during some experiments (for example, sometimes molar ratios of $18.0:8.5:1.5$ and $18.0:10.0:1.5$ were taken). In glassy carbon crucible there were mixed gallium oxide, or scandium oxide, or indium oxide, ortho-phosphoric (85 %) acid and nitrate of silver in various molar ratio.

During the investigation of poly-component systems $M^{II}O-M^{III}O_3-P_2O_5-H_2O$ at the temperature range 350 – 850 K we have prepared several double condensed phosphates. It is acknowledged that sufficient stability of polymeric phosphates makes it able to identify and classify them by the method of paper chromatography. This method together with the chemical analysis, IR spectroscopy, thermo gravimetric analysis, X-ray diffraction analysis, structural analysis was used by us to study the process of formation and composition of many normal, basic and/or acid of both simple and double di-, tri-, tetra-, octa-, and dodecaphosphates of polyvalent metals [13 – 15, 19, 20, 23, 24]. Condensed phosphates so obtained were examined by thermogravimetric analysis (TGA). Methods of polymer characterization such as thermogravimetric analysis (TGA) are discussed in [25]. We have used Q1500–D derivatograph with a heating rate of 10 K/min., in air atmosphere and maximum temperature of 1000 K (occasionally to 1400 K). Some compounds were examined also by paper chromatography. In addition to the above were carried out researches using a scanning electronic microscope of the company JEOL (Japan) equipped with a scanning electronic microscope JSM–6510LV, which in turn was well-appointed by energy-disperse micro-roentgen spectral analyser produced by Oxford Instruments'; the analyser's type is X–MaxN20. Electronic micrographs were carried out by means of reflected (BES) and as well as secondary (SEI) electrons at an accelerating voltage (at 20 kV). The working distance was approximately 15 mm, micrographs has been taken at the diverse enlargements. Micro-spectroscopic analysis was performed from the sampling point zones and its surface area.

3. Results and discussion

The aim of our work was to obtain the new inorganic polymers – many double oligomeric, polymeric and cyclic phosphates of monovalent and polyvalent metals from solution-melts of poly-phosphoric acids at various temperature range. Consequently, presented proceedings are the outcome of chemical synthesis, analysis and detailed examination of the experimental records. We have determined and evaluated the various properties of synthesized by us compounds and we have examined the correlation with the achievements and improvements in the area of inorganic polymer's chemistry. During last years we have obtained more than 85 new, formerly unknown double condensed phosphates. Following our experiments we have synthesized one of the first representatives of the long chain polyphosphates such as lithium–gallium $LiGa((PO_3)_4)_x$ and lithium–indium $LiIn((PO_3)_4)_x$, the one of the first representatives of double cyclic octa-phosphate class, such as the cyclic octaphosphate of potassium–gallium and rubidium–gallium : $K_2Ga_2P_8O_{24}$ and $Rb_2Ga_2P_8O_{24}$. Those compounds were obtained by targeted synthesis by one of us and Chudinova [4, 15], the crystal structure was examined and described [1, 4, 13]. We have synthesized and studied as well the similar compounds of potassium–scandium and potassium–indium. One of the first representatives of the double cyclic dodecaphosphates class were synthesized by us too, for gallium, indium and

scandium with caesium. By regiocontrolled synthesis were obtained various inorganic polymers - double condensed phosphates. The general formulas are followings: $\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$, $\text{Cs}_3\text{Sc}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$, $\text{Cs}_3\text{In}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$. The molar ratios were $\text{P}:\text{Cs}:\text{M}^{\text{III}} = 15.0:5.0:1.0$, $15.0:7.5:1.0$ [4, 13], (see also an exhaustive and remarkable publication [5]). These accomplishments, including the successful synthesis of the first representatives of already highlighted double cyclic octa-phosphates classes $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ and $\text{Rb}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ are distinguished by many authors in the significant works published in the domain of condensed phosphates [1, 2, 5, 23].

Numerous synthesized condensed compounds were wholly studied by chemical analysis, also are observed by X-ray structural techniques, rentgeno-spectral analysis. The formulae of basic main classes of compounds so-called inorganic polymers are listed below: double acidic triphosphates $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ (forms I, II, III), $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$, double normal triphosphates $\text{M}^{\text{I}_2}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_{10}$, double acidic diphosphates $\text{M}^{\text{I}_2}\text{M}^{\text{III}}\text{H}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$, crystalline hydrate of double acidic diphosphate $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, double diphosphate $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$, long chain double polyphosphates with general formula $(\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4)_x$, ultra-phosphate $\text{M}^{\text{I}_3}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_8\text{O}_{23}$, cyclic octaphosphates $\text{M}^{\text{I}_2}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_8\text{O}_{24}$, cyclic dodecaphosphates $\text{M}^{\text{I}_3}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_{12}\text{O}_{36}$, diverse long chain polyphosphates $\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ [4, 10 – 15, 18 – 20, 23, 27, 35 – 37].

In order to examine the impact of trivalent and monovalent cations on the formation of inorganic polymer's anionic radicals and the level of condensation, and the influence of the molar ratio of initial components we have studied multicomponent systems containing as monovalent metal not only alkaline metals but also Ag and as trivalent metals the following elements: Ga, In and Sc. The double oligo- and cyclic phosphates have been synthesized for the first time and examined by our group. General reliance of structural composition and stability of double condensed phosphates from ion radius of $\text{M}^{\text{I}}-\text{M}^{\text{III}}$ have been examined as well.

In the **Table 1** are shown various oligomeric and polymeric compounds so-called inorganic polymers that we obtained in recent years.

Table 1. Various classes of newly synthesized condensed phosphates.

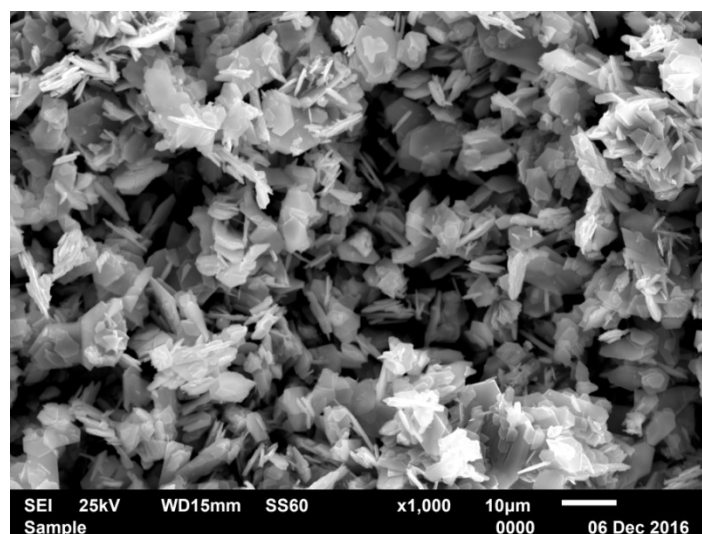
$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ double acidic diphosphates	$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ double diphosphates	$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}\text{HP}_3\text{O}_{10}$ double acidic triphosphates	$\text{M}^{\text{I}_2}\text{M}^{\text{III}}\text{P}_3\text{O}_{10}$ double triphosphates	$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_4$ long chain polyphosphate (a), ultraphosphate (b), cyclooctaphosphate (c), cyclotetraphosphate (e)	$\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_3)_3$ polyphosphate
$\text{LiSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	LiScP_2O_7	$\text{LiScHP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Li}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$	$(\text{LiSc}(\text{PO}_3)_4)_x$ (a)	$\text{Sc}(\text{PO}_3)_3 - \text{A}$
$\text{NaSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	NaScP_2O_7	$\text{NaScHP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Na}_3\text{ScP}_8\text{O}_{23}$ (b)	$\text{Sc}(\text{PO}_3)_3 - \text{C}$
$\text{KSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	KScP_2O_7	$\text{KScHP}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$	$\text{K}_2\text{Sc}_2\text{P}_8\text{O}_{23}$ (c)	
$\text{RbSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	RbScP_2O_7	$\text{RbScHP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Rb}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Rb}_2\text{Sc}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$ (c)	
$\text{CsSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$	CsScP_2O_7	$\text{CsScHP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cs}_2\text{ScP}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cs}_3\text{Sc}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ (d)	
$\text{Ag}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 +$ $\text{AgScHP}_3\text{O}_{10}$ (mxd phases)	AgScP_2O_7	$\text{AgScHP}_3\text{O}_{10}$		$\text{Ag}_3\text{Sc}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$ (d)	
$\text{AgSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2$ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$				$\text{AgScP}_4\text{O}_{12}$ (e)	
				$\text{AgGaP}_4\text{O}_{12}$ (e)	
				$\text{AgInP}_4\text{O}_{12}$ (e)	

In last few years we conducted researches and studied in details the systems $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ on other molar ratios $P:M^I:M^{III} = 15:3:1.5, 15:6:1.5, \text{ and } 15:8:1.5$ at different temperatures 375 – 850 K ($M^I = Cs$ and / or Ag). Discussing about the range of $M^I M^{III}(PO_3)_4$ compounds structures where M^I is alkali or any other monovalent metal and where M^{III} is any of trivalent metals such as gallium, indium, scandium and others, even rare earth elements, we made some conclusions. Firstly, we discovered that while the radius of M^{3+} decreases, the polyphosphate chain identity period increases, due to the complication of its form-factors; The cycles slowly appear, the number of structural types increases caused by correlation of average distances between ($M^{III}-O$) and (M^I-O). Secondly, it appears that the less is above mentioned correlation (molar ratio), the more increases the probability of big cycle formation.

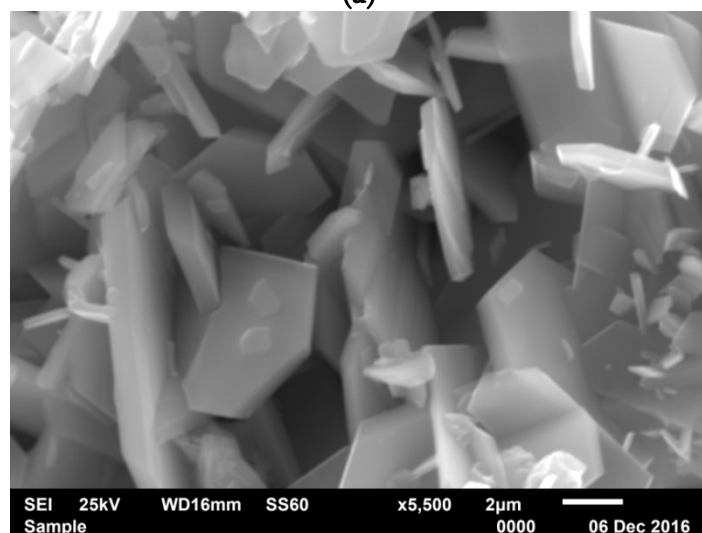
The analysis of the investigational data had shown that we obtained the following condensed phosphates: acidic di- and triphosphates of Ga, In and Sc with Ag, such as: $AgSc(H_2P_2O_7)_2$, $AgScHP_3O_{10}$ and $AgGaHP_3O_{10}$, and double cyclic tetra-phosphates $AgGaP_4O_{12}$, $AgScP_4O_{12}$ and $AgInP_4O_{12}$. All these compounds have been unknown so far and we obtained them the for first time. We have defined the crystallization conditions for those phosphates [19, 20, 24]. We have found that condensed compounds of scandium–silver, according to their composition and structure, correspond with phosphates of sodium–gallium and sodium–scandium and sometimes with Cs–Sc. Another additional conclusion: obtained phosphates are not analogous to corresponding compounds of rare earth elements. Likewise it has been revealed that at moderately low temperatures it's more feasible to produce double acidic phosphates, at relatively high temperature appears double tetra-phosphates of gallium–silver, indium–silver and scandium–silver [13, 14, 19, 24]. But it must be emphasized that the influence of molar ratio is nevertheless very important. For example, in the case of molar ratio $n = 5$ at the temperature of 610 K and at the duration of experiment for 12 – 15 days it is obtained the cyclic dodecaphosphate of Ag – Ga, and at molar ratio 7.5 at the same temperature and similar synthesis conditions the basic phase is tetraphosphate.

Some results of X-ray examination of crystals by a scanning electronic microscope, equipped with energy-disperse micro-roentgen spectral analyser are presented in **Figures 1** and **2**. As we already mentioned above electronic photomicrographs were made by means of reflected (BES) and as well as secondary (SEI) electrons at voltage 20 kV, electron images have been taken at the diverse enlargements (see **Figures 1a, b, and c**). Micro-spectroscopic analysis was performed from the sampling point zones and its surface area. **Figures 1a** and **b** show the micrographs of the samples of double acid triphosphate, obtained by us at the temperature 420 K at enlargements of 1000 and 5500, respectively.

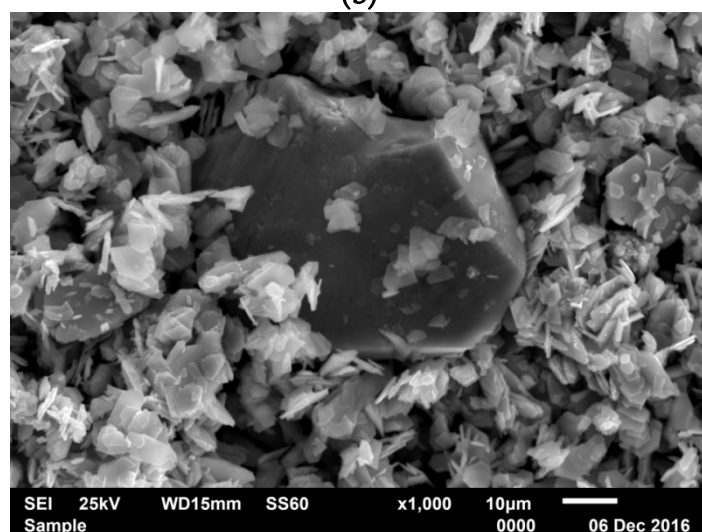
In **Figure 1c** a different image for the abovenamed triphosphate is presented – the altered micrograph, performed from other sampling point zone and its surface area. In the center of this image, the formation of a quasi-crystal is observed, the size of which sufficiently differs from other crystals around (microcrystals with diameters starting from about 100 nm). The outer shape of the crystal is close to the octahedral structure, the diameter is approximately of 8000 – 10000 nm. Quoting the valuable work of T. Janssen – “Icosahedral crystals, quasi-crystals [are] new forms of incommensurate crystal phases The symmetry of a quasi-crystal is considered to be that of a special case of an incommensurable crystal phase” [35]. In this framework we allowed ourselves the use of this term, applying this definition of quasi-crystal for our sample. It is quite possible that this is a topic for discussion, since we are researchers / synthesizers and not sophisticated experts in the field of crystallography.



(a)



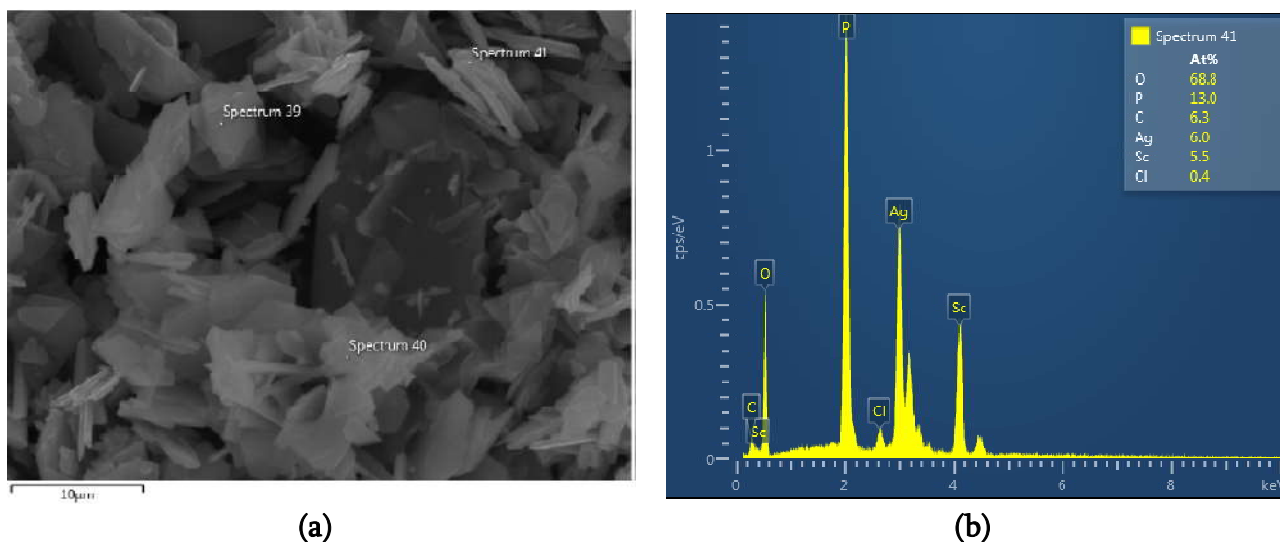
(b)



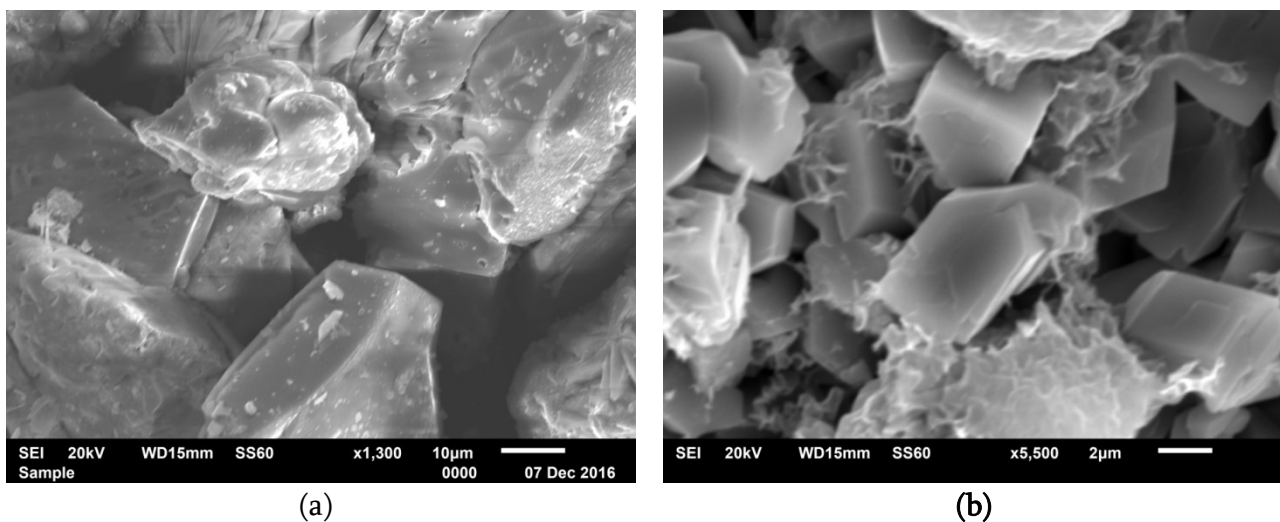
(c)

Figure 1. Electron images for condensed compound, obtained at temperature 420 K on molar ratio $M^{II}_2O:M^{III}_2O_3 = 5.0:1.2$ at enlargements of: (a) 1000), (b) 5500, and (c) 1000 (performed from different from (a) sampling point zone).

Another appropriate electron image and one of the spectrums are presented in **Figures 2a** and **b**. Around the big crystal very small crystals of lamellar and of needle-like shape with a thickness about of 100 nm are observed.



(a) (b)
Figure 2. Condensed acidic silver–scandium triphosphate compound synthesized at 420 K:
 (a) electron image and (b) EDS spectrum.



(a) (b)
Figure 3. Electron images of condensed double acidic silver–scandium diphosphate compound obtained at molar ratio $M^{I}_2O:M^{III}_2O_3 = 7.5:1.2$ at temperature 420 K at enlargements of: (a) 1300 and (b) 5.500.

In **Figures 3a** and **b**, we can seemingly observe the stage of formation of crystals which apparently belong to the tetragonal crystal system, with the tetragonal-trapezohedral point group. Another appropriate electron image and one of the spectrums are presented in **Figures 4a** and **b**.

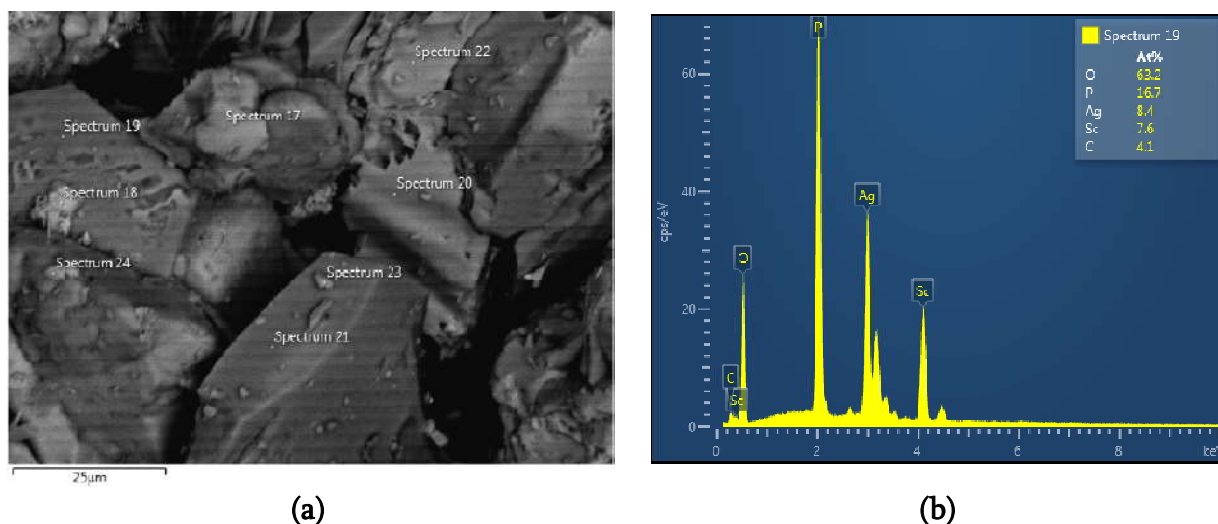


Figure 4. Condensed double acidic silver–scandium diphosphate compound synthesized at 420 K: (a) electron image and (b) EDS spectrum.

Figure 4b characterizes the spectrum of the crystal hydrate of double acidic diphosphate of silver–scandium with general formula $\text{AgSc}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, that we have recently synthesized at 420 K. According to the XRD analysis data this double acidic diphosphate is isomorph to sodium–gallium analogous acid diphosphate. Based on the founded literary data [1, 2, 5 – 10, 16, 17, 23] and on our synthesis conditions, on our experiences in this field since last decades, and to our standard data models, the structural composition of the compounds is set up. The identification of phases was given in accordance with standard International Center for Diffraction Database of American Society for Testing and Materials – ASTM.

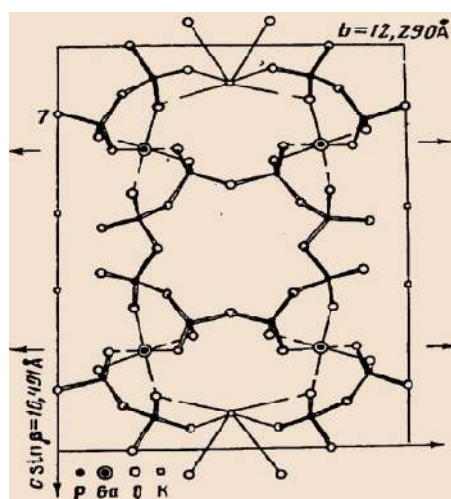


Figure 5. Schematic structure of potassium–gallium Double cyclooctaphosphate (projection along x axis).

The composition of other compounds synthesised by us are: cyclotetraphosphate of gallium–silver $\text{AgGaP}_4\text{O}_{12}$ (with a certain small fraction of the impurity – minor percentage of triphosphate) and cyclotetraphosphates of scandium–silver $\text{AgScP}_4\text{O}_{12}$ and indium–silver $\text{AgInP}_4\text{O}_{12}$. Cyclotetraphosphates of scandium–silver and gallium–silver are isomorphs among themselves and are isostructural with the sodium–gallium double condensed tetraphosphate.

This fact is not very astounding since the ionic radius of sodium and silver are almost comparable in magnitude: 0.98 Å (Na) and 1.13 Å (Ag). All obtained condensed phosphates were detailed examined in details by thermogravimetric analysis.

Performing the comparison of the obtained double condensed compounds data with appropriate phosphates we considered that, while the radius of trivalent metal decreases, the polyphosphate chain identity period rises up [19, 20]. We would like to underline that the possibilities of application of condensed cyclic octaphosphate of potassium-gallium has been studied in details. The structure of obtained by us double cyclooctaphosphate of K–Ga (**Figure 5**) is studied by K. K. Palkina, et al. [13, 23, 38].

Diameter of the channel in the case of gallium cyclic octaphosphate is 5.2 angstrom, which is objectively very good sign [4, 13]. The $K_2Ga_2P_8O_{24}$ synthesized by us was examined for the catalytic activity at Mikhail Lomonosov Moscow State University. The results showed that it has unique properties as an inorganic polymer and can be used as a best catalyst for organic synthesis reactions, specifically to get low molecular weight dienic olefins. As we have already indicated the properties of this compound in the model dehydration reaction of n-butyl alcohol by the impulsion method have been studied. Based on the piloted experiments, it was found that the overall conversion was from 52 to 65 %. Studied sample is comparable to the activity of the compound BPO_3 (50 %) achieved by mixing the initial constituents and exceeded the activity of the zeolite catalyst sample NaZr–A (32 %), tested under similar and comparable conditions. The properties of the named octaphosphate that we obtained newly have been investigated by the impulsion method at the model dehydration reaction of n-butyl alcohol. It has also been found that the C_4 olefin hydrocarbons were definitely and firmly retained by our catalyst under the experimental conditions.

Generally, the application of phosphates is wide and it can not be exposed in one article. In the present work we would communicate shortly about the use of the mentioned phosphate's systems of hardening which are used in fine arts as well. As it was noted earlier, the procedure of thermo phosphate painting is very simple [26, 27]. The base material (asbestos—cement sheets, fibbers, cardboard, glass, ceramics, metals) is first coated with phosphate which is fixed by heating, then with phosphate colours (by a brush or by spraying). Thereafter, the colour layer is treated (for example, pulverized) with a fixative containing phosphate adhesive. According to Ivan Tananaev, the material should be heated for 2 – 3 min at 50 – 150 K using an electric shield -for large size paintings, or an ordinary gas burner or other modes of heating. The painting so obtained is moisture- and heat-proof and does not call for special conditions necessary for prolonged storage. Certain details concerning thermo graphic painting-in fact a new trend in the art avowed as “Thermophosphate Pictorial Art”, developed by scientist and very interesting painter Oleg Pavlov, are mentioned in [24, 26, 27]. He has developed minerals as well as phosphate paints in three forms: thermo-phosphate paints, powder colours, pastel and artistic colours. The additional research in this area of inorganic chemistry must be motivating for scientists in this sphere, especially in the purpose to enlarge the domain of utilization of condensed phosphates.

As a final point, we would like to emphasize that inorganic polymer chemistry and technology are one of the main fields of new materials science [27 – 37]. This domain is related to almost every aspect of the high-technology area and its various application affects the modern life, from electronics to construction, food and medicine. Polymeric materials, due to its thermal stability and flexibility, are used as elastomers, fibbers, films, to name but a few [28,

30]. It is necessary to stress the importance of the compounds with structural diversity including promising systems with a variety of application – the hybrid inorganic–organic materials [31].

4. Conclusions

Our study of polycomponent systems containing mono- and trivalent metals and phosphoric acid has revealed the dependency of composition versus temperature & molar ratio of the initial components. The reliance of structure from duration of synthesis and radius of the interrelated ions has been discovered.

We found that at a relatively low temperatures it is more probable to produce double acidic phosphates, with increasing temperature the tetra-phosphates of gallium–silver and scandium–silver are formed. The tetraphosphates of silver are isomorphs among themselves and are iso-structural with the sodium–gallium and sodium–indium tetraphosphates. Optimum performance for the realization of big cyclic anions is the correlation of big monovalent cations versus trivalent metals with small ionic radius.

About the range of structures $M^I M^{III} (PO_3)_4$ we note: while the radius of M^{3+} declines, the polyphosphate chain identity period increases, owing to complication of its form-factors. The cycles gradually appear, the number of structural types increases caused by correlation of average distances between the trivalent metal–oxygen ($M^{III}-O$) and the monovalent metal–oxygen (M^I-O). The lesser is the correlation (molar ratio), the likelihood of a big cycle formation increases.

Synthesized $K_2Ga_2P_8O_{24}$ was studied for the catalytic activity, the results showed that it has exceptional properties as an inorganic polymer and can be used as a best catalyst during chemical synthesis reactions, precisely for the preparation of low molecular weight olefins during organic synthesis process. We established that the overall conversion is from 52 % to 65% and this sample exceeded the activity of the zeolite catalyst NaZr–A (32 %), experienced under comparable conditions.

Acknowledgments

The significant support of our colleagues: Vaja Chagelishvili, Eteri Shoshiashvili, Marina Gvelesiani and Shota Makhatadze (R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry & Electrochemistry of the I. Javakhishvili Tbilisi State University) and Teimuraz Berikashvili (Georgian Technical University) is gratefully acknowledged.

Finally, it should be noted with the greatest sense of respect and gratitude to the valuable and immense contribution to the formation of many sections of analytical and inorganic chemistry, especially the chemistry of condensed phosphates the valuable scientist academician Ivan V. Tananaev, who was one of our professors.

References

1. A. Durif. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates*. 2013, Dordrecht, Springer Sci.
2. D. Ribero, W. M. Kriven. Synthesis of $LiFePO_4$ powder by the organic–inorganic steric entrapment method. *J. Mater. Res.*, 2015, 30, 2133.

3. V. M. Castano, J. Quezada, A. K. De la Borbolla. New inorganic polymers: condensed phosphates and diverse spheres of their applications. In: Abs. World Forum Adv. Mater. "Polychar 26", 1, 2018, Tbilisi.
4. M. A. Avaliani. Synthesis and Characterization of Gallium Indium Condensed Phosphates (PhD Thesis), 1982, Moscow, N. Kurnakov Inst. General & Inorg. Chem.
5. E. V. Murashova, N. N. Chudinova. Double condensed phosphates of caesium–indium. *Inorg. Mater.*, 2001, **37**, 12, 1521.
6. L. N. Komissarova. *Inorganic and Analytical Chemistry of Scandium*, 2006, Moscow.
7. N. P. Vassel, S. S. Vassel, I. V. Pavlova, A. V. Kaklyugin. Thermal study of systems involving the metaphosphates of trivalent metals and silver. *Proc. Inst. High. Educ. (Phys.)*, 2011, 1/2, 121.
8. N. Y. Strutinska, I. V. Zatovsky, I. V. Ogorodnyk, N. S. Slobodyannik. Rietveld refinement of $\text{AgCa}_{10}(\text{PO}_4)_7$ from X-ray powder data. *Acta Crystallographica E*, 2013, **69**, 5, 23.
9. S. A. Suthanthiraraj, R. Sarumathi. A new silver ion conducting $\text{SbI}_3\text{-Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ nano composite solid electrolyte. *J. Appl. Nanosci.*, 2013, **3**, 501.
10. I. Grunze. Energy citations database. *Inorg. Mater.*, 2009, **23**, 539.
11. M. A. Avaliani, I. V. Tananaev, M. K. Gvelesiani. Synthesis and investigation of double condensed phosphates of scandium and alkali metals. In: Abs. Synth. Chem. Phosphorus, Sulfur, Silicon & Rel. Elements, 2003 – 2011, Berlin, Fiz Chemie.
12. M. Avaliani, M. Gvelesiani. Areas of crystallization of condensed scandium and caesium phosphates and regularities of their formation. *Proc. Georgian Acad. Sci. (Chem. Ser.)*, 2006, **32**, 52.
13. I. V. Tananaev, X. Grunze, N. N. Chudinova. Prior directions and results in the domain on condensed phosphates' chemistry. *Inorg. Mater.*, 1984, **20**, 887.
14. M. Avaliani, M. Gvelesiani, N. Barnovi, B. Purtseladze, D. Dzanashvili. New investigations of poly-component systems. *Proc. Georgian Acad. Sci. (Chem. Ser.)*, 2016, **42**, 308.
15. M. Avaliani. Main Types of condensed phosphates synthesized in open systems from solution–melts of phosphoric acids. In: Abs. 4th Int. Conf. "Nanotechnologies", 2016, Tbilisi, GTU, 51.
16. T. P. Marsh. Studies into the Ion Exchange and Intercalation Properties of $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PhD Thesis), 2011, Birmingham, Univ. Birmingham.
17. T. Yokoi, M. Kawashita, G. Kawachi, K. Kikuta, Ch. Ohtsuki. Synthesis of calcium phosphate crystals in a silica hydrogel containing phosphate ions. *J. Mater. Res.*, 2011, **24**, 6, 2154.
18. M. Avaliani, M. Gvelesiani, B. Purtseladze, V. Kveselava, P. Nikoleishvili, G. Gorelishvili, R. Chagelishvili, N. Barnovi. Inorganic polymers double condensed phosphates of mono- and polyvalent metals – General overview. In: Abs. Int. Conf. "Innovative Technologies in Metallurgy and Materials Science", 2015, Tbilisi, GTU, 124.
19. M. Avaliani, D. Dzanashvili, M. Gvelesiani, N. Barnovi, E. Shapakidze. About new inorganic polymers–double condensed phosphates of silver and trivalent metals. *J. Chem. & Chem. Eng.*, 2017, **11**, 60.
20. M. Avaliani. Investigation and thermal behaviour of double condensed compounds of gallium, scandium and silver. *Nano Studies*, 2018, 17/18, 21.

21. R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff. Nanoprocessing of polymers: Applications in medicine, sensors, catalysis, photonics. *Polymers Adv. Technol.*, 2005, 16, 276.
22. Sh. Suzuki., M. R. Whittaker, L. Grondahl, J. Monteiro, E. Wentrup–Byrne. Synthesis of soluble phosphate polymers by RAFT and their in vitro mineralization. *J. Biomacromolecules*, 2006, 7, 11, 3178.
23. Ed. P. Zanello. *Chains, Clusters, Inclusion Compounds, Paramagnetic Labels*. 2012, Amsterdam, Elsevier.
24. M. Avaliani, B. Purtseladze, E. Shohiashvili, N. Barnovi. Apropos of inorganic polymers-condensed phosphates and spheres of their applications. *Proc. Georgian Acad. Sci. (Chem. Ser.)*, 2015, 41, 227.
25. W. Brostow, H. E. Hagg Lobland. *Materials: Introduction and Applications*, 2017, ???< John Wiley & Sons.
26. N. T. Kusnetsov, N. N. Chudinova, I. A. Rozanov. Analysis and synthesis, harmony and contrepont. *Proc. Russ. Acad. Sci.*, 2004, 74, 460.
27. M. Avaliani, N. Barnovi, M. Gvelesiani, N. Esakia. Topics in double condensed phosphates' chemistry of mono- and trivalent metals. *Georg. Chem. J.* 2017, 1. 23.
28. J. E. Mark, H. R. Allcock, H. R. Allcock, R. West. *Inorganic Polymers*, 2005, Oxford, Oxford Univ. Press.
29. L. E. Lampila. Applications and functions of food-grade phosphates. *Ann. New York Acad. Sci.*, 2013, 1301, 37.
30. W. Brostow. Flexibility in relation to other properties of polymers. In: *Abs. World Forum Adv. Mater. "Polychar 26"*, 1, 2018, Tbilisi.
31. G. Kickelbick. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale. *Prog. Polymer Sci.*, 2003, 28, 83.
32. C. Trobajo, M. L. Rodriguez, M. Suarez, J. R. Garcia, J. Rodriguez, J. B. Parra, M. A. Salvado, P. Pertierra, S. Garcia–Granda. Layered mixed tin-titanium phosphates. *J. Mater. Res.*, 2011, 13, 754.
33. D. Yang, R. F. Frindt. Structure of polymer intercalated MnPS₃ and CdPS₃. *J. Mater. Res.*, 2000, 15, 2408.
34. H. Cheng. Inorganic dissolvable electronics: materials and devices for biomedicine and environment. *J. Mater. Res.*, 2016, 31, 2549.
35. M. Avaliani, V. Chagelishvili, E. Shapakidze, N. Esakia. Synthesis, characterization and applications of oligomeric, polymeric and cyclic condensed phosphates. *Res. J. Life Sci., Bioinformatics, Pharmaceutical & Chem. Sci.*, 2019, 5, 47.
36. T. Janssen. Icosahedral crystals, quasi-crystals: new forms of incommensurate crystal phases. *J. Phys. Colloques*, 1986, 47, 85.
37. M. Avaliani, E. Shapakidze. Areas of crystallization of double condensed phosphates of Ag and trivalent metals and regularities of their formation. *J. Chem. Sci.*, 2018, 9, 63.
38. K. K. Palkina, S. L. Maksimova, N. T. Chibiskova. Structure of crystals LiGa(PO₃)₄. *Inorg. Mater.*, 1981, 17, 95.

A STUDY OF THE CONDENSED COPPER-CONTAINING NANOMATERIALS

D. Jishiashvili^{1,2}, Z. Shiolashvili¹, N. Makhatadze¹,
A. Jishiashvili¹, A. Chirakadze¹, V. Gobronidze¹

¹ V. Chavchanidze Institute of Cybernetics
Georgian Technical University
Tbilisi, Georgia
d_jishiashvili@gtu.ge

² E. Andronikasvili Institute of Physics
I. Javakhishvili Tbilisi State University
Tbilisi, Georgia

Accepted April 1, 2019

Abstract

The development of new technologies for the vapor phase growth of copper-based materials is an important issue, which enables the formation of nano-sized structures. In this work, we have demonstrated that volatile Cu-containing molecules can be formed directly in the reaction zone by annealing Cu or CuO solid sources in the gaseous medium comprising ammonium chloride and hydrazine. We suggest that at the first stage of synthesis the CuCl volatile molecules were formed, followed by a Cu mass transfer to the Si substrate located above the source. In the case of Cu source, after reaching the Si substrate the CuCl molecules were reduced by hydrogen forming crystalline Cu microstructures. When CuO source was annealed at 700 °C, the copper oxide nanostructures were produced on Si due to the presence of excess oxygen, which was released from CuO source.

Introduction

Copper and its compounds find wide application in semiconductor and microelectronics industry [1 – 3]. Copper films are inherent parts of microelectronic circuits since 1997, when IBM demonstrated the excellent performance of electrochemically deposited copper interconnect layer [4, 5].

The copper compounds are also very promising materials for micro- and nanotechnology. Cuprous oxide (Cu₂O) and cupric oxide (CuO) are direct band gap semiconductors, which have potential applications in solar energy conversion, electrode materials, sensors, catalysis, etc. [6]. CuCl also shows promise for the applications in light emitting devices [7].

The modern trends in microelectronic technologies clearly reveal that electrochemical deposition of copper has reached its limitations, and the vapor phase growth is the most promising technology for producing copper-based materials [4]. Different precursors were suggested for the vapor growth of copper-containing materials [8 – 10].

The purpose of this work was to present the first results of our experiments, which prove the formation of volatile Cu precursors when annealing the Cu and CuO sources in gaseous ambient containing ammonium chloride and hydrazine decomposition products.

Experimental

Si substrate covered alundum crucibles (2 cm height) with 0.1 g ammonium chloride and copper foil (M0 grade, 0.5 g) or CuO powder (ЧДА grade, 0.5 g) were annealed in the vertical quartz reactor. The reactor was evacuated down to $2 \cdot 10^{-5}$ Torr and filled with a gaseous mixture of hydrazine+3mol.%H₂O up to 10 Torr pressure. The sources were annealed in the range of 600 – 750 °C by means of an external resistive furnace. The details of the technology are presented elsewhere [11].

Scanning electron microscopy (SEM–VEGA 3, LMU) and energy dispersive spectroscopy (EDS – Oxford Systems) were used to analyze the morphology and composition of nanomaterials. The structure of synthesized materials was studied by X-ray diffraction (XRD) method using Shimadzu XRD–6000 diffractometer.

Results and discussion

In the first set of experiments the Cu source was annealed in the mixture of ammonium chloride and hydrazine at 670 °C. The Si substrate temperature, which was located at 2 cm above the source, was 450 °C.

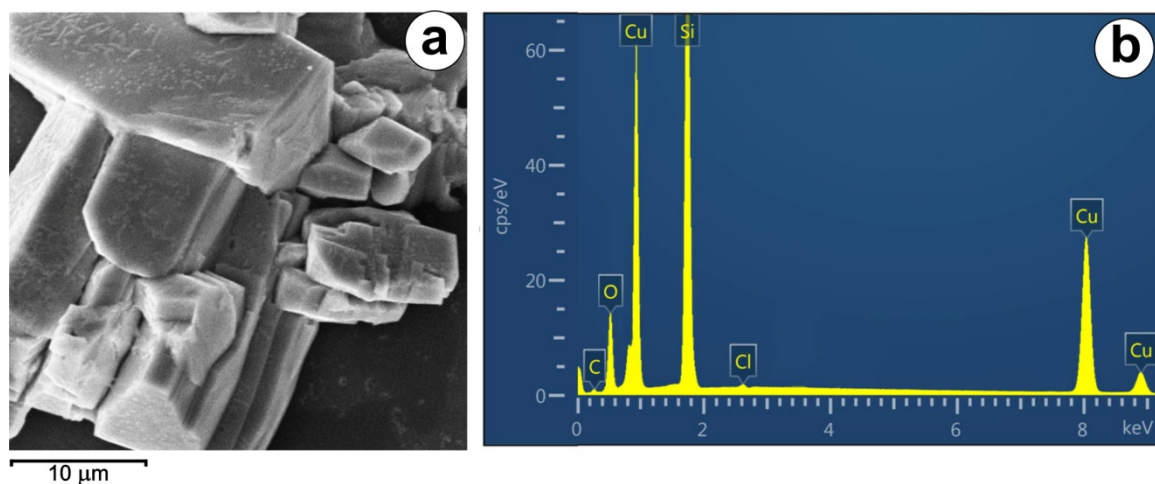


Figure 1. Copper microstructure formed on Si substrate after annealing of Cu source at 670 °C. Space bar: 10 μm (a) and EDS spectrum of the same material (b).

Figure 1a presents SEM image of a microstructure formed on the Si substrate. The agglomerated particle has sizes exceeding tens of micrometers. The surfaces of particles are faceted, indicating that they have the crystalline structure. The EDS spectrum of this nanostructure is shown in **Figure 1b**. It consists mainly of copper and a small amount of oxygen. The peak of Si arises from the substrate. The negligible peaks of carbon and chlorine are presented as well. The oxygen appears from exposure of a sample to the atmosphere, while

chlorine comes from the ammonium chloride, which readily decomposes to NH_3 and HCl at temperatures exceeding $320\text{ }^\circ\text{C}$.

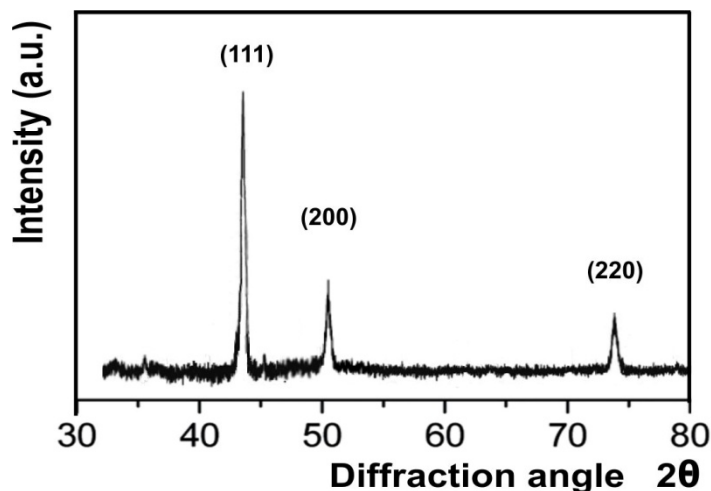


Figure 2. XRD spectrum of the copper microstructure.

The direct evidence of the formation of pure copper micro-sized crystals was obtained by XRD analysis. The micro-crystals, which were synthesized at identical process parameters, were scratched off from the Si substrate, mixed and analyzed by XRD. The results are shown in **Figure 2**. Three peaks at 2θ values of 43.6 , 50.8 , and 74.5 deg were observed. These peaks can be assigned to (111), (200), and (220) planes of face centered cubic copper (JCPDS, copper file No. 04-0836). These results clearly demonstrate that the annealing of copper in ammonium chloride and hydrazine decomposition products lead to the formation of volatile Cu precursors, which can accomplish the mass transfer of Cu from source to Si substrate where they are reduced to pure copper.

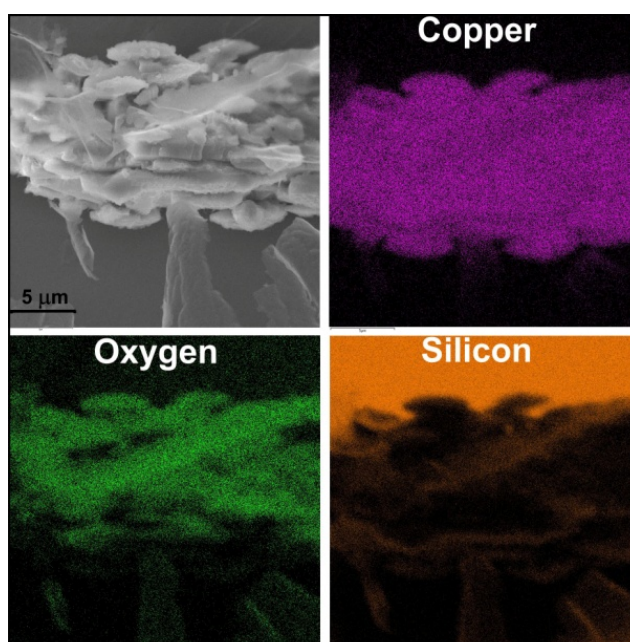


Figure 3. SEM image of nanostructure formed on Si substrate after annealing of CuO source at $700\text{ }^\circ\text{C}$ and EDS elemental maps of same material. Space bar: $5\text{ }\mu\text{m}$.

In the second set of experiments, CuO was used as a source material. It was annealed in the same ambient gases as the Cu source, i.e. the mixture of NH₄Cl and N₂H₄+3mol.%H₂O. The CuO source was annealed at 700 °C, while the evaporated molecules were condensed on the Si substrate heated up to 500 °C. As is known, CuO is a stable compound with a high melting and boiling points (1201 and 2000 °C, respectively). These temperatures are quite high in comparison with the temperature used in our experiments for the annealing of CuO source. This means that the appearance of any Cu containing substances on the surface of Si substrate can serve as evidence for the formation of volatile Cu compounds at the surface of the source and their subsequent condensation onto the Si substrate.

Figure 3 demonstrates the ordinary SEM image of the grown nanostructure and elemental mapping of the same sample. The maps depict the distribution of Cu, oxygen and Si. The sample in **Figure 3** has a layered structure and consists of nanosheets with thicknesses ranging from several tens of nanometers up to 250 nm.

EDS spectrum of nanomaterials is presented in **Figure 4**. Besides of Cu, O, Si, and C, a negligible amount of Cl is also presented in the sample as it is evidenced by the appearance of a small Cl peak at 2.6 keV. Comparison of this result with that, obtained for the material produced from Cu source (**Figure 1b**) clearly shows that the oxygen / copper ratio, and hence the oxygen content is quite high for the nanostructure formed from CuO source. This would be expected because CuO introduces additional oxygen in the reactor. Besides that, in the late case, the overall mass that was condensed onto the Si substrate was quite small as compared to the first case, when the Cu source was used. At the moment we have no enough samples to collect sufficient amount of synthesized nanomaterials and to verify its structure and composition by XRD method.

However, the increased amount of oxygen in the nanostructure, which is evidenced by EDS spectrum and by oxygen distribution presented in **Figure 3** makes a sound base to propose that the nanostructure comprises a cupric oxide (CuO) or a cuprous oxide (Cu₂O).

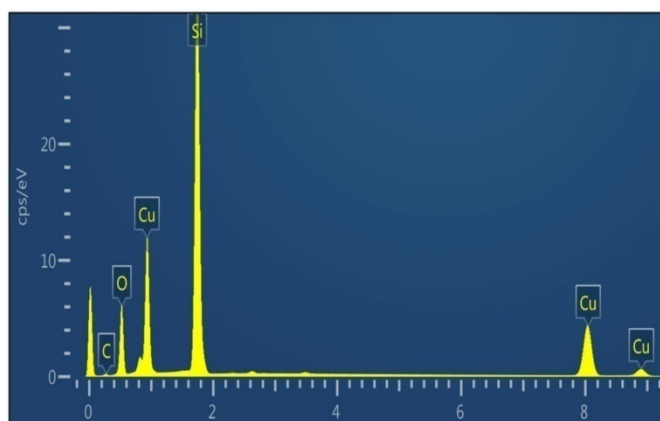


Figure 4. EDS spectrum of nanostructure shown in **Figure 3**.

We suppose that the mass transfer in the both sets of experiments was accomplished by volatile CuCl molecules. They were formed after interaction of Cu or CuO surfaces with HCl, which was produced due to the decomposition of ammonium chloride. The mass transfer of Cu using volatile CuCl molecules is a known method [12]. The drawback of this technology is the contamination of growing material with Cl atoms. The volatility of CuCl is low and its

application needs temperatures exceeding 400 °C. During the synthesis the CuCl_2 molecules may be formed, which decompose to CuCl at elevated temperatures [13 – 15]. The traces of Cl were also found in our materials as it is shown in **Figures 1b** and **4**. The reactor was containing the molecular hydrogen formed after pyrolytic decomposition of hydrazine. Hydrogen easily reduces CuCl molecules to pure Cu when they reach the Si substrate causing the growth of Cu microstructures. However, when CuO source was used, the amount of oxygen in the reactor was significantly increased, preventing the reduction of CuO and shifting the overall reactions towards the formation of oxides.

Conclusions

In this work we have demonstrated that the gaseous medium formed after pyrolytic decomposition of NH_4Cl and moistened hydrazine (3 mol. % H_2O) may serve for the production of volatile Cu molecules at the surface of Cu and CuO . The novelty of the technology is in the formation of Cu precursors directly in the reaction chamber with their further application for the synthesis of Cu-based nanomaterials. The fcc copper particles were condensed on the Si substrate after annealing of Cu source at 670 °C in the above-mentioned mixture of gases. When CuO source was annealed at 700 °C in the same gaseous medium, the condensed nanomaterials were containing copper and increased oxygen concentration.

Analyzing the reaction precursors and the composition of produced materials we suggest that CuCl is the main precursor, which is synthesized at the surfaces of Cu and CuO sources. CuCl reaches the surface of Si substrate, located above the source, and after interacting with H_2 reduces to a pure Cu. Copper may appear also after interaction of CuCl with hydrazine decomposition products NH and H_2 .

Annealing of CuO source results in the increase of oxygen content and causes the reaction to shift toward the production of copper oxides (CuO or Cu_2O). The identification of an exact form of the copper oxide needs further investigation.

References

1. Ed. M. Seehra. Copper Metal for Semiconductor Interconnects. In: Noble and Precious Metals. Properties, Nanoscale Effects and Applications, 2018, IntechOpen. 430 pp.
2. M. R. Baklanov, Ch. Adelman, L. Zhao, S. De Gendt. *ECS J Solid State Sci.*, 2015, 4, Y1.
3. R. Motoyoshi, T. Oku, A. Suzuki, K. Kikuchi, Sh. Kikuchi, B. Jeyadevan, J. Cuya. *Adv. Mater. Sci. & Eng.*, 2010, 2010, 1-11.
4. P. G. Gordon, A. Kurek, S. T. Barry. *ECS J Solid State Sci. & Technol.*, 2015, 4, 3188.
5. P. C. Andricacos, C. Uzoh, J. O. Dukovic, J. Horkans, H. Deligianni. *IBM J. Res. & Develop.*, 1998, 48, 567.
6. Y. Sui, Y. Zhang, W. Fu, H. Yang, Q. Zhao, P. Sun, D. Ma, M. Yuan, Y. Li, G. Zou. *J. Cryst. Growth*, 2009, 311, 2285.
7. D. Ahn, S.-H. Park. *Sci. Rep.*, 2016, 6, 20718.
8. W. A. Herrmann. *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: Copper, Silver, Gold, Zinc, Cadmium, and Mercury*, 1996, Georg Thieme Verlag, 248 pp.
9. K.-H. Park, W. J. Marshall. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 9330.

10. R. Claessen. Design of Volatile Non-Halogenated Precursors for the Chemical Vapor Deposition (CVD) of Copper: Understanding Key Molecular Properties in a CVD Process Feasibility Study, 2002, Books on Demand, 212 pp.
11. D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, A. Chirakadze, N. Makhatadze, V. Gobronidze, A. Jishiashvili. Nano Studies, 2018, 17, 67.
12. Ed. A. R. Barron. Chemistry of Electronic Materials. Connexions, 2012, Houston, Rice University, 359 pp.
13. Z. Wang, G. Marin, G. F. Naterer, K. S. Gabriel. J. Therm. Anal., 2015, 119, 815.
14. M. Burgelman, A. de Vos. Thin Solid Films, 1983, 102, 367.
15. C. Zamfirescu, I. Dincer, G. F. Naterer. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, 35, 4839.

“PERMITTIVITY” OF SINGLE-LAYER BN SHEET

L. Chkhartishvili

Department of Engineering Physics
 Georgian Technical University
 Tbilisi, Georgia
 chkharti2003@yahoo.com

Accepted April 3, 2019

Abstract

Nanocapacitors, which are prospective nanoelectronic devices useful, in particular, for electrical energy storage purposes, use nanosheet dielectrics. Effective permittivity, which is an important performance parameter for any nanocapacitor, for the monolayer sheet differs from that of the bulk layered crystal of the same material. Reconstruction characteristic of polar dielectric interface layers seems to be the mechanism affecting apparent permittivity of the corresponding capacitor structure. There is presented theoretical estimate of “permittivity” of the single-layer boron nitride hexagonal sheet.

Many of novel nanoelectronic devices contain nanosheets of layered polar dielectrics, in particular, hexagonal boron nitride h-BN. For a good example serves recently reported [1] innovative technology of fabrication of vertical heterostructures (**Figure 1**) from pure and graphene-quantum-dots (GQDs) embedded h-BN sheets, and single-layer-graphene (SLG), with the aim of assembling superior-quality single-electron transistors.

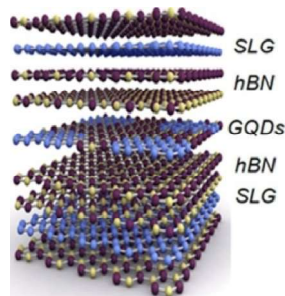


Figure 1. Single-electron transistor vertical heterostructure from pure and graphene-quantum-dots embedded h-BN nanosheets, and single-layer-graphene [1].

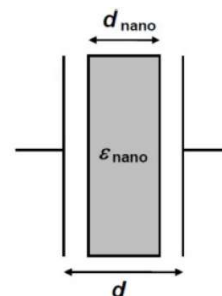


Figure 2. Schematic view of nanocapacitor [2].

As it is known nanocapacitors, which are prospective nanoelectronic devices useful, in particular, for electrical energy storage purposes, are based on nanosheet dielectrics, e.g. h-BN. Effective permittivity is an important performance parameter for any nanocapacitor. Its value for the single-layer BN sheet differs from that of the h-BN bulk layered crystal [2].

Reconstruction characteristic of the interface layers in h-BN (e.g. see [3 – 5]) seems to be the main mechanism affecting apparent permittivity of the corresponding capacitor structure. Based on semi-empirically determined atomic charges in h-BN [6], we present here the theoretical estimate of “permittivity” of the single-layer BN hexagonal sheet.

“Permittivity” of the dielectric nanosheet or effective permittivity of the whole capacitor nanostructure, ε_{eff} , can be determined as [2]:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_{\text{nano}}}\right) \frac{d_{\text{nano}}}{d}},$$

where d is the nanocapacitor thickness, and d_{nano} and $\varepsilon_{\text{nano}}$ are dielectric nanosheet thickness and permittivity, respectively (see **Figure 2**). Apparently, $d_{\text{nano}} < d$.

Let's consider the plate nanocapacitor with graphene electrodes and n -layer h-BN sheet dielectric. As interlayer distance in h-BN or half lattice constant in the direction perpendicular to layers, a_{\perp} , is almost the same (the difference $\sim 1.5\%$) as that in graphene, the parameter d imagined as distance between two graphene atomic planes is $d \approx (n+1)a_{\perp}$, while the nanosheet thickness should be approximated as $d_{\text{nano}} \approx na_{\perp}$. This approximation implies that $\varepsilon_{\text{nano}} \approx \varepsilon_{\perp}$, ε_{\perp} being the bulk layered material permittivity in direction perpendicular to layers.

Finally, we get the effective permittivity ε_n of n -layer sheet:

$$\varepsilon_n = \frac{1 + \frac{1}{\varepsilon_{\perp}}}{\frac{1}{\varepsilon_{\perp}} + \frac{1}{n}}.$$

It is obvious that at $n \rightarrow \infty$ the effective permittivity tends to the bulk value of ε_{\perp} :

$$\varepsilon_{\infty} \rightarrow \varepsilon_{\perp},$$

while for monolayer sheet:

$$\varepsilon_1 \rightarrow \frac{2}{1 + \frac{1}{\varepsilon_{\perp}}},$$

i.e. always (independent of ε_{\perp}) $\varepsilon_1 < 2$.

For bulk h-BN $\varepsilon_{\perp} \approx 6.85$. Then “permittivity” of monolayer hexagonal BN sheet is estimated as $\varepsilon_1 \approx 1.75$.

References

1. AZo Quantum. New technology for assembling graphene-based high-quality single-electron transistors. 2019 March 7, Article ID 6341, 1-2.
2. L. Chkhartishvili, M. Beridze, Sh. Dekanosidze, R. Esiava, I. Kalandadze, N. Mamisashvili, G. Tabatadze. How to calculate nanocapacitance. *Am. J. Nano Res. & Appl.*, 2017, 5, 3-1, 9-12.
3. L. Chkhartishvili. Nanoparticles near-surface electric field. *Nanoscale Res. Lett.*, 2016, 11, 1, 48, 1-4.
4. L. Chkhartishvili. Nanostructure makes crystalline compound physically reactive. *Atlas Sci.*, 2016 April 14, 1-2.
5. L. Chkhartishvili, L. Sartinska, Ts. Ramishvili. Ch. 8: Adsorption selectivity of boron nitride nanostructures designed for environmental protection. In: *Advanced Environmental Analysis: Applications of Nanomaterials*, 1 (Eds. Ch. M. Hussain, B. Kharisov), 2017, Cambridge, Royal Soc. Chem., 167-192.
6. L. Chkhartishvili, Sh. Dekanosidze, N. Maisuradze, M. Beridze, R. Esiava. Estimation of atomic charges in boron nitrides. *Eastern-Eur. J. Ent. Technol.*, 2015, 3, 5 (75) – *Appl. Phys.*, 50-57 & 63-64.

Mg-ის ბავშვანა *Arthrobacter globiformis* 151B-ის მიერ
Zn-ის, Cu-ისა და Cr-ის შემთვინების პროცესზე

ა. რჩეულიშვილი¹, ლ. ტულუში¹, ე. გინტური¹,
მ. ოსეფაშვილი¹, ო. რჩეულიშვილი¹, მ. გურიელიძე²

¹ ე. ანდრონიკაშვილის სახ. ფიზიკის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
archeuli@gmail.com
lela.tugushi48@gmail.com

² ს. დურმიშიძის სახ. ბიოქიმიისა და ბიოტექნოლოგიების ინსტიტუტი
საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო

მიღებულია 2019 წლის 8 აპრილს

ანოტაცია

ლითონთა თანამოქმედების შესწავლის მიზნით, გამოკვლეულ იქნა Mg-ის გავლენა Zn-ის, Cu-ისა და Cr-ის შემცველობაზე ბიორემედიაციაში მონაწილე, ლითონრეზისტენტულ გრამ-დადებით აერობულ ბაქტერიაში *Arthrobacter globiformis* 151B. ბაქტერიების კულტივირება ხდებოდა სხვადასხვა დროის განმავლობაში (16, 24, 48, 96 და 144 სთ), ხოლო ინკუბირება – 26 °C-ზე. ექსპერიმენტისათვის *Arthrobacter globiformis* 151B-ის საკვებ არეში (TSB Broth) მაგნიუმის კონცენტრაცია შეადგენდა 1600 მკგ/მლ-ს. საკვლევ ნიმუშებში ლითონების შემცველობა შემოწმებულ იქნა ატომურ-აბსორბციულ სპექტრომეტრის მეთოდით. კვლევის შედეგებიდან გამომდინარე შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ საკვებ არეში Mg-ის მაღალი კონცენტრაციის დროს (1600 მკგ/მლ), *Arthrobacter globiformis* 151B-ის საკვლევ ნიმუშებში Zn-ის, Cu-ისა და Cr-ის შეთვისება დროთა განმავლობაში იზრდება.

შესავალი

მძიმე ლითონები მიეკუთვნებიან სისტემურ ტოქსიკანტებს და შეუძლიათ გამოიწვიონ ორგანიზმში მრავალი ორგანული დაზიანება მათი მცირე კონცენტრაციებით მოქმედების პირობებშიც კი. ისინი ასევე კლასიფიცირებული არიან, როგორც ადამიანის კანცეროგენები [1, 2]. შესაბამისად, გარემოს დაბინძურება მძიმე ლითონებით, ისევე როგორც მათი რემედიაციის ეფექტური მეთოდების შემუშავება წარმოადგენს ერთ-ერთ ძირითად პრობლემას თანამედროვე მეცნიერებისათვის. დღეისათვის ყველაზე მარტივ და ეფექტურ მეთოდად ითვლება მიკრობული რემედიაცია [3, 4].

Arthrobacter globiformis 151B მიეკუთვნება მიკრობულ რემედიაციაში მონაწილე, გრამ-დადებით აერობულ ლითონრეზისტენტულ ბაქტერიებს. იგი გამოყოფილია საქართველოს ერთ-ერთი ყველაზე დაბინძურებული რეგიონიდან (კაზრეთი),

რომელიც მდიდარია მაგნიუმითა და რკინით და ასევე შეიცავს ტოქსიკურ ლითონებს, როგორებიცაა Cr, Pb, Zn, V, Ni და Mo [5, 6]. ნაჩვენებია, რომ ართრობაქტერიები მონაწილეობენ Cr(VI)-ის შიდაუჯრედულ აღდგენაში Cr(III)-მდე. ქრომი იწვევს ბიოპოლიმერების სტრუქტურის სხვადასხვა დონის დაზიანებებს, თუმცა Cr(VI) პირდაპირ არ მოქმედებს დნმ-ზე. იგი განიცდის ტრანსფორმაციას, რომლის დროსაც წარმოქმნის აქტიურ შუალედურ პროდუქტებს – Cr(V)-ს და / ან Cr(IV)-ს, თავისუფალ რადიკალებს და Cr(III)-ს საბოლოო პროდუქტის სახით. Cr(III) მიჩნეულია Cr(VI)-ზე ნაკლებტოქსიკურად, თუმცა მისი კათიონური კომპლექსები ურთიერთქმედებს დნმ-ის უარყოფითად დამუხტულ ფოსფატის ჯგუფთან, რაც გავლენას ახდენს დნმ-ის რეპლიკაციაზე, ტრანსკრიფციაზე და იწვევს მუტაგენეზს. Cr(III) ასევე უკავშირდება ფერმენტების თიოლისა და კარბოქსილის ჯგუფებს და იწვევს მათ სტრუქტურულ და ფუნქციურ ცვლილებას [7 – 9]. თუმცა, ვინაიდან ბუნებაში მიკროორგანიზმები იმყოფებიან არა ერთი კონკრეტული ლითონის, არამედ სხვადასხვა ლითონების ერთობლივი ზემოქმედების ქვეშ, ამან შესაძლოა გავლენა მოახდინოს ბაქტერიების მიერ თითოეული ლითონის შეთვისებისა და აკუმულაციის უნარებზე. ასე მაგალითად, დაგენილ იქნა, რომ თუთია ზრდის ართრობაქტერიების მიერ ქრომის აკუმულაციისა და აღდგენის ინტენსიურობას [5, 10].

თუთია, რომელიც გვხვდება ორვალენტიანი კათიონის Zn(II) სახით, წარმოადგენს რიგით მეორე ყველაზე გავრცელებულ გარდამავალ ლითონს ადამიანის ორგანიზმში. Zn(II)-თან დაკავშირებულია იმუნური სისტემის ოპტიმალური ფუნქციონირება. ასევე განვითარებად ქვეყნებში მის დაბალ კონცენტრაციას უკავშირებენ ისეთ დაავადებებს, როგორიცაა მწვავე რესპირატორული ინფექციები, ოტიტი, პნევმონია და დიარეა. ამასთან, მაღალი კონცენტრაციის პირობებში თუთია საკმაოდ ტოქსიკურია; თუმცა, მისი ტოქსიკურობის განმსაზღვრელი ზუსტი მოლეკულური მექანიზმები ჯერ კიდევ ნაკლებად არის შესწავლილი [11, 12]. როგორც ცნობილია, ორვალენტიანი იონები ხშირად გვევლინებიან ერთმანეთის კონკურენტებად. ცოცხალ უჯრედებში ყველაზე გავრცელებული ორვალენტიანი კათიონია მაგნიუმი (Mg^{2+}). მისი კონცენტრაციის ფიზიოლოგიურ ნორმებში შენარჩუნება აუცილებელია მემბრანებისა და სხვა მაკრომოლეკულური კომპლექსების სტაბილიზაციისათვის, ნუკლეინის მჟავებისა და ნუკლეოტიდების ნეიტრალიზაციისათვის. მაგნიუმი, როგორც კოფაქტორი, ასევე მონაწილეობს სხვადასხვა ფერმენტულ რეაქციებში [13].

სპილენძი ასევე ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი ელემენტია ცოცხალი ორგანიზმისათვის, ვინაიდან მონაწილეობს მრავალ ბიოლოგიურ პროცესში. მას შეუძლია დაუკავშირდეს ნიადაგის შემადგენელ კომპონენტებს (ორგანულ ნივთიერებებს, თიხის მინერალებს, რკინის, ალუმინისა და მანგანუმის ოქსიდებს) და გამოიწვიოს ნიადაგის ზედაპირზე მისი მნიშვნელოვანი აკუმულაცია. ამან შეიძლება გავლენა იქონიოს ნიადაგის ხარისხზე, საზიანო ეფექტი მოახდინოს როგორც მცენარეებზე, ისე – ნიადაგის ბაქტერიებზე მათში მიმდინარე ბიოლოგიური პროცესების დაზიანების გზით [14].

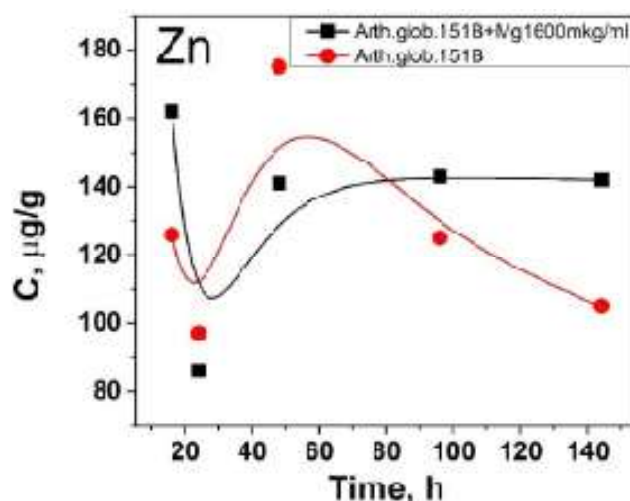
ლითონების თანამოქმედების ჩვენი კვლევა მიზნად ისახავს შევისწავლოთ ზემოთ აღწერილი ლითონების ურთიერთგავლენა. კერძოდ, მაგნიუმის (Mg) გავლენა ართრობაქტერიების მიერ თუთიის (Zn), სპილენძის (Cu) და ქრომის (Cr) შეთვისებისა და აკუმულაციის პროცესებზე *Arthrobacter globiformis* 151B ბაქტერიაში.

მასალები და მეთოდი

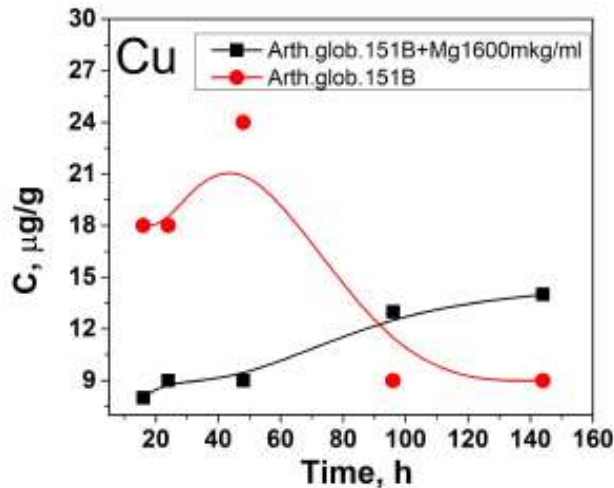
კვლევის ობიექტის *Arthrobacter globiformis* 151B კულტივაცია ხდებოდა 500 მლ-იან ერლენმეიერის კოლბებში, სადაც შეტანილი იყო 100 მლ საკვები არე TSB (Tryptic Soy Broth). საკვები არე შეიცავდა ლითონებს შემდეგი კონცენტრაციებით: Mg – 4.1 Zn – 1.0 და Cr – 7.1 მკგ/მლ. ბაქტერიების ნაწილი გამოვზარდეთ საკვებ გარემოში, სადაც არ იყო დამატებული რაიმე ლითონის ხსნარი (საკონტროლო ნიმუშები). საკვლევ ნიმუშებში, საკონტროლო ნიმუშებისაგან განსხვავებით, დამატებულ იქნა $MgCl_2$ -ის ხსნარი ისე, რომ Mg-ის საბოლოო კონცენტრაციამ საკვებ არეში შეადგინა 1600 მკგ/მლ. ბაქტერიების კულტივირება ხდებოდა 16, 24, 48, 96 და 144 სთ-ის განმავლობაში 26 °C ტემპერატურაზე. კულტივირების შემდეგ ბაქტერიული უჯრედების გამოყოფა საკვები გარემოდან (დალექვა) ხდებოდა ცენტრიფუგირებით (3000 ბრ/წთ, 10 წთ, 0 °C). ბაქტერიულ ნალექს ვრეცხავდით სტერილური დისტილირებული წყლით, და ვაშრობდით დაბალტემპერატურული ლიოფილიზატორით. მშრალი ბიომასიდან ვიღებდით ანალიზებისთვის საჭირო მასას (≈ 30 მგ). ნიმუშების თხევად მდგომარეობაში გადაყვანის მიზნით ვუმატებდით კონცენტრირებულ აზოტმჟავას, ვაცხელებდით და სრული დანაცრების შემდეგ ვაზავებდით ბიდისტილატით გარკვეულ მოცულობამდე. მიღებული ნიმუშების ანალიზი ლითონების შემცველობაზე ხორციელდებოდა ატომურ-აბსორბციული სპექტრომეტრის Aanalyst-800 საშუალებით (აცეტილენ-ჰაერის ალი).

შედეგები და განსჯა

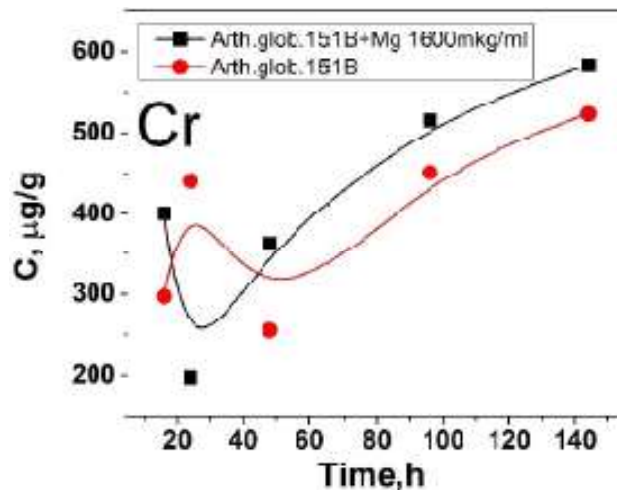
შესწავლილ იქნა *Arthrobacter globiformis* 151B-ის მიერ თუთიის, სპილენძისა და ქრომის ასიმილაციის დროზე დამოკიდებულება და აღნიშნულ პროცესზე მაგნიუმის ორვალენტიანი იონების გავლენა (იხ. სურათები 1, 2 და 3).



სურათი 1. ბაქტერიაში *Arthrobacter globiformis* 151B თუთიის (Zn) კონცენტრაციის (C) დამოკიდებულება ბაქტერიის კულტივირების დროზე (T, სთ) 1600 მკგ/მლ Mg(II)-ის თანაობისას.



სურათი 2. ბაქტერიაში *Arthrobacter globiformis* 151B სპილენძის (Cu) კონცენტრაციის (C) დამოკიდებულება ბაქტერიის კულტივირების დროზე (T, სთ) 1600 მკგ/მლ Mg(II)-ის თანაობისას.



სურათი 3. ბაქტერიაში *Arthrobacter globiformis* 151B ქრომის (Cr) კონცენტრაციის (C) დამოკიდებულება ბაქტერიის კულტივირების დროზე (T, სთ) 1600 მკგ/მლ Mg(II)-ის თანაობისას.

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს (სურათი 1), Mg-ის დამატება საკვებ გარემოში იწვევს Zn-ის კონცენტრაციის მკვეთრ გაზრდას 16 საათიან კულტურებში საკონტროლო ნიმუშებთან შედარებით. 24 საათიან კულტურებში Zn-ის კონცენტრაცია მკვეთრად მცირდება, როგორც საკვლევ (162-დან 86 მკგ/გ-მდე), ასევე საკონტროლო ნიმუშებში. 48 საათიან კულტურებში კი Zn-ის კონცენტრაცია მკვეთრად იზრდება საკვლევ და საკონტროლო ნიმუშებში (საკონტროლო ნიმუშებში უფრო მეტად). საკვლევ ნიმუშებში Zn-ის კონცენტრაცია პრაქტიკულად მუდმივია შემდგომი პერიოდის განმავლობაში, ხოლო საკონტროლო ნიმუშებში Zn-ის კონცენტრაცია განიცდის შემცირებას.

სპილენძის შემთხვევაში, როგორც გრაფიკიდან ჩანს (სურათი 2), საკონტროლო ნიმუშებში სპილენძის კონცენტრაცია საკმარისად მაღალია 48 საათიან ნიმუშში, შემდეგ კი მკვეთრად მცირდება 24-დან 9 მკგ/გ-მდე. საკვლევ ნიმუშებში, კი 16-დან 144 სთ-მდე ინტერვალში თანაბრად იზრდება.

როგორც ქრომის კონცენტრაციის დროზე დამოკიდებულების გრაფიკიდან ჩანს (სურათი 3), Mg-ის დამატება საკვებ გარემოში იწვევს Cr-ის კონცენტრაციის გაზრდას 16 საათიან საკვლევ კულტურებში, საკონტროლო ნიმუშებთან შედარებით. 24 საათიან საკვლევ კულტურებში Cr-ის კონცენტრაცია ორჯერ მცირდება, რის შემდეგ განიცდის თანაბრად ზრდას 144 საათამდე. 24 საათიან საკონტროლო ნიმუშებში Cr-ის კონცენტრაცია იზრდება, 48 საათისთვის კი განიცდის შემცირებას, რის შემდეგაც იწყებს თანაბრად ზრდას.

დასკვნა

მიღებული შედეგებიდან შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ Mg ხელს უწყობს *Arthrobacter globiformis* 151B ბაქტერიაში Zn-ისა და Cr-ის ასიმილაციას. რაც შეეხება Cu-ის ასიმილაციას, ექსპერიმენტიდან გამომდინარე შეიძლება ითქვას, რომ Mg-ის თანაობისას ართრობაქტერიების მიერ სპილენძის აკუმულაცია საკმარისად დაბალია, თუმცა დროთა განმავლობაში განიცდის ზრდას.

მადლიერება

წარმოდგენილი სამუშაო შესრულებულია უკრაინის სამეცნიერო ტექნიკური ცენტრისა და შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით (გრანტი # 6316/STCU-2016-09).

დამოწმებანი

1. P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K Patlolla, D. J. Sutton. Heavy metals toxicity and the environment. Exp. Suppl., 2012, 101, 133.
2. Y. Xie, J. Fan, W. Zhu, E. Amombo, Y. Lou, L. Chen, J. Fu. Effect of heavy metals pollution on soil microbial diversity and bermudagrass genetic variation. Front Plant Sci., 2016, 7, 755.
3. Zh. Yao, J. Li, He. Xie, C. Yu. Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals. Procedia Environ. Sci., 2012, 16, 722.
4. S. Khalid, M. Shahid, N. Kh. Niazi, B. Murtaza, I. Bibi, C. Dumat. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. Geochem. Exploration B, 2017, 182, 247.
5. N. Y. Tsibakhashvili, T. L. Kalabegishvili, A. N. Rcheulishvili, E. N. Ginturi, L. G. Lomidze, O. A. Rcheulishvili, D. N. Gvarjaladze, H. Y. Holman. Effect of Zn(II) on the reduction and accumulation of Cr(VI) by *Arthrobacter* species. J. Ind. Microbiol., 2011, 38, 1803.

6. N. Y. Tsibakhashvili, L. M. Mosulishvili, T. L. Kalabegishvili, D. T. Pataraya, M. A. Gurielidze, G. S. Nadareishvili, H.-Y. N. Holman. Chromate-resistant and reducing-microorganisms in Georgia basalts: their distribution and characterization. *Fresenius Environ. Bull.*, 2002, 11, 352-361.
7. N. Asatiani, T. Kartvelishvili, N. Sapojnikova, M. Abuladze, L. Asanishvili, M. Osepashvili. Effect of the simultaneous action of zinc and chromium on *Arthrobacter spp.* *Water Air Soil Pollut.*, 2018, 229.
8. M. Megraharaj, S. Avudainayagam, R. Neidu. Toxicity of hexavalent chromium and its reduction by bacteria isolated from soil contaminated with tannery waste. *Curr. Microbiol.*, 2003, 47, 51.
9. S. P. Kamaludeen, M. Megharaj, N. Sethunathan, R. Naidu. Chromium-microorganism interactions in soils: Remediation implications”. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 2003, 178, 93.
10. ო. რჩეულიშვილი. გარემოში მოზინადრე *Arthrobacter*-ის გვარის ბაქტერიების მიერ ქრომის შეთვისება და დეტოქსიკაცია და აღნიშნულ პროცესზე სხვადასხვა მეტალური იონის გავლენა (სადოქტორო დისერტაცია), 2014, თბილისი.
11. Ch. A. McDevitt, A. D. Ogunniyi, E. Valkov, M. C. Lawrence, B. Kobe, A. G. McEwan, J. C. Paton. A molecular mechanism for bacterial susceptibility to zinc. *PLoS Pathog.*, 2011, 7, e1002357.
12. R. Choudhury, S. Srivastava. Zinc resistance mechanism in bacteria. *Curr. Sci.*, 2001, 81, 768.
13. E. A. Groisman, K. Hollands, M. A. Kriner, E.-J. Lee, S.-Y. Park, M. H. Pontes. Bacterial Mg²⁺ homeostasis, transport, and virulence. *Ann. Rev. Genet.*, 2013, 47, 625.
14. F. Altimira, C. Yanez, G. Bravo, M. Gonzalez, L. A. Rojas, M. Seeger. Characterization of copper-resistant bacteria and bacterial communities from copper-polluted agricultural soils of central Chile. *BMC Microbiol.*, 2012, 12, 193.

ერთარხიანი ლაზერული მანძილზომი
ასწავლებელი მაკონცენტრირებადი სარკით

თ. ი. ხაჩიძე^{1,2}, დ. გ. ზარდიაშვილი¹, გ. თ. მჭედლიშვილი¹

¹სსიპ ინსტიტუტი „ოპტიკა“
თბილისი, საქართველო

²საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
txachidze@gmail.com

მიღებულია 2019 წლის 8 მაისს

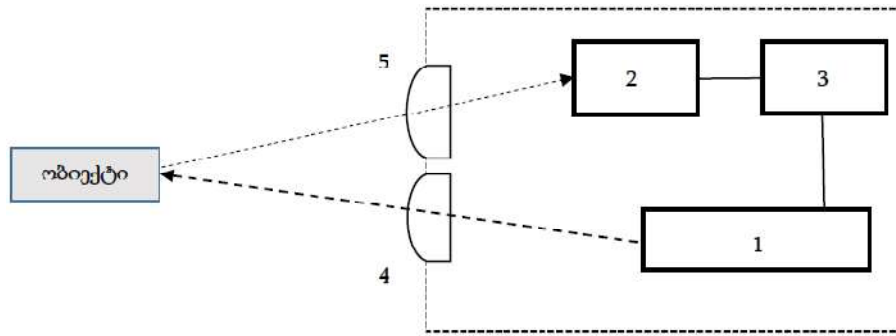
ანოტაცია

ნაშრომი ეხება ლაზერული მანძილზომების პროექტირების საკითხებს. შემოთავაზებულია ერთარხიანი ლაზერულ მანძილზომში გამოყენებულ იქნას გახვრეტილი ასფერული სარკე. ასფერულ სარკეში გაკეთებული ნახვრეტი დანაკარგების გარეშე ატარებს ლაზერის სხივს ობიექტივამდე და ამავე დროს ობიექტივით დაფოკუსირებულ ანარეკლ სინათლეს მიმართავს ფოტოდეტექტორისაკენ უმნიშვნელო დანაკარგებით. გარდა ამისა, ასფერული ზედაპირის მქონე სარკე, ბრტყელისაგან განსხვავებით, აფოკუსირებს სინათლეს და ფოტომიმდების ზედაპირზე უფრო მცირე ფოკუსური ლაქის მიღების საშუალებას იძლევა. სარკის ფოკუსური მანძილის ცვლილებით კი შესაძლებელი ხდება ფოტოდეტექტორამდე მანძილის ვარირება ისე, რომ არ შეიცვალოს ობიექტივის ფოკუსური მანძილი.

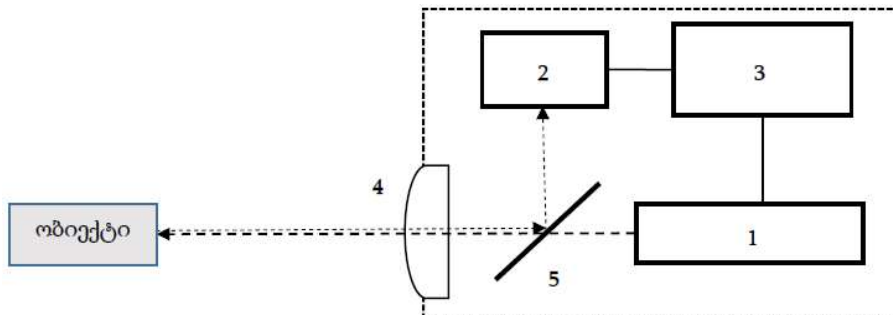
ლაზერული მანძილზომის ოპტიკური სქემა და მისი ელემენტები არ არის დამოკიდებული იმაზე მანძილზომი იმპულსურია, თუ – ფაზური და შეირჩევა მხოლოდ მანძილზომის ტექნიკური მახასიათებლებიდან გამომდინარე. ოპტიკური ელემენტების ძირითადი დანიშნულებაა:

- (1) უზრუნველყოს ლაზერიდან გამოსხივებული სხივის სათანადო კოლიმაცია ანუ ისეთი განშლადობის კუთხით გავრცელება, რომ მანძილის გაზომვის მოცემულ დიაპაზონში მკვეთრად დააფიქსიროს ობიექტი და აირეკლოს მისგან; და
- (2) უზრუნველყოს დაკვირვების ობიექტიდან ანარეკლის მაქსიმალურად ეფექტური ფოკუსირება მანძილზომის ფოტოდეტექტორზე [1].

ზემოთ აღნიშნული მოთხოვნის დაკმაყოფილება შეიძლება, როგორც ორარხიანი სისტემით, როდესაც ლაზერისთვის და ფოტომიმდებისათვის ინდივიდუალური ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელი ოპტიკური სისტემები უზრუნველყოფენ მათ ფუნქციონირებას (სურათი 1), ასევე ერთარხიანით, როდესაც ერთი ოპტიკური სისტემა უზრუნველყოფს როგორც ლაზერის სხივის კოლიმირებას, ასევე – ობიექტიდან ანარეკლის ფოკუსირებას ფოტოდეტექტორზე (სურათი 2).



სურათი 1. ორარხიანი ლაზერული მანძილზომის გამარტივებული ბლოკ-სქემა: 1 – ლაზერი, 2 – ფოტოდეტექტორი, 3 – ელექტრული ბლოკი, 4 – ლაზერის სხივის კოლიმირების ოპტიკური სისტემა და 5 – ობიექტიდან არეკვლილი სხივის ფოტოდეტექტორზე მაფოკუსირებელი ოპტიკური სისტემა.



სურათი 2. ერთარხიანი ლაზერული მანძილზომის გამარტივებული ბლოკ-სქემა: 1 – ლაზერი, 2 – ფოტოდეტექტორი, 3 – ელექტრული ბლოკი, 4 – ლაზერის სხივის კოლიმირების და ფოტოდეტექტორზე მაფოკუსირებელი ოპტიკური სისტემა (ობიექტივი), 5-ობიექტიდან არეკვლილი სხივის ფოტოდეტექტორზე მიმმართველი სარკე.

ლაზერიდან გამოსხივებული სხივის კოლიმირების ოპტიკური სისტემის ობიექტივს არ მოეთხოვება დიდი დიამეტრი (რადგან სხივური ენერგიის წყაროა ლაზერი, რომელიც წერტილოვნად ითვლება). საკმარისია კოლიმირების ოპტიკური სისტემის ობიექტივის დიამეტრი ოდნავ აღემატებოდეს მასზე დაცემული ლაზერის სხივის დიამეტრს. რაც შეეხება ობიექტიდან ანარეკლის ფოტოდეტექტორზე მაფოკუსირებელ ოპტიკას, მის დიამეტრზე ბევრადა არის დამოკიდებული დაფოკუსირებული სხივური ენერგიის სიდიდე, რადგან რაც მეტია ოპტიკური სისტემის დიამეტრი და, შესაბამისად, ფართობი, მით მეტი სხივური ენერგიის კონცენტრირება შეუძლია მას.

ფოტომიმღებზე დაცემული მინიმალური სხივური ენერგია, რომლითაც შესაძლებელია მაქსიმალურ მანძილის გაზომვა, გამოითვლება ფორმულით [2]:

$$E_{\text{მინ.}} = 3.3 \cdot E_{\text{რეგ.მინ.}} \cdot \frac{L_{\text{მაქს.}}^4 \cdot \gamma_{0.5}^2}{\tau_1 \cdot \tau_2 \cdot D_{\text{მიმღ.}}^2 \cdot S_{\text{ექვ.}}} \cdot e^{2\alpha L_{\text{მაქს.}}},$$

სადაც, $E_{\text{რეგ.მინ.}}$ ფოტომიმღებზე დარეგისტრირებული იმპულსის მინიმალური ენერგიაა, $L_{\text{მაქს.}}$ – გაზომვის მაქსიმალური მანძილი, $\gamma_{0.5}$ – გამოსხივებული კონის გაშლის კუთხე გამოსხივებული ენერგიის 0.5 დონეზე, τ_1 – გამომსხივებელი ელემენტის ოპტიკური

სისტემის გატარების კოეფიციენტი, τ_2 – მიმღები ელემენტის ოპტიკური სისტემის გატარების კოეფიციენტი, $D_{\text{მიღ.}}$ – მიმღები ოპტიკური სისტემის ფართობი, $S_{\text{გვ.}}$ – ობიექტის ამრეკლი ზედაპირის ექვივალენტური ფართობი, როდესაც არეკვლის კოეფიციენტი ერთის ტოლია, ხოლო α – ატმოსფეროში ლაზერული გამოსხივების შთანთქმის კოეფიციენტი.

როგორც ვხედავთ, ეს ენერგია ფოტომიმღების ობიექტივის დიამეტრის კვადრატის უკუპროპორციულია. ე.ი. რაც უფრო დიდი დიამეტრის ობიექტივს გამოვიყენებთ, მანძილმზომით უფრო დიდი მანძილების გაზომვაა შესაძლებელი. ფოტოდეტექტორისათვის დიდი დიამეტრის ობიექტივის გამოყენების შემთხვევაში მანძილმზომის გაზომვები ძალიან რთულია არ გაიზარდოს, მიზანშეწონილია იგივე ობიექტივი გამოყენებულ იქნას ლაზერის სხივის კოლიმირებისათვისაც. რასაც თავისთავად ერთარხიანი ოპტიკური სისტემის შექმნამდე მივყავართ.

იმ ფაქტის გათვალისწინებით, რომ ერთარხიანი მანძილმზომებს გამოსხივებული და ანარეკლი სხივისთვის ერთი ოპტიკური სისტემა აქვთ, ოპტიკური ღერძების პარალელობის რეგულირების საჭიროება არ არის. შეიძლება დავასკვნათ, რომ ერთარხიანი მანძილმზომი დიდი დიამეტრის ობიექტივით გარკვეულ პირობებში უპირატესი იქნება ორარხიანთან შედარებით. თუმცა ერთარხიანი მანძილმზომებსაც აქვთ თავისი ნაკლოვანებები. ერთ-ერთი მათგანია კონსტრუქციაში ნახევრადგამჭვირველ სარკის არსებობა [3] (სურათი 2). ნახევრადგამჭვირვალე სარკის არსებობის გამო დაბრუნებული ენერგიის დიდი ნაწილი იკარგება (დაახლოებით 50 % გასხივების და ანარეკლის 50 %). ასეთი დიდი დანაკარგის შესამცირებლად შემოთავაზებულია ნახევრადგამჭვირვალე სარკის ნაცვლად გამოყენებულ იქნას გახვრეტილი ბრტყელი სარკე [4]. აღნიშნული სარკე ისევე, როგორც ერთარხიანი მანძილმზომებში (სურათი 2) მაგრდება დახრით ძირითადი ოპტიკური სისტემის ობიექტივის უკან და უზრუნველყოფს გამოსხივებული და მიღებული სხივების გაყოფას. სარკის ნახვრეტის ცენტრი ობიექტივის ოპტიკურ ღერძზე მდებარეობს და უზრუნველყოფს ლაზერის სხივის ობიექტივის ცენტრალურ ზონაში მოხვედრას. ლაზერი განთავსებულია ობიექტივის ცენტრალური ზონის ფოკალურ სიბრტყეში. იმის გამო, რომ სარკე დახრილია, წრიული ნახვრეტი მთავარი ოპტიკური ღერძის მიმართ იღებს ელიფსის ფორმას. წრიული ნახვრეტი გამართლებულია ნახევარგამტარული ლაზერის შემთხვევაში, რომლის გამოსხივების ინტენსივობაც ელიფსურადაა განაწილებული. ამ შემთხვევაში გასათვალისწინებელია, რომ ელიფსური გამოსხივების ღერძები უნდა ემთხვეოდეს ნახვრეტის ელიფსური პროექციის ღერძებს, ხოლო ლაზერის გამოსხივების ინტენსივობის მაქსიმალური განაწილება ჰორიზონტალურ სიბრტყეში უნდა მოექცეს ელიფსის დიდი დიამეტრის გასწვრივ. სარკის ნახვრეტის დიამეტრის საანგარიშო მნიშვნელობაც $D_{\text{ნახვ.}}$ ეს იქნება და იგი უნდა აკმაყოფილებდეს შემდეგ პირობას.

$$D_{\text{ნახვ.}} \geq D_{\text{ცენ.}} \cdot t/f,$$

სადაც $D_{\text{ცენ.}}$ ობიექტივის ცენტრალური ზონის დიამეტრია, t – მანძილი სარკესა და გამომასხივებელს შორის, ხოლო f – ობიექტივის ფოკუსური მანძილი.

თუ გამომსხივებელი ლაზერი მყარსხეულოვანია, მაშინ გამოსხივების განაწილება წრიულია და, შესაბამისად, ნახვრეტის პროექციაც ოპტიკური ღერძის გასწვრივ უნდა იყოს წრე, რომლის დიამეტრიც ამ ფორმულით იანგარიშება. თვით ნახვრეტი სარკეში კი იქნება ელიფსი, რომლის მცირე დიამეტრიც ჰორიზონტალურ

სიბრტყეში ძვეს და ზომით ემთხვევა საანგარიშო მნიშვნელობას. ნახვრეტის დიდი დიამეტრი ვერტიკალურ სიბრტყეშია და დამოკიდებულია დახრის კუთხეზე. ელიფსის დიდი დიამეტრი გამოითვლება მცირე დიამეტრის შეფარდებით დახრის კუთხის კოსინუსთან.

სარკის მთავარი დანიშნულებაა ობიექტივიდან მასზე დაცემული ანარეკლი სინათლის მიმართვა ფოტოდეტექტორისაკენ. არსებულ კონსტრუქციებში [2] იგულისხმება, რომ ობიექტივიდან ანარეკლი სინათლე ობიექტივით დაფოკუსირების შემდეგ ეცემა ბრტყელ სარკეს, ირეკლება მისგან ფოტოდეტექტორის მიმართულებით, აგრძელებს ფოკუსირებას და კონცენტრირებული ხვდება ფოტოდეტექტორის ძალიან მცირე ფართობზე. რეალობაში ყველაფერი გაცილებით რთულია, რადგან საჭირო ხდება ფოტომიმდების კონკრეტული მდებარეობის შერჩევა. გასათვალისწინებელია დაშორება სარკიდან (ის დამოკიდებულია ობიექტივის ფოკუსურ მანძილზე) და კუთხე. ამავე დროს მხედველობაში უნდა იქნას მიღებული მიმართულებების მიხედვით ფოტომიმდების მგრძობიარობის დიაგრამა და ზედაპირის ფართობის სიმცირე. აღნიშნული ფაქტორები ართულებენ ამოცანის გადაჭრას. გარდა ამისა, მანძილმზომის კონსტრუქციის პროექტირებაში შეზღუდვებიც (გაბარიტები, ელემენტების განლაგება და სხვა) ჩნდება.

აღნიშნული ფაქტორების მოქმედების შერბილების მიზნით ჩვენ მიერ ბრტყელი სარკე შეცვლილ იქნა ასფერულ (მრუდწირულ) ზედაპირიანი სარკით. ასფერული ზედაპირი უზრუნველყოფს სხივის თითქმის ნებისმიერი (საჭირო) კუთხით მიმართვას და ამავე დროს აფოკუსირებს რა მას, ფოტომიმდების ნებისმიერ მანძილზე განთავსებისას მაქსიმალურად მცირე ფოკუსური ლაქის მიღების საშუალებას იძლევა.

კვლევების ჩატარების მიზნით ასფერული სარკის ზედაპირი გაიჩარხა პროგრამულ ჩარხზე ჩატარებული გამოთვლების საფუძველზე დაწერილი პროგრამით. განხორციელდა წინასწარი ლაბორატორიული კვლევები, რომლითაც **სურათზე 2** მოცემული მანძილმზომის სქემა გამოკვლეულ იქნა როგორც ბრტყელი, ასევე ასფერული ზედაპირის სარკით. წინასწარი კვლევებით გამოიკვეთა, რომ ასფერულ ზედაპირიანი სარკე იძლევა უფრო მცირე ზომის ფოკუსურ ლაქას ფოტოდეტექტორზე, რაც, თავის მხრივ, აისახება ფოტოდეტექტორიდან გამომავალი სიგნალის ზრდით. გარდა ამისა, ნათლად გამოიკვეთა ის გარემოება, რომ ასფერული ზედაპირის ცვლით ჩვენ შეგვიძლია ვცალოთ ფოკუსის მდებარეობა ერთიდაიგივე ობიექტივის პირობებში. ეს კი საკმაოდ გაადვილებს მანძილმზომის კონსტრუქციულ პროექტირებას.

დამოწმებანი

1. В. Б. Бокшанский, Д. А. Бондаренко, М. В. Вязовых, И. В. Животовский, А. А. Сахаров, В. П. Семенков. Лазерные приборы и методы измерения дальности (Учебное пособие), 2012, Москва, Изд. МГТУ им. Н. Э. Баумана, 92 стр.
2. И. Ф. Балашов. Энергетическая оценка импульсных лазерных дальномеров, 2000, Санкт-Петербург, ГИТМО, 37 стр.
3. А. Медведев, А. Гринкевич, С. Князева. Однозрачковые системы со встроенным лазерным дальномером. Фотоника, 46, 4, 50-60.
4. А. В. Медведев, А. В. Гринкевич. Однозрачковая мультиспектральная оптическая система со встроенным лазерным дальномером. Охранный документ № 0002646436 (05.03.2018).

კომპოზიტების ანუ ნანო ინჟინერინგის
საერთაშორისო კონფერენცია – 26

2018 წლის 15 – 21 ივლისს საფრანგეთში, პარიზში, ჩატარდა კომპოზიტების ანუ ნანო ინჟინერინგის 26-ე ყოველწლიური საერთაშორისო კონფერენცია (კისტ – 26) – 26th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, 2018 July 15 – 21, Paris, France (ICCE – 26). კონფერენციათა ეს რეგულარული სერია იმართება კომპოზიტების ინჟინერინგის საერთაშორისო თანამეგობრობის (კისტ) – International Community for Composites Engineering (ICCE) – ეგიდით, რომელსაც ამ შემთხვევაში ორგანიზებაში ეხმარებოდნენ საფრანგეთის კომპოზიტური მასალების საზოგადოება და ჩინეთის გუანჯოუს უნივერსიტეტი.



ICCE-ის კონფერენციათა სერიის ლოგო პარიზის კონფერენციის ფლაერი

რიგით 26-ე ყოველწლიური კონფერენცია (ICCE – 26) მიმდინარეობდა პარიზის სატელიტ ქალაქში როისიში (პოტელში „მილენიუმი“), რომლის მახლობლადაც აშენდა შარლ დე გოლის ახალი აეროპორტი.



პარიზის სატელიტი ქალაქი როისი



შარლ დე გოლის ახალი აეროპორტი



პლენარული სხდომები იმართებოდა ჰოტელის „მილენიუმი“ საკონფერენციო დარბაზში



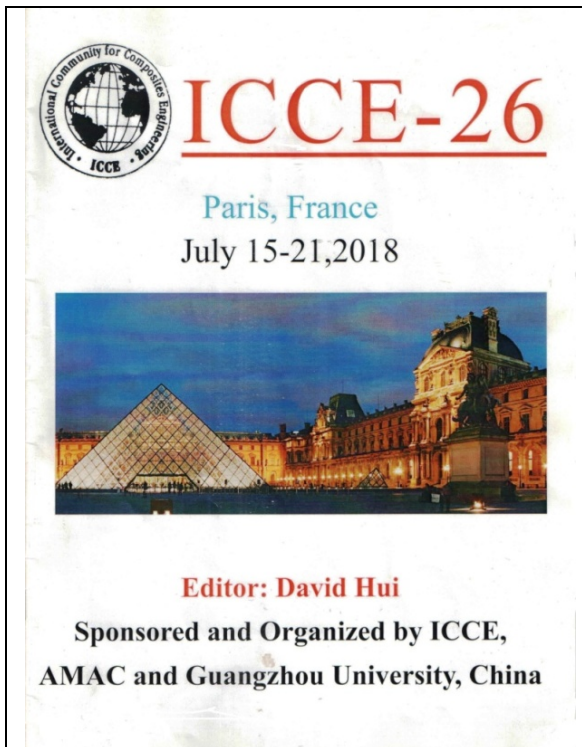
პოსტერული სესიის ერთ-ერთი მოხსენება



პროფ. ვიქტორ გრიბნიაკის (ლიეტუვა) ზეპირი მოხსენება სექციის სხდომაზე

ICCE – 26 ძალზე დიდი მასშტაბის სამეცნიერო ღონისძიება იყო. საკმარისია ითქვას, რომ ხუთი დატვირთული სამუშაო დღის განმავლობაში პლენარულ, სექციურ და პოსტერულ სესიებზე საერთო ჯამში წარმოდგენილ იქნა 537 მოხსენება 57 ქვეყნის (ავსტრალია, ალჟირი, ამერიკის შეერთებული შტატები, არაბთა გაერთიანებული საამიროები, ახალი ზელანდია, ბანგლადეში, ბელგია, ბრაზილია, ბულგარეთი, გერმანია, დიდი ბრიტანეთისა და ჩრდილოეთ ირლანდიის გაერთიანებული სამეფო, ეგვიპტე, ეკვატორი, ერაყი, ესპანეთი, ესტონეთი, ვიეტნამი, თურქეთი, იაპონია,

ინდოეთი, ინდონეზია, ირანი, ირლანდია, ისრაელი, იტალია, კანადა, კორეის რესპუბლიკა, ლატვია, ლიბანი, ლიეტუვა, მალაიზია, მაროკო, მექსიკა, ნიგერია, პაკისტანი, პოლონეთი, პორტუგალია, რუმინეთი, რუსეთი, საბერძნეთი, სამხრეთ აფრიკის რესპუბლიკა, საფრანგეთი, საქართველო, საუდის არაბეთი, სერბეთი, სლოვაკეთის რესპუბლიკა, სომხეთი, ტაივანი, ტაილანდი, ტუნისი, ფინეთი, ყაზახეთი, შვედეთი, ჩეხეთის რესპუბლიკა, ჩილე, ჩინეთი და ხორვატია) მკვლევარების მიერ. მოხსენებათა თემატიკა ფარავდა ნანოკომპოზიტური მასალების მიღების, გამოკვლევისა და გამოყენების პრაქტიკულად ყველა აქტუალურ სფეროს.



<p>Session 10c: Friday 4:00PM-6:00PM Room A GENERAL 16: Material Properties at Elevated Temperature Chair: Pingli Zhang, F. Drazak, I.N. Etdakis, Niall C. Cole Recyclable Thermosets with Self-healing Capabilities based on Thermotropic Liquid Crystalline Polymers Chair: Pingli Zhang, F. Drazak, I.N. Etdakis, Niall C. Cole Optimization of Thermal Dissipation in Particulate Composite: Tailoring of Electric Equipment Florence Drouot, A. Jermolaitis, Borish, H. Salar, M. Mahajan (U. Lorraine, LEM3, Metz, France) Modeling and Analysis of Stress and Deformation Fields in Multiscale Metal Composite Structures V.A. Pavlov, D. Va. Ponomov, V.A. Ivanov (South Ural State U., Chelyabinsk, Russia), M. Mita (Tokai University, G. Kozlovskiy (Sopht U.T., Poland), S. Wojciechowski (Poznan U.T., Poland), A.P. Makopoulos (Dae Tech U., Athens, Greece) Studies of High-Filled Composite Cold-Resistant Core Mechanical Properties in Conditions Similar to Heating in Metal Yuan N. Ishikawa, Vasily A. Jermolaitis, Vladimir A. Ponomarev, V. Fedulin (South Ural State U., Chelyabinsk, Russia), Vadim Davidenko, Ralf Wabner (Dortmund, DaVinci U.PiEMONTE (South Ural State U.) A Study on Fire Behaviour of Two Selected Fibre Reinforced Polymers Under High Thermal Radiative Heat Flux Niall C. Cole, S.S. Han (CNU U. Hong Kong, China) Comparison between the Tensile Properties of Glass and Fibre Fibre Epoxy Composites at Elevated Temperature Mohammed Rajan, Nam Kyun Kim, Sohee Hwangsoo (U. Auckland, New Zealand) Thermochemical Studies of Surface Mounted Microelectronic of Composite Laminates Sheng Tan, Sun Jun Chen, Li Yuan Teng (Malindang University, Malindang, Cotabato, Philippines), Chen Shun-Li, Yang Tai-Chin (Puning, Malaysia), Teck Yong Teo, Seung Shun Yoo (Malindang U.) Modeling of Thermo-Physical Properties of Wood Under Elevated and High Temperature Lijun Zhang (Southwest U., Nanjing, China), Li Wang, Weiqing Lu (Shanghai Tech) Study of Laser Cutting on Ultra-Thin Composite Composites Jonghyun Lee, Youngsoo Seo (Kangju Nat. U., Cheonan, S. Korea), Sukhoon Park (Korea Railroad Res. Inst., Ulsung, S. Korea)</p>	<p>Session 10d: Friday 4:00PM-6:00PM Room B MATH 16: Advanced Numerical Modeling of Composites Chair: J. Siodak, Xiao-Wen Zhang, A.M. Diaz-Diaz, Eva Karimzadeh Computational Modeling of Chemorheological Solids Felix A. Hübner, N. Fathy (Cairo State U., Northside), J. Siodak, Y. Siodak (Slovak Acad Sci, Bratislava) A Multi-Scale Finite Element Analysis Strategy For Matrix Cracking Prediction At Cryogenic Temperature Mengdie Han (Dalian U.T., China) Core Kinetics From Multi-Curve Fitting: Anomalous Diffusion Jorge Lopez-Sanchez (Univ. A. Coruña, Spain), Carlos Garcia-Fernandez (Madrid, Spain), Ramon AETIAGA (Univ. A. Coruña) Three-Phase Ellipsoidal Inclusion Problem in Magnetorheological Composites Zongjun Chen, Kunming He (U. Alberta, Edmonton) Finite Element Homogenization of Composite Materials Eva Karimzadeh, Ramon Vazquez, Filip Kozman (TU Kelen, Slovak Rep.) Geometrical Non-Linear Free and Forced Vibration of Fully Clamped FGM Saw Plates using a Homogenization Technique Hossein Mousavi, Abdolreza, Rishi Bannar (Univ. in Babat, Morocco) The Theoretical and Experimental Study On A Resin-Based Vibration Energy Harvester Xinyu Yan, Pengli Liu (Beijing U.T., China) Quantitative Relationship Between Interfacial Interaction And Damping Parameters Of Epiglass-RESIN Hybrid: A Combination Of Experiments, Molecular Simulation Fu Guo, Jing Zhu, Kangjun Luo, Ling Li, Qian Zhang, Sibo Wu (BEIJ, Beijing, China) Experimental And Analytical Investigation Of Curing Process Induced Material Property Change And Distortion Of Composite Laminates Haojun He, Dongfeng Cao, Qingling Duang (Wuhan U.T., China), Muzeyi Peiwei (U. Bremen, U.S.A.), Shuang Li (Wuhan U.T. and U. Bremen) (Prdn) Critical Method Of Obtaining OF-TCB Ceramic Composites Archil Shalvashvili, Char Tsigalashvili, Leon Chkhartishvili (Georgian U.T., Tbilisi), Razi Chelba (Iran U. Tbilisi State Univ., Georgia)</p>	<p>Session 10e: Friday 4:00PM-6:00PM Room C BIO 5: Bio Composites and Applications Chair: V. Maignan, Chuanhui Ma, Lianhui Meng, A.S. Salim Elastomeric And Experimental Characterization Of Photocurable Pore-Infused Epoxy Resin Mehmet Nigmet, A. Ram De Anda, D.L. Venoroso (CMPE-UFPE, Recife, Brazil), Via-Hsin Nguyen, S. Nait-Chebbat (LPE, Oran), F. Rossi, E. Rossi (CMPE-UFPE, Recife, Brazil) Electrochemical Synthesis And Characterization Of Biodegradable Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Composites Vesna Mihaljevic-Skopljak (U. Zagreb), Susha Kyung Hye (U. S. Korea), Katarina Nalovic (U. Belgrade), Kyong Yop Rhee (Kyung Hee U. S. Korea) Flexible Normal-Tangential Force Sensor With Opposite Resistance Responding For Highly Sensitive Artificial Skin Yuanqing Song, Wang Hang, An Ran, Ruijie Sun, Weibao Xu, Baozhen Zhang (UESTC, Chengde, China) Inexpensive Chemisorption Brachytherapy Seeds: A Synergistic Approach to Brachytherapy using Polymerized Drug Delivery and Hyperthermia for Malignant Solid Tumor Ablation Gholiollah Chahoki, Linying Erik Agarwal, Chao Han Park, Chao Sun Kim (Chonbuk Nat. U. S. Korea) Preparation, Microstructure And Performance Of Pt-APBMA-Silica Hybrid Composites Ming, Qingliang Dong, Long YU, Soud Khalil, Hongsheng Lu (SCUT, Guangzhou, China) INVITED New Analytical Model To Predict The Bearing Capacity Of Bio-Based Beams Strengthened With Fibre Composites S. H. Ghossein, A. Taleb (USTH, Algiers), Mira Beguin, Souad Ali Taleb (USTH, Algiers) KINETIC OF TGA/DTG (LMD2, Ural, Mahad Ouhaj Binoua, Algeria) Novel Biocompatible Nanoparticles For Drug Delivery To Brain Wahneema Lubiano (Wuhan U.Life Sci., Poland), J. Kaniwaki (Polish Acad Sci, Inst PPA), O. Oringwala, Z. Caporaso (Wuhan U.Life Sci), M. Godwin (Polish Acad Sci, Inst PPA), M. Godwin (Wuhan U.Life Sci) Impact of Functional Groups and Salt Concentration on DNA Biosensor Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer Yuan Hui, Guang Ming, Jiaqi S. Bao, Marlene Jansin (U. Pabek, Burkaria, Germany) Preparation Biocomposites based on (Hydroxybutyrate-Co-Valerate) Dithiolene, Anisotropic Nanofibers, Nanofibers Nishu (Mahatma Gandhi U. Karol, India)</p>												
<p>Session FINAL TIMETABLE ICCE-26 Paris, July 15-21, 2018. OVERVIEW OF ALL 40 TECHNICAL SESSIONS</p> <table border="1"> <tr> <td>Thursday 8:30AM-10:00AM Session 1a GENERAL 1 Session 1b MATH 1 Session 1c ENERGY (invited) Session 1d CELL-LAD 1 SHORT BREAK</td> <td>Friday 8:30AM-10:00AM Session 5a GENERAL 5 Session 5b MATH 5 Session 5c INFRA 2 (invited) Session 5d ENERGY 2 (invited)</td> <td>Friday 8:30AM-10:00AM Session 13a GENERAL 13 Session 13b MATH 13 Session 13c INFRA 8 Session 13d ENERGY 3 (invited)</td> </tr> <tr> <td>Friday 10:00AM-12:00PM Session 2a GENERAL 2 Session 2b MATH 2 Session 2c NANO 2 Session 2d CELL-LAD 2 LUNCH ON YOUR OWN</td> <td>Friday 10:00AM-12:00PM Session 6a GENERAL 6 Session 6b MATH 6 Session 6c NANO 3 Session 6d BIO 2</td> <td>Friday 10:00AM-12:00PM Session 14a GENERAL 14 Session 14b MATH 14 Session 14c NANO 5 Session 14d BIO 3</td> </tr> <tr> <td>Friday 1:00PM-4:00PM Session 3a GENERAL 3 Session 3b MATH 3 Session 3c INFRA 1 Session 3d TEXTILE 1 SHORT BREAK</td> <td>Friday 1:00PM-4:00PM Session 7a GENERAL 7 Session 7b MATH 7 Session 7c INFRA 3 Session 7d METAL 1</td> <td>Friday 1:00PM-4:00PM Session 11a GENERAL 11 Session 11b MATH 11 Session 11c INFRA 4 Session 11d TEXTILE 2</td> </tr> <tr> <td>Friday 4:00PM-6:00PM Session 4a GENERAL 4 Session 4b MATH 4 Session 4c NANO 2 Session 4d BIO 1</td> <td>Friday 4:00PM-6:00PM Session 8a GENERAL 8 Session 8b MATH 8 Session 8c INFRA 4 Session 8d BIO 3</td> <td>Friday 4:00PM-6:00PM Session 12a GENERAL 12 Session 12b MATH 12 Session 12c INFRA 7 Session 12d BIO 4</td> </tr> </table> <p>Duration of each paper is equal to total duration of the session divided by the number of presenters who show up in the session Some Students on Work in Progress sessions are presented during lunch hours everyday</p>			Thursday 8:30AM-10:00AM Session 1a GENERAL 1 Session 1b MATH 1 Session 1c ENERGY (invited) Session 1d CELL-LAD 1 SHORT BREAK	Friday 8:30AM-10:00AM Session 5a GENERAL 5 Session 5b MATH 5 Session 5c INFRA 2 (invited) Session 5d ENERGY 2 (invited)	Friday 8:30AM-10:00AM Session 13a GENERAL 13 Session 13b MATH 13 Session 13c INFRA 8 Session 13d ENERGY 3 (invited)	Friday 10:00AM-12:00PM Session 2a GENERAL 2 Session 2b MATH 2 Session 2c NANO 2 Session 2d CELL-LAD 2 LUNCH ON YOUR OWN	Friday 10:00AM-12:00PM Session 6a GENERAL 6 Session 6b MATH 6 Session 6c NANO 3 Session 6d BIO 2	Friday 10:00AM-12:00PM Session 14a GENERAL 14 Session 14b MATH 14 Session 14c NANO 5 Session 14d BIO 3	Friday 1:00PM-4:00PM Session 3a GENERAL 3 Session 3b MATH 3 Session 3c INFRA 1 Session 3d TEXTILE 1 SHORT BREAK	Friday 1:00PM-4:00PM Session 7a GENERAL 7 Session 7b MATH 7 Session 7c INFRA 3 Session 7d METAL 1	Friday 1:00PM-4:00PM Session 11a GENERAL 11 Session 11b MATH 11 Session 11c INFRA 4 Session 11d TEXTILE 2	Friday 4:00PM-6:00PM Session 4a GENERAL 4 Session 4b MATH 4 Session 4c NANO 2 Session 4d BIO 1	Friday 4:00PM-6:00PM Session 8a GENERAL 8 Session 8b MATH 8 Session 8c INFRA 4 Session 8d BIO 3	Friday 4:00PM-6:00PM Session 12a GENERAL 12 Session 12b MATH 12 Session 12c INFRA 7 Session 12d BIO 4
Thursday 8:30AM-10:00AM Session 1a GENERAL 1 Session 1b MATH 1 Session 1c ENERGY (invited) Session 1d CELL-LAD 1 SHORT BREAK	Friday 8:30AM-10:00AM Session 5a GENERAL 5 Session 5b MATH 5 Session 5c INFRA 2 (invited) Session 5d ENERGY 2 (invited)	Friday 8:30AM-10:00AM Session 13a GENERAL 13 Session 13b MATH 13 Session 13c INFRA 8 Session 13d ENERGY 3 (invited)												
Friday 10:00AM-12:00PM Session 2a GENERAL 2 Session 2b MATH 2 Session 2c NANO 2 Session 2d CELL-LAD 2 LUNCH ON YOUR OWN	Friday 10:00AM-12:00PM Session 6a GENERAL 6 Session 6b MATH 6 Session 6c NANO 3 Session 6d BIO 2	Friday 10:00AM-12:00PM Session 14a GENERAL 14 Session 14b MATH 14 Session 14c NANO 5 Session 14d BIO 3												
Friday 1:00PM-4:00PM Session 3a GENERAL 3 Session 3b MATH 3 Session 3c INFRA 1 Session 3d TEXTILE 1 SHORT BREAK	Friday 1:00PM-4:00PM Session 7a GENERAL 7 Session 7b MATH 7 Session 7c INFRA 3 Session 7d METAL 1	Friday 1:00PM-4:00PM Session 11a GENERAL 11 Session 11b MATH 11 Session 11c INFRA 4 Session 11d TEXTILE 2												
Friday 4:00PM-6:00PM Session 4a GENERAL 4 Session 4b MATH 4 Session 4c NANO 2 Session 4d BIO 1	Friday 4:00PM-6:00PM Session 8a GENERAL 8 Session 8b MATH 8 Session 8c INFRA 4 Session 8d BIO 3	Friday 4:00PM-6:00PM Session 12a GENERAL 12 Session 12b MATH 12 Session 12c INFRA 7 Session 12d BIO 4												

ICCE – 26-ის პროგრამის გარეკანი და ერთ-ერთი გვერდი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორმა, ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ბორშემცველი და ფხვნილოვანი მასალების ლაბორატორიის უფროსმა მეცნიერ თანამშრომელმა ლევან ჩხარტიშვილმა წარმოადგინა ზეპირი მოხსენება:

- ა. მიქელაძე, ო. ცაგარეიშვილი, ლ. ჩხარტიშვილი, რ. ჭედია. „B₄C–TiB₂ კერამიკული კომპოზიტების მიღების ქიმიური მეთოდი“. A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, R. Chedia. “Chemical method of obtaining of B₄C–TiB₂ ceramic composites”.

ამ მოხსენების ძირითადი შინაარსი მოკლე (ორგვერდიანი) სტატიის სახით (ელექტრონულად) გამოქვეყნდა კონფერენციის მასალებში, ხოლო მოგვიანებით მისი გაფართოებული ვერსია, როგორც სრული სტატია, დაიბეჭდა დარგის ერთ-ერთ მაღალრეიტინგულ საერთაშორისო ჟურნალში:

- A. Mikeladze, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili, R. Chedia, M. Darchiashvili, Production of titanium-containing metal-ceramic composites based on boron carbide in the nanocrystalline state. Adv. Appl. Ceram.: Str. Funct. & Bioceram., 2019, 118, 4, 196-208.

<p>CHEMICAL METHOD OF OBTAINING OF B₄C–TiB₂ CERAMIC COMPOSITES</p> <p>Archil Mikeladze¹ Otar Tsagareishvili¹ <u>Levan Chkhartishvili^{1, 2 *}</u> Roin Chedia³</p> <p>¹ <i>Boron-Containing & Powdered Materials Laboratory F. Tavadze Materials Science & Metallurgy Institute, Tbilisi, Georgia</i> ² <i>Department of Engineering Physics Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia</i> ³ <i>P. Melikishvili Institute of Physical & Organic Chemistry I. Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia</i> * chkharti2003@yahoo.com</p>	<p>Twenty Sixth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering ICCE-26 Paris, France, July 15-21, 2018</p> <p>Levan Chkhartishvili Georgian Tech Univ., Georgia</p>
---	---

პრეზენტაციის სატიტულო გვერდი

მონაწილის ბეიჯი



ლევან ჩხარტიშვილი (საქართველო), დევიდ ჰიუი (აშშ) და ლუჩიანო ფეო (იტალია)



ლევან ჩხარტიშვილი კოლეგებთან რუსეთიდან

პოსტერული სესიის პროგრამაში იყო შეტანილი და კონფერენციის მასალებში ორგვერდიანი სტატიის სახით ელექტრონულად გამოქვეყნდა ქართველი ავტორების (რაფიელ დვალის მანქანათა მექანიკის ინსტიტუტისა და საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის თანამშრომლების) კიდევ ერთი მოხსენება:

- ჯ. ანელი, ლ. ნადარეიშვილი. „ელექტრულად გამტარ ორიენტირებულ პოლიმერულ კომპოზიტებში თავისუფალი მოცულობის კვლევა სპინური ზონდირების მეთოდით“.

J. Aneli, L. Nadareishvili. “Investigation of free volume of oriented electrical conducting polymer composites by spin probe method”.

ICCE-ის კონფერენციათა სერიის თავმჯდომარეა დევიდ ჰიუი – ახალი ორლეანის უნივერსიტეტის (ახალი ორლეანი, ლუიზიანა, აშშ) პროფესორი საინჟინრო მექანიკაში და ამავე უნივერსიტეტში კომპოზიტური მასალების კვლევის ლაბორატორიის გამგე. გარდა ამ ძირითადი აფილირებისა აშშ-ში, პროფ. დევიდ ჰიუი გახლავთ სხვა ქვეყნების (ჩინეთი, იტალია, უკრაინა, ვიეტნამი და სხვა) უნივერსიტეტებისა და აკადემიების საპატიო დოქტორი / პროფესორი / წევრი. აღსანიშნავია, რომ იგი საქართველოს საინჟინრო აკადემიის წევრიცაა. პროფ. დევიდ ჰიუი მსოფლიოში გამოჩენილი მკვლევარია მასალათმცოდნეობის დარგში. ის არის სამასამდე სტატიისა და წიგნის თავის ავტორი, რომლებიც გამოქვეყნებულია საერთაშორისო აკადემიური გამომცემლობების ჟურნალებსა და კოლექტიურ მონოგრაფიებში. Web-of-Science-ის მიხედვით, მისი პირადი ჰირშის ინდექსია $h = 37$. პროფ. დევიდ ჰიუი არის ირმოცზე

მეტი მაღალრეიტინგული საერთაშორისო სამეცნიერო ჟურნალის რედაქტორი / რედკოლეგიის წევრი, მათ შორის, Elsevier-ის $IF = 4.727$ იმპაქტ-ფაქტორის მქონე ჟურნალის Composites B დამფუძნებელი და მთავარი რედაქტორი. იგი ხელმძღვანლობდა მრავალ მაღალი დაფინანსების მქონე კვლევით პროექტს.



დევიდ ჰიუსის საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საპატიო დოქტორის დიპლომი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საპატიო დოქტორის დიპლომს დევიდ ჰიუსს გადასცემს ლევან ჩხარტიშვილი (მარჯვნივ – ქალბატონი ჰიუი)

პროფ. დევიდ ჰიუმს თავად გამოთქვა სურვილი, რომ გამხდარიყო საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის (სტუ) საპატიო დოქტორი და ამ რანგში ფართოდ ეთანამშრომლა კომპოზიტურ მასალათა მექანიკის, ფიზიკის, ქიმიის, მოდელირებისა და ინჟინერინგის მიმართულეების ქართველ მკვლევარებთან. როგორც ჩინური წარმომავლობის ამერიკელი მეცნიერი, განსაკუთრებით დაინტერესდა ერთობლივი ჩინურ-ქართული კვლევების პერსპექტივით და მზადაა ხელი შეუწყოს სტუ-ის კვლევით ჯგუფებს შესაბამისი გრანტების მოპოვებაში. სტუ-ის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტთან ნაყოფიერი თანამშრომლობის გათვალისწინებით და, უპირველეს ყოვლისა, გამორჩეული მიღწევებისათვის ნანოკომპოზიტური მასალების შემუშავებასა და გამოკვლევაში სტუ-ის აკადემიურმა საბჭომ პროფესორ დევიდ ჰიუსს მიანიჭა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საპატიო დოქტორის ხარისხი. რექტორის აკად. არჩილ ფრანგიშვილის სახელით და დავალებით, სტუ-ის საპატიო დოქტორის დიპლომი პროფ. დევიდ ჰიუსს ICCE – 26-ის მეგობრულ ბანკეტზე საზეიმოდ გადასცა პროფ. ლევან ჩხარტიშვილმა.

კონფერენციის დღეებში პროფ. ლევან ჩხარტიშვილმა რამდენიმე საინტერესო შეხვედრა გამართა დარგის წამყვან სპეციალისტებთან. განსაკუთრებით აღსანიშნავია საუბარი ლიეტუველ კოლეგასთან პროფ. ვიქტორ გრიბნიაკთან გედიმინასის ვილნიუსის ტექნიკური უნივერსიტეტიდან (გვტუ). მათი კვლევის ობიექტებია: ინოვაციური სპეციალური დანიშნულების სამშენებლო კონსტრუქციები და ხიდები ფოლადისა და კომპოზიტური მასალებისაგან, კომპოზიტურ სამშენებლო მასალათა

მექანიკა, მათში ბზარების წარმოქმნის და სხვა ხანგრძლივი ეფექტები, მაღალი ტემპერატურების გავლენა სამშენებლო მასალების თვისებებზე, საინჟინრო კონსტრუქციების ექსპერიმენტული შესწავლა, მათი კონსტიტუციური და მათემატიკური მოდელირება, შესაბამის მონაცემთა კოდირება და სტატისტიკური ანალიზი და სხვა. ორმხრივ თანამშრომლობას კარგ პერსპექტივას უსახავს ის გარემოება, რომ უკვე არსებობს შესაბამისი ხელშეკრულება სტუ-სა და გვტუ-ს შორის.



ჩინელი მომღერლები



მოცეკვავეები

გულთბილ ატმოსფეროში ჩატარდა კონფერენციის მეგობრული ბანკეტი – მონაწილეებმა გემო გაუსინჯეს ფრანგულ კერძებსა და ღვინოებს, იცეკვეს და იმღერეს. მრავალი მონაწილე იყო ჩინეთიდან და ტაივანიდან. აგრეთვე, ბევრნი იყვნენ ჩინური წარმომავლობის მონაწილეები სხვა ქვეყნებიდან. მათგან სახელდახელოდ შედგენილმა გუნდმა ჩინური სიმღერა საკმაოდ მაღალ დონეზე შეასრულა.



ეიფელის კოშკი შორიდან



პარიზის პანორამა ეიფელის კოშკიდან

კონფერენციის უაღრესად დატვირთული სამეცნიერო პროგრამის გამო, მონაწილეები ცდილობდნენ მაქსიმალურად გამოეყენებინათ თავისუფალი დრო საფრანგეთის დედაქალაქის ღირშესანიშნაობათა გასაცნობად. ამ სტრიქონების ავტორს ამ მხრივ გაუმართლა. თბილისი-პარიზი პირდაპირი ფრენების გრაფიკი რადიკალურად განსხვავებული აღმოჩნდა ICCE – 26-ის ჩატარების პერიოდისაგან. როგორც იტყვიან, „ზოგი ჭირი მარგებელიაო“ – ამიტომაც მოხდა ისე, რომ ჯამში თითქმის ხუთი თავისუფალი დღე მქონდა პარიზში.



კონკორდატის მოედანზე



ოპერის მოედანზე



ეკლესია პარიზში



სახლი პარიზში



მდინარე სენა



„პირამიდა“ ლუვრში



ინვალიდების სასახლე



პარიზის კონფერენციის პერიოდი დაემთხვა ფეხბურთში მსოფლიო თასის ფინალურ მატჩს, რომელშიც საფრანგეთის ნაკრებმა გაიმარჯვა

მთლიანობაში კომპოზიტების ანუ ნანო ინჟინერინგის 26-ე ყოველწლიური საერთაშორისო კონფერენცია, 2018 წლის 15 – 21 ივლისი, პარიზი, საფრანგეთი (კისტ – 26) ჩატარდა მაღალ მეცნიერულ დონეზე და უდავოდ გახდა მნიშვნელოვანი ნაბიჯი, გადადგმული მოწინავე მასალების შექმნისა და გამოკვლევის მიმართულებით.

ლევან ჩხარტიშვილი

2018 წლის 31 ივლისი

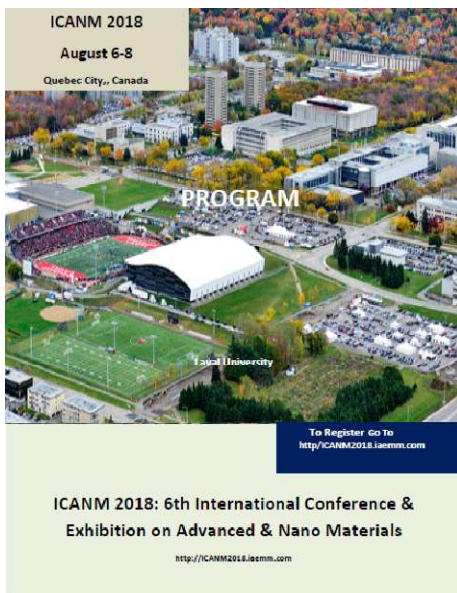
პროფესორი ალექსი ბერასიმოვი მემსკ 2019-ში

მოწინავე და ნანო მასალების მე-6 საერთაშორისო კონფერენციისა და გამოფენის, 2018 წლის 6 – 8 აგვისტო, კვებეკ-სიტი, კვებეკი, კანადა (მნმსკ 2018) მუშაობაში მონაწილეობდნენ მკვლევარები მსოფლიოს 21 ქვეყნიდან (ამერიკის შეერთებული შტატები, გერმანია, დიდი ბრიტანეთისა და ჩრდილოეთ ირლანდიის გაერთიანებული სამეფო, ეგვიპტე, იაპონია, ინდოეთი, ირანი, ისრაელი, იტალია, კანადა, კორეის რესპუბლიკა, მალაიზია, მაროკო, მექსიკა, პაკისტანი, საფრანგეთი, საქართველო, ტაივანი, უნგრეთი, ჩეხეთის რესპუბლიკა და ჩინეთი).



კონფერენციის ფლაერი

კონფერენციათა ამ სერიისათვის დამკვიდრებული ტრადიციის შესაბამისად, მნმსკ 2018-ის ორგანიზატორები იყვნენ ენერჯის, მინერალებისა და მასალების საერთაშორისო აკადემია – ემმსა (International Academy of Energy, Minerals and Materials – IAEMM) და მეტალურგიასა და წვრილმარცვლოვან ტექნოლოგიაში საკონსულტაციო ფირმის Fi Mat Con პრეზიდენტი დოქტორი ჰოსსეინ ამინიანი.



პროგრამის გარეკანი



მნმსკ 2018-ის სპონსორები



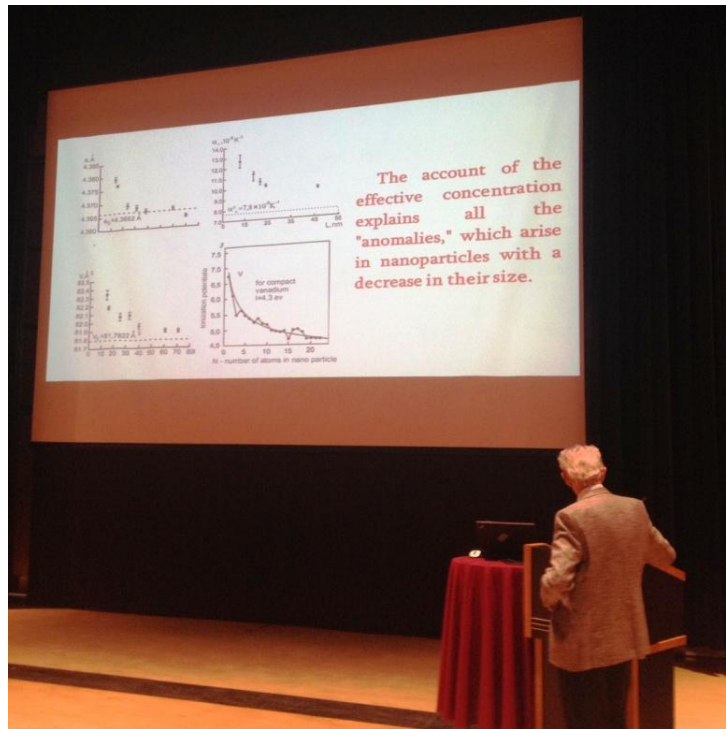
გამოფენის მონაწილენი



დოქტ. ჰოსსეინ ამინიანი (კანადა)

გარდა მიწვეული მოხსენებებისა, რომლებსაც პლენარული სხდომები დაეთმო, ზეპირი მოხსენებები წარმოდგენილ იქნა შემდეგ სექციებში:

- კომპოზიტები, პოლიმერული და ჰიბრიდული მასალები
- ეკოლოგიურად სუფთა ენერჯია, პროცესი, წარმოება, მასალები და მდგრადობა
- ნანომასალების გამოკვლევის მოწინავე მეთოდები
- ფუნქციონალური დანიშნულების მქონე მოწინავე, ნანო და ბიომასალები
- მასალების მოდელირება, შეფასება, სიმულირება და ოპტიმიზება
- ნახშირბადის ნანომილაკები და გრაფენი
- მოწინავე და ნანო მასალები: მიღება და გამოყენება
- უახლესი მიღწევები ნანოტექნოლოგიაში



პროფ. ალექსი გერასიმოვის (საქართველო) მიწვეული მოხსენება

მნმსკ 2018-ის ტექნიკურ პროგრამაში ქართველი ავტორების რამდენიმე პრეზენტაცია იყო შეტანილი:

მიწვეული მოხსენება

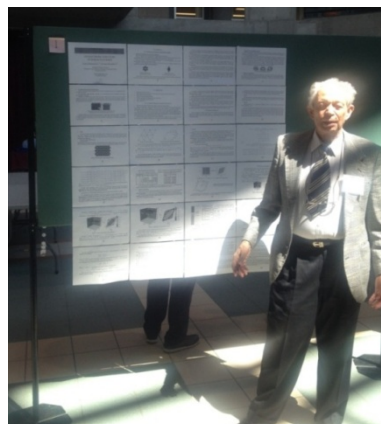
- ა. გერასიმოვი. „თანამედროვე ფიზიკის კრიზისი და ნანოტექნოლოგია“
A. Gerasimov. “The crisis of modern physics and nanotechnology”
- *ზეპირი მოხსენებები*
- ა. გერასიმოვი, დ. ბუაჩიძე, კ. გორგაძე, გ. კვესიტაძე, მ. მეტონიძე, თ. სადუნიშვილი, მ. ვეფხვაძე. „ემიური ბმების როლი ნანომასალების სითბოტევადობის ფიზიკურ მექანიზმში“
A. Gerasimov, D. Buachidze, K. Gorgadze, G. Kvesitadze, M. Metonidze, T. Sadunishvili, M. Vepkhvadze. “Role of chemical bonds in the physical mechanism of heat capacity of nanomaterials”
- ა. გერასიმოვი. „ნანომასალებში სითბოტევადობისა და სითბოგამტარობის ახალი მექანიზმი“
A. Gerasimov. “The new mechanism of heat capacity and heat conductivity of nanomaterials”

პოსტერული მოხსენება

- ლ. ჩხარტიშვილი, ი. მურუსიძე. „ბორის ბრტყელი ფურცლის ელექტრონული აღნაგობის თაობაზე“
L. Chkhartishvili, I. Murusidze. “On electronic structure of boron flat sheet”



პლენარული სხდომის თავმჯდომარეები:
ალექსი გერასიმოვი (საქართველო)
და გობინდა საჰა (კანადა)



ალექსი გერასიმოვი წარმოადგენს
ლევან ჩხარტიშვილისა და ივანე
მურუსიძის პოსტერულ მოხსენებას

ძველი კვებეკის არქიტექტურა იუნესკოს მიერ მსოფლიო მემკვიდრეობის ძეგლად არის აღიარებული. ამერიკის კონტინენტზე ეს ერთადერთი გალავნიანი ქალაქი იყო მეხიკოს ჩრდილოეთით. ამდენად კონფერენციის მასპინძელი ქალაქის ღირშესანიშნაობები უაღრესად საინტერესო იყო უცხოელი მონაწილეებისათვის.



2018 წლის აგვისტო კვებეკ-სიტიში (კვებეკი, კანადა)

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის პროფესორის ალექსი გერასიმოვის მიერ მნმსკ 2018-ზე წარმოდგენილი მიწვეული მოხსენება წარმოადგენდა ორგანულ გაგრძელებას მის მიერვე მნმსკ 2017-ზე გაკეთებული მიწვეული მოხსენების:

- ა. გერასიმოვი. „ქიმიური ბმების როლი ნანოფიზიკასა და ნანოტექნოლოგიაში“
A. Gerasimov. “Role of chemical bonds in nanophysics and nanotechnology”

ამ მოხსენებებში, რომელთაც დამსწრეთა დიდი ინტერესი გამოიწვიეს, შეჯამდა ავტორის მიერ შემუშავებული „მოლეკულურ-პოტენციალური თეორია“. ამ მიდგომაში თვისებრივად კარგად აღიწერება ზოგადად ნივთიერების და, კერძოდ, ნანომასალების ფიზიკურ თვისებათა კომპლექსი.

სამწუხაროდ, მნმსკ 2018-დან ერთი წელიც კი არ იყო გასული, როდესაც პროფ. ალექსი გერასიმოვი გარდაიცვალა. მისი, როგორც მკვლევრის, მეცნიერების ორგანიზატორისა და პედაგოგის, მემკვიდრეობის შეფასება ცალკე პუბლიკაციის თემა უნდა გახდეს. აქ თავს უფლებას მივცემთ მხოლოდ ძალზე მოკლედ ჩამოვაყალიბოთ აღნიშნული თვისებრივი თეორიის ძირითადი არსი.

ამ მიდგომის თანახმად, ნივთიერების ანუ მოლეკულების (ატომების) სისტემის თვისებების განმსაზღვრელია ქიმიური ბმები შემადგენელ ატომებს შორის ანუ სავალენტო ელექტრონების მდგომარეობები – წარმოადგენენ ისინი დამაკავშირებელ თუ ანტიდამაკავშირებელ ორბიტალებს. წონასწორობაში ყველა სავალენტო ელექტრონი დამაკავშირებელ მდგომარეობაშია, მაგრამ გარეშე ზემოქმედებით შესაძლებელია მათი ნაწილის გადაყვანა ანტიდამაკავშირებელ მდგომარეობაში, რაც შეცვლის სისტემის ფიზიკურ თვისებებს. ხაზი უნდა გაესვას იმ გარემოებას, რომ აქ იგულისხმება არა მარტო თერმული ზემოქმედება ანუ ტემპერატურის ზრდა, არამედ – ნებისმიერი სხვა ტიპის ზემოქმედება, მაგალითად, სათანადო ტალღის სიგრძის მქონე სინათლით დასხივება.

მოლეკულურ-პოტენციალური თეორია, საყოველთაოდ გაზიარებული მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიისაგან განსხვავებით, გადატანის მოვლენებს (მაგალითად, დიფუზიას) ხსნის არა ატომების კინეტიკური ენერჯის ლოკალური ამაღლებით, არამედ – მათი გადაადგილებისადმი პოტენციალური ბარიერების დადაბლებით, რაც ქიმიური ბმების ლოკალურ შესუსტებასთან არის დაკავშირებული.

ნანომასალაში ზედაპირზე და მოცულობაში არსებული ატომების რაოდენობათა შეფარდება ბევრად აღემატება ამ პარამეტრის მნიშვნელობას იმავე ნივთიერების მაკროსკოპული ნიმუშისათვის. შესაბამისად, ნანომასალაში ქიმიური ბმა საგრძნობლად არის შესუსტებული ზედაპირულ ატომებთან ქიმიური ბმების გაწყვეტის გამო. ამ მოსაზრებით იხსნება, მაგალითად, დნობის ტემპერატურის მკვეთრი შემცირება მასალის დისპერსულობის ზრდის კვალობაზე.

როგორც ითქვა, ალექსი გერასიმოვის „მოლეკულურ-პოტენციალური თეორია“ თვისებრივად კარგად ხსნის ნივთიერების თვისებათა მთელ რიგს, რომელთა ინტერპრეტირებაც ტრადიციული წარმოდგენებით ვერ ხერხდებოდა. რაც შეეხება ამ მიდგომის ვალიდურობის საზღვრების რაოდენობრივ დადგენას, ეს მომავალი კვლევების საგანი უნდა გახდეს.

ლევან ჩხარტიშვილი

2019 წლის 27 ივლისი

არაორგანული მასალათმცოდნეობა – 2018

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის, ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტისა და ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტის თაოსნობით გაიმართა მე-3 საერთაშორისო კონფერენცია „არაორგანული მასალათმცოდნეობის ახალი ტექნოლოგიები და მეთოდები“, 2018 წლის 8 – 11 ოქტომბერი, თბილისი, საქართველო (ამმ – 2018).



კონფერენციის ფლაერი



GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES



LEPL - FERDINAND TAVADZE METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE INSTITUTE



BATUMI SHOTA RUSTAVELI STATE UNIVERSITY

კონფერენციის ორგანიზატორები

კონფერენცია, რომლის პროგრამაშიც ექვსი ქვეყნის (ამერიკის შეერთებული შტატები, თურქეთი, რუსეთი, საფრანგეთი, საქართველო და უკრაინა) წარმომადგენელთა მოხსენებები იყო შეტანილი, მიმდინარეობდა ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ახლადაშენებულ კორპუსში. კონფერენციის საერთაშორისო სამეცნიერო კომიტეტის თავმჯდომარე გახლდათ ინსტიტუტის დირექტორი აკადემიკოსი გიორგი თავაძე.



ამმ – 2018 გახსნა
აკად. გიორგი თავაძემ



სხდომის თავმჯდომარეები:
ჯუმბერ ხანთაძე და გიორგი თავაძე



სხდომათა დარბაზში



ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ახალი შენობა

არაორგანული მასალათმცოდნეობა, რომელიც საფუძველს უქმნის ფუნქციონალური დანიშნულების ახალი მოწინავე და ნანო მასალების მიღების ტექნოლოგიების შემუშავებას, თანამედროვე მეცნიერების ძალზე სწრაფად განვითარებადი დარგია. ამ – 2018-ზე არაორგანული მასალათმცოდნეობის მრავალი ახალი საკვანძო ტექნოლოგია და მეთოდი იყო წარმოდგენილი:



ჯუმბერ ხანთაძე
(საქართველო)



ნატალია შკოდიჩი
(რუსეთი)



ნოდარ კვეციანი
(საქართველო)



ოლენა ბერდნიკოვა
(უკრაინა)



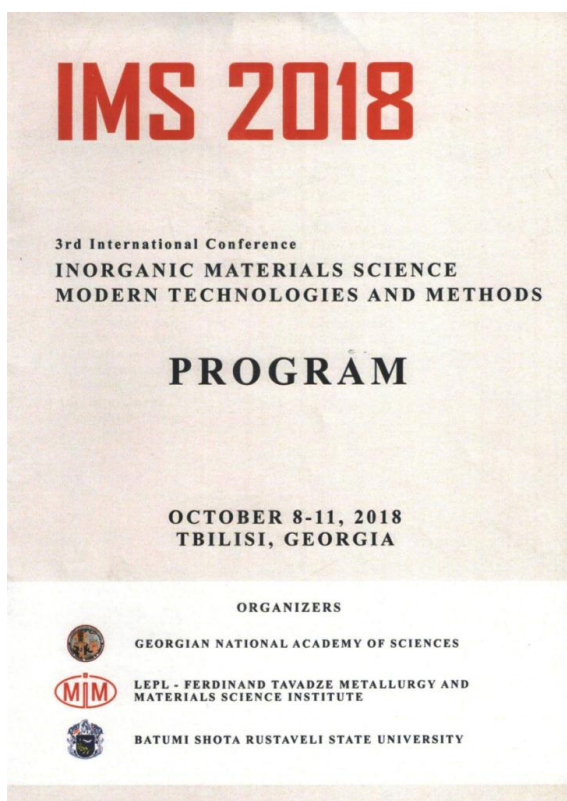
ლევან ჩხარტიშვილი
(საქართველო)



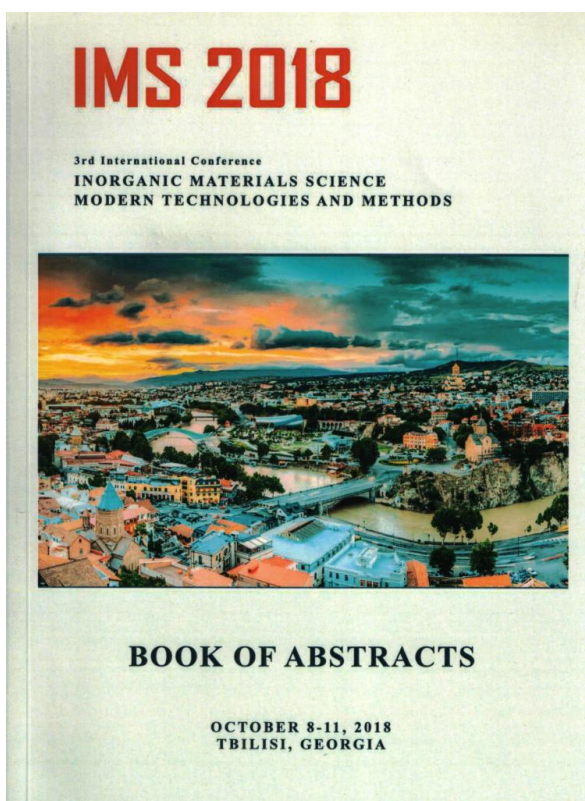
აკაკი ფიქრიშვილი
(საქართველო)

- გაუმჯობესებული თვისებების მქონე მასალების მიღება თვითგაგრძელებადი მაღალტემპერატურული სინთეზით;
- ზესალი კერამიკული და ლითონკერამიკული ნანოკომპოზიტები;
- ნანოლიგატურები და ცვეთამედეგი ფოლადები;

- ჰიბრიდული კომპოზიტური მასალები;
- თერმოელექტრიკები და ნახევარგამტარული შენადნობები;
- რადიაციისადმი მედეგი ნახევარგამტარული მასალები;
- ანტიკოროზიული დანაფარები;
- წვრილდისპერსული ფხვნილოვანი მასალების მიღებისა და მათი კონსოლიდირების ტექნოლოგიები;
- სამთო-გადამამუშავებელი წარმოების ეკოლოგიურად სახიფათო ნარჩენების უტილიზება;
- მეტალურგიის ისტორია; და სხვა.



კონფერენციის პროგრამის გარეკანი



კონფერენციის გაფართოებული აბსტრაქტების წიგნის გარეკანი

კონფერენციის მასალები გაფართოებული (ოთხგვერდიანი) აბსტრაქტების წიგნის სახით გამოსცა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნულმა აკადემიამ.



აკად. გიორგი თავაძე კონფერენციის მონაწილეებს აცნობს ინტიტუტის ლაბორატორიულ ბაზას

სტუმრებზე დიდი შთაბეჭდილება მოახდინა ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის ლაბორატორიების დათვალიერებამ, სადაც ინსტიტუტის თანამშრომლები ასრულებენ თავიანთ კვლევებს მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის მთელი რიგი თანამედროვე მიმართულებებით.

კონფერენციის სოციალურ პროგრამაში იყო საინტერესო ექსკურსიები თბილისში, მცხეთაში და კახეთში.

მე-3 საერთაშორისო კონფერენცია „არაორგანული მასალათმცოდნეობის ახალი ტექნოლოგიები და მეთოდები“, 2018 წლის 8 – 11 ოქტომბერი, თბილისი, საქართველო (ამმ – 2018) გახდა კიდევ ერთი მნიშვნელოვანი ნაბიჯი, გადადგმული თანამედროვე მასალათმცოდნეობის განვითარებაში. მონაწილეებმა დაადასტურეს მისწრაფება, რომ გაგრძელდეს ეს კარგი ტრადიცია და მორიგი საერთაშორისო კონფერენცია არაორგანულ მასალათმცოდნეობაში კვლავ საქართველოში გაიმართოს – 2020 წლის მაისში.

არჩილ გაჩეჩილაძე

2019 წლის 30 ივლისი

ნანოტექნოლოგიის მე-2 საერთაშორისო
კონფერენცია და გამოფენა

დღეს სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესის ერთ-ერთ ძირითად მიმართულებას ნანოტექნოლოგიის განვითარება წარმოადგენს. სწორედ ამ გარემოებით არის განპირობებული ნანოტექნოლოგიური ფორუმების ბუმი მთელ მსოფლიოში. 2018 წელს გამართულ ღონისძიებათა შორის აღნიშვნის ღირსია ნანოტექნოლოგიის მე-2 საერთაშორისო კონფერენცია და გამოფენა, რომელიც 19 – 21 ნოემბერს გაიმართა სან-დიეგოში, აშშ.



კონფერენციის ლოგო

პლენარულ, გენერალურ და პოსტერულ სესიებზე საერთო ჯამში 50-მდე მოხსენება იყო წარმოდგენილი. მუშაობა მიმდინარეობდა ორი ძირითადი მიმართულებით: „ნანოტექნოლოგია“ და „მასალები“. ამასთან ერთად თითოეულ მათგანში ქვემიმართულებათა მთელი რიგი იყო გამოყოფილი:

- გამოთვლები, მოდელირება და მასალათა თეორია
- ნანოელექტრონიკა და ნანოსენსორები
- ნანომასალები მედიცინაში და სიცოცხლის შემსწავლელ მეცნიერებებში
- მოწინავე მასალების წარმოება
- ახალი მიღწევები მასალების სინთეზირებასა და დამუშავებაში
- ნანომასალები ენერჯის გამომუშავებისა და გარემოს დაცვისათვის
- ნანომასალების გამოყენება
- ნანობიოტექნოლოგია
- ნანომასშტაბის მასალები და პროცესები
- ნანომასალები სადიაგნოსტიკო და სამკურნალო დაწესებულებებში
- ნანომასალების სინთეზირებიდან მათი გამოყენებისაკენ
- მასალები ელექტრონიკისათვის

ნიშნდობლივია, რომ ძირითადი აქცენტი კეთდებოდა ნანომასალების მედიცინაში გამოყენებებზე.

სან-დიეგოს კონფერენციაზე 19 ქვეყანა იყო წარმოდგენილი: ავსტრალია, ალჟირი, ამერიკის შეერთებული შტატები, გერმანია, ერაყი, იაპონია, ინდოეთი, კორეის რესპუბლიკა, მექსიკა, პაკისტანი, პოლონეთი, სამხრეთ აფრიკის რესპუბლიკა, საქართველო, სლოვენია, ტაივანი, ყატარის სახელმწიფო, ჩეხეთის რესპუბლიკა, ჩილე და ჩინეთი.



ნანოტექნოლოგიის მიმართულების ლიდერშიფისა და კომიტეტების წევრები



პროფ. ლევან ჩხარტიშვილის მისასალმებელი გზავნილი



პროფ. ლევან ჩხარტიშვილის საკონფერენციო ფლაერი

საქართველოდან მე-2 საერთაშორისო კონფერენციასა და გამოფენაში მონაწილეობდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორი ლევან ჩხარტიშვილი. იგი გახლდათ საერთაშორისო საორგანიზაციო კომიტეტის წევრი და ამ სტატუსით აქტიურად იყო ჩართული მონაწილეთა მოზიდვაში და შემოსული აბსტრაქტების რეცენზირებაში.

სამწუხაროდ, ლ. ჩხარტიშვილი პირადად ვერ დაესწრო ამ მნიშვნელოვან სამეცნიერო ფორუმს, რადგანაც პრაქტიკულად იმავე პერიოდში საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი მართავდა მე-5 საერთაშორისო კონფერენციას „ნანოტექნოლოგიები“.



კონფერენციის მონაწილის საპატიო სერტიფიკატი

მან სან-დიეგოს კონფერენციაზე თანაავტორებთან ერთად წარმოადგინა ელექტრონული პოსტერი (რომელიც მოხსენებათა კრებულშიც გამოქვეყნდა):

- ლ. ჩხარტიშვილი, შ. დეკანოსიძე, რ. ესიავა. „ნანოსტრუქტურების ხილული დიელექტრიკული შეღწევადობა“
L. Chkhartishvili, Sh. Dekanosidze, R. Esiava. “Apparent permittivity of nanostructures”



November 19 – 21, 2018, San Diego, USA

E-Poster

APPARENT PERMITTIVITY OF NANOSTRUCTURES

Levan Chkhartishvili*, Shorena Dekanosidze, Ramaz Esiava

Georgian Technical University, Tbilisi, Georgia
* chkharti2003@yahoo.com

Abstract

Effective, i.e. apparent, permittivity of nanostructures constituting nanomaterials affects their dielectric properties. Its determination is a problem of practical interest, in particular, because of important role played by the nano-sized capacitors in nanoelectronic integrated circuits for storing the electrical charge or blocking the direct current propagation. In the paper, apparent permittivity values are estimated theoretically, by analyzing the electric field distribution inside of nanostructures. Apparent permittivities of two most important limit nanostructures, metal-dielectric-metal (MDM) and semiconductor-vacuum-semiconductor (SVS) are calculated based on corresponding structural models. MDM nanostructure is modeled by two parallel metallic plates and dielectric nanolayer separated from them by two vacuum layers. SVS nanostructure is modeled by two parallel semiconducting plates separated each from other by vacuum layer. Relations yielded from these models lead to the conclusion that apparent permittivity of nanocomposite materials may significantly differ from components bulk permittivities.

Introduction

On the one hand, artificial nano-sized capacitors play an important role in nanoelectronic IC by storing electrical charge / energy and blocking DC while allowing AC to flow. On the other hand, nanocapacitors spontaneously built-in nanocomposite materials can strongly affect their dielectric properties.

ე-პოსტერის პირველი გვერდი

ეს მოხსენება ეძღვნებოდა ნანოელექტრონიკის ისეთ მნიშვნელოვან პრობლემას, როგორც ნანომასშტაბის ელექტრული კონდენსატორების ტევადობის შეფასებაა.

ნანოკონდენსატორები წარმოადგენენ პერსპექტიულ ნანოელექტრონულ, კერძოდ, ელექტრული ენერჯის დამაგროვებელ, ხელსაწყოებს. ისინი იყენებენ ნანოფურცლოვან დიელექტრიკებს. ერთფენიანი ფურცლის ეფექტური დიელექტრიკული შეღწევადობა, რომელიც ნებისმიერი ნანოკონდენსატორის მნიშვნელოვანი პარამეტრია, განსხვავდება იმავე მასალის ფენოვანი კრისტალის მოცულობითი დიელექტრიკული შეღწევადობისაგან. იმ დაშვებით, რომ პოლარული დიელექტრიკების ინტერფეისული ფენებისათვის დამახასიათებელი რეკონსტრუქცია არის ის მექანიზმი, რომელიც გავლენას ახდენს შესაბამისი კონდენსატორული სტრუქტურის ხილულ დიელექტრიკულ შეღწევადობაზე, წარმოდგენილი იყო ჰექსაგონალური ბორის ნიტრიდის ერთფენიანი ფურცლის „დიელექტრიკული შეღწევადობის“ თეორიული შეფასება.

ლევან ჩხარტიშვილი

2019 წლის 30 ნოემბერი

ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიის
კონფერენცია 6 & 6 2018

დამკვიდრებული ტრადიციით, იტალიის ბირთვული ფიზიკის ეროვნული ინსტიტუტის (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare – INFN) ფრასკატის ეროვნული ლაბორატორიის (Laboratori Nazionali di Frascati – LNF) ნანოტექნოლოგიის ჯგუფი სახელწოდებით NEXT (*N*anoscience *E* and *X*periments for *T*echnology) 2000 წლიდან მოყოლებული ატარებს საერთაშორისო შეხვედრებს ნანოტექნოლოგიაში.



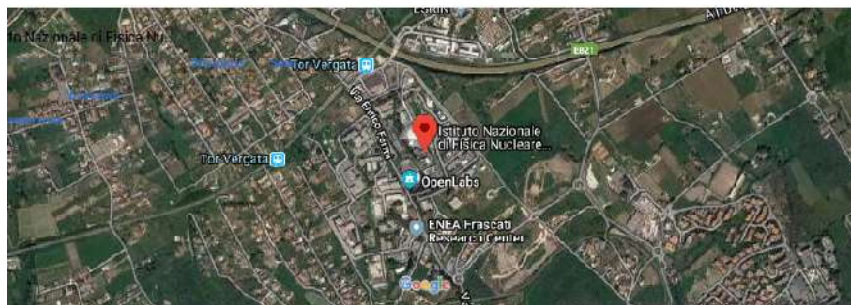
კონფერენციის ორგანიზატორი

კონფერენციის ლოგო

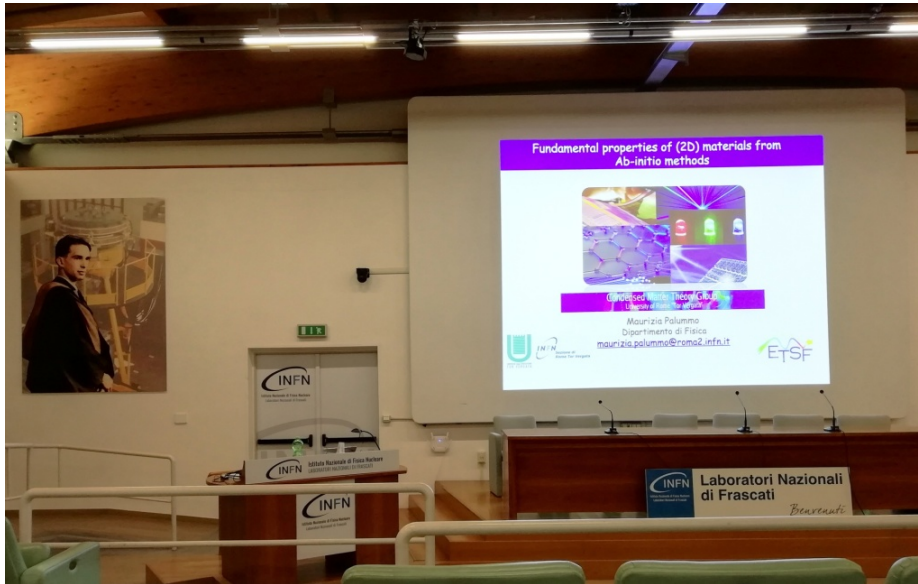
2018 წლის ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიის კონფერენციაზე (6 & 6 2018), რომლის თავმჯდომარეც გახლდათ პროფესორი სტეფანო ბელუჩი, წარმოდგენილ იქნა ნანოკვლევების უახლესი მიღწევები და ინოვაციური ნანოტექნოლოგიები ბიოლოგიაში, მედიცინაში, კოსმოსურ ტექნიკაში, ოპტოელექტრონიკაში, ენერგეტიკაში, მასალების მიღებისა და დახასიათების მეთოდებში, დაბალგანზომილებიან ნანოსტრუქტურებში, ელექტრონულ ხელსაწყოებში და სხვა.



იტალიის ბირთვული ფიზიკის ეროვნული ინსტიტუტი



ფრასკატის სატელიტური რუკა



საკონფერენციო დარბაზში



ბრუნო ტუმეკი



ჯორჯო სალვინი

პლენარული და სექციური სხდომები ტარდებოდა ფრასკატის ეროვნული ლაბორატორიის ბიბლიოთეკის ბრუნო ტუმეკისა და ჯორჯო სალვინის დარბაზებში. კონფერენციის პროგრამაში ჩასართავად დარეგისტრირდა 100-ზე მეტი მოხსენება 21 ქვეყნის (ალჟირი, ბაჰრეინი, ბელარუსი, ბელგია, გერმანია, დანია, ეკვადორი, ესპანეთი, იაპონია, ინდოეთი, ირანი, იტალია, ლიეტუვა, რუმინეთი, რუსეთი, საფრანგეთი, საქართველო, სერბეთი, შვედეთი, შვეიცარია და ჩეხეთის რესპუბლიკა) წამყვანი სამეცნიერო ცენტრების წარმომადგენლების მიერ. პლენარული, სექციური და პოსტერული მოხსენებები დაჯგუფებული იყო შემდეგი მიმართულებების მიხედვით:

- ძირითადი თვისებები
- ნანომასალების სინთეზირება და დახასიათება
- ბიომედიცინა
- გადატანის თვისებები, პლაზმონიკა და ოპტოელექტრონიკა
- კომპოზიტური მასალები



პროფესორ სტეფანო ბელუჩის პრეზენტაცია



პროფესორი სტეფანო ბელუჩი



ნანოტექნოლოგიის ჯგუფის
NEXT კვლევების მიმართულებები

უაღრესად საინტერესო გამოდგა კონფერენციის თავმჯდომარის პროფესორ სტეფანო ბელუჩის პრეზენტაცია გახსნის სხდომაზე. მან დეტალურად ისაუბრა ნანოტექნოლოგიის ჯგუფის NEXT მრავალმხრივი მუშაობის მიმართულებებზე.



CERTIFICATE of PUBLICATION



Certificate of publication for the article titled:
Electronic Structure of Boron Flat Holeless Sheet

Authored by:

Ivan Chkhartishvili; Ivane Murusidze; Rick Becker

Published in:

Condens. Matter 2019, Volume 4, Issue 1, 28

საჭურნალო პუბლიკაციის სერთიფიკატი

საქართველოდან კონფერენციაში მონაწილეობდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის პროფესორი ლევან ჩხარტიშვილი. მან წარმოადგინა მიწვეული მოხსენება:

- ლ. ჩხარტიშვილი. „ბორის კვაზიპლანარული კლასტერებიდან ბორის ნანოფურცლებამდე“
L. Chkhartishvili. “From boron quasi-planar clusters to boron nanosheets”

გაკეთდა იმ ბოლოდროინდელი შრომების ზოგადი მიმოხილვა, რომლებშიც ავტორისა და მისი კოლეგების მიერ გამოთვლილ იქნა ელემენტური ბორის (კვაზი)პლანარული ნანოსტრუქტურების ძირითადი მდგომარეობისა და ელექტრონული აღნაგობის საკვანძო პარამეტრები. მოხსენების ახალი ნაწილი კონფერენციის დასრულების შემდეგ გამოქვეყნდა დარგის მაღალრეიტინგულ ჟურნალში:

- L. Chkhartishvili, I. Murusidze, R. Becker. Electronic structure of boron flat holeless sheet. MDPI Condensed Matter, 2019, 4 (1), 28, 1-22.

ამ შრომაში ორიგინალური კვაზიკლასიკური ტიპის მეთოდით გამოთვლილია სამკუთხა ბადის სტრუქტურის მქონე იდეალურად ბრტყელი და კრისტალოგრაფიული სივრცეებისაგან თავისუფალი ბორის ფურცლის ელექტრონული აღნაგობა, კერძოდ, აგებულია ფერმის წირი და ელექტრონულ მდგომარეობათა სიმკვრივის განაწილების გრაფიკი, შეფასებულია ელექტრონული ენერგეტიკული ზონების სიგანეები და კვაზიელექტრონების ეფექტური მასა. დადასტურდა, რომ ბორის ფურცელი ლითონია ეფექტური მასის მკვეთრად გამოხატული ანიზოტროპიით. გამტარობის ეფექტური მასის სიმცირე ამ ორგანოზომილებიან მასალაში ელექტრონების მაღალ ძვრადობაზე მიუთითებს. ამგვარ გამოთვლებში ზედაპირის კვაზიპლანარულობა (ბურცობების / ღრმულების მონაცვლეობა ან ტალღოვანება) და ჰექსაგონალური ვაკანსიების არსებობა, რომლებიც ფუძემრე ლითონების სრულყოფილ ზედაპირებზე ექსპერიმენტულად გაზრდილ ბორის ფურცლებში გვხვდება, შესაძლებელია მხედველობაში იქნას მიღებული შემფოთებათა თეორიის მეშვეობით.



კონფერენციის მონაწილენი ფრასკატის ეროვნული ლაბორატორიის ბიბლიოთეკის შენობის წინ (მეორე რიგში: პროფ. ს. ბელუჩი – ცენტრში და პროფ. ლ. ჩხარტიშვილი – მარჯვნიდან მესამე)

ფრასკატის კონფერენციის პერიოდში გამართულ შეხვედრაზე პროფ. ს. ბელუჩი და პროფ. ლ. ჩხარტიშვილი შეთანხმდნენ მომავალ თანამშრომლობაზე სამედიცინო ფიზიკის დარგში. კონკრეტულად, საქმე ეხება ბორის ^{10}B იზოტოპის ატომების კიბოთი დაზიანებულ უჯრედებამდე გადამტანი ნანოსტრუქტურების შემუშავებასა და ტესტირებას, შემდგომში ბორის მიერ ნეიტრონის ჩაჭერის თერაპიაში (ბნჩთ) მათი გამოყენების მიზნით.

ფრასკატი არის რომის მეტროპოლიაში შემავალი ქალაქი და კომუნა, ლაციოს რეგიონის დედაქალაქი. ფრასკატი ხანგრძლივი ისტორიის მქონე საეპისკოპოსო ქალაქია, რომელსაც პაპმა პავლე მესამემ 1538 წელს კვიტასის ტიტული მიანიჭა. 1616

წელს სწორედ აქ დაფუძნდა ევროპაში პირველი საჯარო და თავისუფალი სკოლა. თანამედროვე ფრასკატის ახლო კავშირშია განათლებასა და მეცნიერებასთან, რადგანაც იქ მდებარეობს რამდენიმე საერთაშორისო სამეცნიერო ლაბორატორია.



ქალაქ ფრასკატის საერთო ხედი



წმინდა პეტრე მოციქულის
საკათედრო ტაძარი ფრასკატიში

სხდომებისაგან თავისუფალ დროს კონფერენციის უცხოელი მონაწილენი ეცნობოდნენ ფრასკატის ღირშესანიშნაობებს და, რა თქმა უნდა, სტუმრობდნენ რომს. მაგრამ „მარადიული ქალაქის“ რამდენიმე დღეში დათვალიერება შეუძლებელია და რომაული შთაბეჭდილებებიც ცალკე საუბრის თემაა.

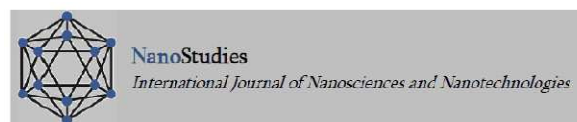
შეჯამების სახით შეიძლება ითქვას, რომ ნანომეცნიერებისა და ნანოტექნოლოგიის კონფერენცია, 2018 წლის 18 – 20 დეკემბერი, ფრასკატი, რომი, იტალია (N & N 2018), რომელიც მიეძღვნა ნანომეცნიერებაში უახლეს მიღწევებს და მის მთავარ ტექნოლოგიურ გამოყენებებს, 2018 წლის ერთ-ერთი უმთავრესი ნანოტექნოლოგიური ფორუმი იყო.

ლევან ჩხარტიშვილი

2019 წლის 30 ივლისი

მე-5 საერთაშორისო კონფერენცია „ნანოტექნოლოგიები“

დამკვიდრებული ტრადიციით საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი (სტუ) ყოველ ორ წელიწადში ერთხელ მართავს ნანოტექნოლოგიურ კონფერენციებს. მე-5 საერთაშორისო კონფერენცია „ნანოტექნოლოგიები“, თბილისი, საქართველო (ნანო – 2018) გაიმართა 2018 წლის 19 – 22 ნოემბერს.



საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
– ნანო 2018-ის ორგანიზატორი

ნანო 2018-ის პარტნიორი ჟურნალები

კონფერენცია გახსნა ნანო – 2018-ის საერთაშორისო სამეცნიერო კომიტეტის ვიცე-თავმჯდომარემ, სტუ-ის რექტორის მოადგილემ მეცნიერების დარგში, პროფესორმა ზურაბ გასიტაშვილმა. მან აღნიშნა, რომ მოხარულია მიმართოს სტუ-ის მიერ ორგანიზებული საერთაშორისო კონფერენციის მონაწილეებსა და სტუმრებს.



საერთაშორისო სამეცნიერო კომიტეტის ვიცე-თავმჯდომარეები: პროფ. ზურაბ გასიტაშვილი და პროფ. ალექსი გერასიმოვი



მე-5 საერთაშორისო კონფერენციის „ნანოტექნოლოგიები“, 2018 წლის 19 – 22 ნოემბერი, თბილისი, საქართველო (ნანო – 2018) გახსნა

ნანოტექნოლოგიური კონფერენციები საქართველოში 2010 წლიდან მოყოლებული ტარდება. ეს რეგულარული სერია ეძღვნება თანამედროვე მეცნიერებისა და ტექნიკის ამ მნიშვნელოვანი სფეროს ყველაზე უფრო აქტუალურ პრობლემებს. ნანო – 2018-ზე მეცნიერები და მკვლევრები, ისევე როგორც ინჟინრები და ტექნოლოგები,

საერთაშორისო სამეცნიერო კომიტეტი

თავმჯდომარე: არჩილ ფრანგიშვილი (საქართველო); *ვიცე-თავმჯდომარეები:* ზურაბ გასიტაშვილი (საქართველო), ალექსი გერასიმოვი (საქართველო); *წევრები:* როზა აბდულქარიმოვა (ყაზახეთი), ოსმან ადიგუზელი (თურქეთი), ჰამლეტ ავეტისიანი (სომხეთი), ხალიდ ალამარი (ერაყი), ჟორეს ალფიოროვი (რუსეთი), ჰოსეინ ამინიანი (კანადა), რიკ ბეკერი (აშშ), სტეფანო ბელუჩი (იტალია), გალინა ბენემანსკაია (რუსეთი), ვლადიმერ ბერკოვიცი (რუსეთი), დიტერ ბიმბერგი (გერმანია), რასელ დუპუისი (აშშ), აჰმედ ელ-ზახირი (ეგვიპტე), ონურალფ იუჯელი (თურქეთი), დევიდ კატოშევსკი (ისრაელი), ბილგინ კაფტანოლლუ (თურქეთი), გიორგი კვესიტაძე (საქართველო), ლასლო კოტაი (უნგრეთი), ჰალდუნ კურამა (თურქეთი), ოლენა ლავრინენკო (უკრაინა), სერგეი მაქსიმენკო (ბელარუსი), ფერნანდ მარკისი (აშშ), როდერიკ მელნიკი (კანადა), ვიქტორ მორდკოვიჩი (რუსეთი), ზბიგნეჟ ჟიტკიევიჩი (პოლონეთი), პაველ ჟუკოვსკი (პოლონეთი), ვლადიმერ სანინი (რუსეთი), ლინა სარტინსკა (უკრაინა), კარსტენ ტისენი (გერმანია), კლაუს ტისენი (გერმანია), ტოიჰისა ფუჯიტა (იაპონია), სებასტიან შლუკერი (გერმანია), ლევან ჩხარტიშვილი (საქართველო), პავან ხანა (ინდოეთი), ბორის ხარისოვი (მექსიკა), ფათჰი ჰაბაში (კანადა), დევიდ ჰიუი (აშშ).

ეროვნული საორგანიზაციო კომიტეტი

თავმჯდომარე: ალექსი გერასიმოვი; *მდივანი:* ლევან ჩხარტიშვილი; *წევრები:* თამარ ბერბერაშვილი, ამირან ბიბილაშვილი, აკაკი გიგინეიშვილი, კახა გორგაძე, ქეთევან დავითაძე, გურამ დგებუაძე, მიხეილ ვეფხვაძე, ოთარ ზუმბურიძე, დავით თავხელიძე, გიორგი ილურიძე, პაატა კერვალიშვილი, ქეთევან კოტეტიშვილი, ლევან მაცაბერიძე, ვლადიმერ მიქელაშვილი, თამაზ მინაშვილი, შოთა სიდამონიძე, ლალი ჩახვაშვილი, გიორგი ჩირაძე, რაფიელ ჩიქოვანი, გურამ ჩიხლაძე, მიხეილ ჩიხრაძე, ნიკოლოზ ჩიხრაძე, არჩილ ჭირაქაძე, დავით ჯიშიაშვილი.



დოქტ. ლინა სარტინსკა (უკრაინა) პასუხობს შეკითხვებს მიწვეული მოხსენების შემდეგ



სხდომას თავმჯდომარეობს პროფ. ალექსანდრე შენგელაია (საქართველო)

ნანო – 2018-ის თემატიკა საკმაოდ მრავალფეროვანი იყო. მოიცავდა ისეთ დარგებს, როგორცაა ნანოტექნოლოგია, ნანოფიზიკა, ნანოქიმია, ნანობიოლოგია და ნანომედიცინა, ნანომასალათმცოდნეობა, ნანოინჟინერია და ნანოელექტრონიკა, ნანოუსაფრთხოება, ნანოგანათლება და სხვა.

კონფერენციაში მონაწილეობდნენ მეცნიერები 21 ქვეყნიდან: ავსტრია, აზერბაიჯანი, ამერიკის შეერთებული შტატები, ბელარუსი, დიდი ბრიტანეთისა და ჩრდილოეთ ირლანდიის გაერთიანებული სამეფო, გერმანია, ეგვიპტე, ერაყი, თურქეთი, კანადა, ლიეტუვა, მექსიკა, პოლონეთი, რუსეთი, საფრანგეთი, საქართველო, სლოვაკეთის რესპუბლიკა, სომხეთი, უკრაინა, უნგრეთი და ყაზახეთი.



სხდომის თავმჯდომარე ლევან ჩხარტიშვილი (საქართველო) წარადგენს თათია გონაშვილის (საქართველო) მოხსენებას

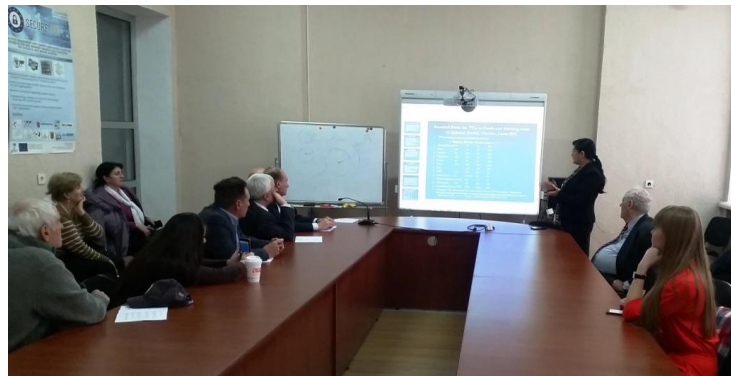


თათია გონაშვილის (საქართველო) მოხსენებამ დამსწრეთა დიდი ინტერესი გამოიწვია

საერთო ჯამში კონფერენციაზე დასასწრებად 147 მონაწილე დარეგისტრირდა. მთლიანობაში 138 მოხსენება იქნა წარმოდგენილი: 9 – მიწვეული, 27 – ზეპირი და 102 – პოსტერული.



სხდომის თანათავმჯდომარეები: თამარ ჩაჩიბაია (საქართველო) და ფერნანდ მარკისი (აშშ)



თამარ ჩაჩიბაიას (საქართველო) მოხსენება

გამომცემლობამ „ტექნიკური უნივერსიტეტი“ დაბეჭდა ნანო – 2018-ზე წარმოდგენილ მოხსენებათა აბსტრაქტების კრებული (შემდგენლები: ალექსი გერასიმოვი, ლევან ჩხარტიშვილი, გურამ ჩიხლაძე).



ნანო – 2018-ში მონაწილეობის დამადასტურებელი სერთიფიკატი



ეკატერინა კარპოვას (ლიეტუვა) მოხსენება

დარგის ოთხი საერთაშორისო ჟურნალის რედაქციამ გამოთქვა სურვილი ყოფილიყო მე-5 საერთაშორისო კონფერენციის „ნანოტექნოლოგიები“ პარტნიორი:

- Nano Studies
- European Chemical Bulletin
- Journal of Pharmaceutical and Applied Chemistry
- Characterization and Application of Nanomaterials

წარმოდგენილი მოხსენებების ნაწილი სათანადო ფერ-რეცენზირების პროცედურის გავლის შემდეგ სტატიების სახით გამოქვეყნდა კონფერენციის ამ პარტნიორ ჟურნალებში.



პოსტერები საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტის ფოიეში იყო განთავსებული

გარდა პროფესიული დისკუსიისა, ნანო – 2018-ის მონაწილეებმა შეხვედრის შესაძლებლობა კარგად გამოიყენეს ერთმანეთთან კოლეგიალური და მეგობრული ურთიერთობების დასამყარებლად.



კონფერენციის მონაწილეებმა განავითარეს უკვე არსებული და დაამყარეს ახალი კონტაქტები

ორგანიზატორებმა კონფერენციის სტუმრებს საინტერესო სოციალური პროგრამა შესთავაზეს. მათ დაათვალიერეს საქართველოს დედაქალაქის – თბილისის ღირშესანიშნაობები. შემდეგ მონაწილეთა მეგობრული ბანკეტი გაიმართა.



თბილისის პანორამა



ბოლნისის სიონის საკათედრო ტაძარი

აგრეთვე, მოეწყო ექსკურსია ქვემო ქართლის რეგიონში. კონფერენციის მონაწილეებმა მოინახულეს ბოლნისის სიონის საკათედრო ტაძარი, დიდი ინტერესით დაათვალიერეს დმანისის შუასაუკუნოვანი ნაქალაქარი და აქვე აღმოჩენილი უძველესი ევრაზიელი ჰომინიდების ადგილსამყოფელი. ექსკურსია დასრულდა მეგობრული ვახშმით ბოლნისში რესტორანში „კავკასიონი“.



ვლადიმერ მიქელაშვილი, ლევან ჩხარტიშვილი და მიხეილ ჩიხრაძე დმანისში



დმანისის შუასაუკუნოვან ნაქალაქარში



უძველესი ევრაზიელი ჰომინიდების ადგილსამყოფელთან

სამწუხაროდ, ასეთ მაღალ დონეზე ჩატარებული ღონისძიებიდან სულ რამდენიმე თვის თავზე გარდაიცვალა საქართველოში ნანოტექნოლოგიური კონფერენციების სერიის სულისჩამდგმელი პროფესორი ალექსი გერასიმოვი. ამიტომ გადაწყდა, რომ მომავალი – მე-6 საერთაშორისო კონფერენცია „ნანოტექნოლოგიები“ (ნანო – 2020) მიეძღვნას ამ დიდი მკვლევრის, მეცნიერების ორგანიზატორისა და პედაგოგის ნათელ ხსოვნას.

ვლადიმერ მიქელაშვილი

2019 წლის 30 ივლისი

ISSN 1987-8826