

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

მაია მეტონიძე

სითბოტევადობისა და სითბოგამტარობის ფიზიკური  
ბუნება

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი

2020 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტში  
ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი  
საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი

ხელმძღვანელი: პროფესორი აკაკი გიგინეიშვილი

რეცენზენტები:

დაცვა შედგება ----- წლის "-----" -----, ----- საათზე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის -----  
----- ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს  
კოლეგიის

სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია -----

მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში,  
ხოლო ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

**თემის აქტუალურობა:** მეოცე საუკუნის ერთ-ერთ ყველაზე დიდ ტექნოლოგიურ მიღწევად ითვლება ნახევარგამტარული ხელსაწყოების შექმნა, რომელთა გამოყენებამ მოიცვა ადამიანის ცხოვრების ყველა სფერო და მნიშვნელოვნად განსაზღვრა ამ საუკუნის სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესი. ოცდამეერთე საუკუნეში ამ პროგრესის ტემპი გარკვეულ წილად დამოკიდებული აღმოჩნდა სხვადასხვა ნივთიერებებისაგან ხელოვნურად შექმნილი 1-100 ნმ-მდე ზომის ნაწილაკების თვისებების გამოყენებაზე. სიტყვა „ნანო“ ბერძნულად ნიშნავს „ჯუჯას“. ამ ულტრადისპერსულ ნაწილაკებს ნანონაწილაკებს უწოდებენ, მათგან შექმნილ ნივთიერებებს კი ნანონივთიერებებს, ხოლო მათი შექმნის მეთოდებს, წარმოებას და გამოყენებას - ნანოტექნოლოგიებს.

ნანონაწილაკები ზომების მიხედვით მოთავსებულია მოლეკულებსა და მყარ სხეულებს შორის და თავისი ფიზიკო-ქიმიური თვისებებით განსხვავდება ორივესგან. როცა ჩვენ ვლაპარაკობთ მყარ სხეულებზე, წარმოვიდგენთ სხეულებს ზომით ათეული მიკრონიდან. თუ ისინი ერთი და იგივე სახის ნივთიერებისაა, ვთვლით, რომ მათი ფიზიკური თვისებები ერთნაირია და ემორჩილება ერთნაირ კანონზომიერებებს. ნანონაწილაკები, ისევე როგორც მყარი სხეულები, მოლეკულებისაგან განსხვავებით, ხასიათდება კოლექტიური თვისებებით. მაგალითად, ფაზური მდგომარეობა, სითბო და ელექტროგამტარებლობა, ოპტიკური და მექანიკური მახასიათებლები, მაგრამ ეს თვისებები დამოკიდებული აღმოჩნდა მათ ზომებზეც. ამან განაპირობა ნანომასალების შექმნის და გამოყენების უნიკალური ტექნოლოგიური შესაძლებლობები.

ნანოტექნოლოგიები უკვე დიდ გავლენას ახდენენ ისეთი დარგების განვითარებაზე, როგორებიცაა: მედიცინა, მიკრობიოლოგია, მასალათმცოდნეობა, სოფლის მეურნეობა, ენერგეტიკა, მიკროელექტრონიკა და სხვა.

„ნანოტექნოლოგია არის ახალი კარიბჭე, რომელსაც შევყავართ სრულიად ახალ სამყაროში“-წერს ცნობილი ამერიკელი მეცნიერი,

შეერთებული შტატების ნაციონალურ-სამეცნიერო ფონდის მიკრობიოლოგი რიტა კოლველი.

ნანოტექნოლოგიის, როგორც ახალი განვითარებადი დარგის წინაშე მდგარი პრობლემებიდან ერთ-ერთი ძირითადია ნანონაწილაკების თვისებების მათ ზომებზე დამოკიდებულების მექანიზმის დადგენა. ამ დამოკიდებულების ახსნა ტრადიციული მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის საფუძველზე პრობლემური აღმოჩნდა, მაგრამ კონდენსირებულ გარემოში ატომის გადაადგილების ახალი კონცეფციის გამოყენებით ამ დამოკიდებულების ფიზიკური ბუნების დადგენა შესაძლებელია.

**სამუშაოს მიზანი:** ნანოტექნოლოგიების სწრაფად განვითარებადი დარგის წინაშე მდგარი ფიზიკო-ქიმიური ბუნების პრობლემებიდან ერთ-ერთი ძირითადია ნანონაწილაკების ფიზიკური თვისებების მათ ზომებზე დამოკიდებულების ზოგადი ახსნა.

ამ დამოკიდებულების ახსნა მყარი სხეულების ფიზიკისათვის ტრადიციული და ფართოდ გამოყენებადი მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის საფუძველზე მთელ რიგ შემთხვევებში რთულია და მოითხოვს განახლებულ მიდგომას.

აღმოჩნდა, რომ კრისტალურ მესერში ატომების გადაადგილების მექანიზმის აღწერისას, ქიმიური ბმების ანუ ფაქტიურად ელექტრონული სტრუქტურის ლოკალურ არეში ცვლილებაზე დაფუძნებული მიდგომის გამოყენებით, შესაძლებელი ხდება ნანონაწილაკების რიგი ფიზიკური თვისებების მათ ზომებზე დამოკიდებულების არაწინააღმდეგობრივი თვისობრივი ახსნა.

აქედან გამომდინარე, სამუშაოს ძირითადი მიზანია, ბატონ ალექსი გერასიმოვის მიერ ჩამოყალიბებული და განვითარებული მიდგომების, კერძოდ, თერმული ან სხვა ათერმული, ზემოქმედების შედეგად მყარი სხეულის ლოკალურ არეებში ქიმიური ბმების დამახინჯების საფუძველზე და ჩვენ ხელთ არსებული ექსპერიმენტულ მასალაზე დაყრდნობით, გავაანალიზოთ და თვისობრივად ავხსნათ სითბური, მექანიკური,

ოპტიკური, ფაზური პროცესების დინამიკის თავისებურებანი ნანომასალებსა და ნანონაწილაკებში; ე. ი. არატრივიალური გარკვეულ წილად ახალი მიდგომების ბაზაზე თვისობრივად მაინც ავხსნათ ნანონაწილაკების მახასიათებელი ფიზიკური თვისებების დამოკიდებულება მათ ზომებზე.

**კვლევის ობიექტი და მეთოდები:** ნანოტექნოლოგიის განვითარებაში უმთავრეს როლს თამაშობს ორი პრობლემა: განსაზღვრული თვისებების მქონე ნანონაწილაკების მიღება და ამ ნაწილაკების სტაბილიზაცია, რათა არ დაიკარგოს ან მინიმუმამდე შემცირდეს მათი უნიკალური თვისებები. ნანონაწილაკებისა და ნანომასალების მიღების მეთოდები შეიძლება დაიყოს ორ ჯგუფად: პირველი – ნანონაწილაკების შექმნა ცალკეული ატომების ან მოლეკულების შეერთებით და მეორე – ნანონაწილაკების მიღება კომპაქტური მყარი სხეულის დანაწევრებით ან მათი მიღება რაიმე მატრიცაში.

ნანომასალების ფორმების, სტრუქტურის, შემადგენლობისა და მისი საზღვრების გამოკვლევის მეთოდებია:

- ოჟე-ელექტრონული სპექტროსკოპია;
- რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი;
- დიფრაქციული გამჭოლი ელექტრონული მიკროსკოპია;
- მაღალი გარჩევის მასკანირებელი ელექტრონული

მიკროსკოპია;

- ატომური ძალური მიკროსკოპია;
- მასკანირებელი ტუნელური მიკროსკოპია;

**ნაშრომის ძირითადი შედეგები და მეცნიერული სიახლე:** მყარი სხეულის მახასიათებელი პარამეტრების მნიშვნელობები მოცემული წნევისა და ველების პირობებში მუდმივია, ხოლო მათი ულტრა მცირე ნაწილაკების და ნანონაწილაკების პარამეტრების მნიშვნელობები დამოკიდებულია მათ ზომებზე. ეს ნანონაწილაკების თვისებაა, რომელსაც დამაკმაყოფილებლად ვერ ხსნის მყარი სხეულების შესახებ არსებული ფიზიკური წარმოდგენები.

აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ მიუხედავად მრავალი თეორიული გამოთვლისა, არსებული ფიზიკური წარმოდგენები მყარ სხეულებშიც კი ვერ აღწერს ატომურ დონეზე ზოგიერთ ექსპერიმენტულ ფაქტს, რომლებიც დაკავშირებულია ატომის გადაადგილებასთან. მაგალითად, პირველი გვარის ფაზურ გადასვლებს, დაბალტემპერატურულ სტიმულირებულ პროცესებს და სხვა.

ნაშრომში შემოთავაზებულია კონდენსირებულ გარემოში ატომის (მოლეკულის) ადგილმდებარეობის შეცვლის ახალი წარმოდგენები, რომლებიც ხსნის დღეისათვის დამზერილ ყველა ექსპერიმენტულ ფაქტს, როგორც მაღალ, ისე დაბალ ტემპერატურებზე. ახალი წარმოდგენების მიხედვით კონდენსირებულ გარემოში ატომის (მოლეკულის) ადგილმდებარეობის შეცვლისათვის საჭიროა მოცემული ატომის ქიმიურ ბმებში მონაწილე ელექტრონების კვანტური მდგომარეობის ისეთი ცვლილება, რომელიც შეამცირებს ქიმიური ბმის ენერგიას, ე. ი. პოტენციური ენერგიის ბარიერის სიმაღლეს იმდენად, რომ მოცემულ ტემპერატურაზე შესაძლებელი გახდეს ატომის (მოლეკულის) ადგილმდებარეობის შეცვლა. ამ ახალ წარმოდგენებზე აგებულ თეორიას ჩვენ პირობითად ვუწოდეთ მოლეკულურ-პოტენციური თეორია (მპთ), რომლის მიხედვით კონდენსირებულ გარემოში ატომის (მოლეკულის) ადგილმდებარეობის შეცვლისათვის უნდა შემცირდეს მისი ბმის პოტენციური ენერგია, განსხვავებით მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიისა (მკთ), რომელიც საჭიროებს მოცემულ ატომთან კინეტიკური ენერგიის გაზრდას.

**შედეგების გამოყენების სფერო:** ნანოტექნოლოგიები მოიცავს ადამიანის მოღვაწეობის ყველა სფეროს უფრო ღრმად და ფართოდ, ვიდრე ნახევარგამტარული ხელსაწყოები, რომლებიც მეცნიერულ-ტექნიკურ პროგრესზე ახდენდა გავლენას მხოლოდ ელექტრონული და გამოთვლითი ტექნიკის მეშვეობით. ნანოტექნოლოგიები უშუალოდ იღებენ მონაწილეობას იმ პროცესების გაუმჯობესებაში და ახლის შექმნაში, რომლებიც დამახასიათებელია ისეთი დარგებისათვის, როგორცაა მედიცინა,

მიკრობიოლოგია, მასალათმცოდნეობა, სოფლის მეურნეობა, რობოტექნიკა, გენეტიკა, ენერგეტიკა, მიკროელექტრონიკა და სხვა.

**ცნობები დისერტაციის მოცულობისა და სტრუქტურის შესახებ:**

დისერტაცია შედგება შესავლის, სამი თავის, ოცდაორი ქვეთავის, რვა ცხრილის, ორმოცდაერთი ნახაზის, დასკვნისა და გამოყენებული ლიტერატურის ჩამონათვალისაგან, რომელიც მოიცავს სამოცდაშვიდ ერთეულ, როგორც ქართვლი, ასევე უცხოელი ავტორების ნაშრომებს. დისერტაცია წარმოდგენილია 127 გვერდად.

**დისერტაციის ძირითადი შედეგები თავების მიხედვით და ზოგადი დასკვნები:**

**შესავალ ნაწილში** საუბარია მეოცე-ოცდამეერთე საუკუნეების სამეცნიერო-ტექნიკური პროგრესის შესახებ, რომლის ტემპი გარკვეულ წილად დაკავშირებულია სხვადასხვა ნივთიერებისაგან ხელოვნურად შექმნილ უმცირესი ზომის ნაწილაკებთან-ნანონაწილაკებთან; ასევე მოკლედ მოცემულია ნანონაწილაკებისა და ნანონივთიერებების განმარტებები, ფიზიკო-ქიმიური თვისებები, მათი შექმნის მეთოდების, წარმოებისა და გამოყენების(ნანოტექნოლოგიების) ზოგადი განხილვა.

**თავი 1-ში** დეტალურადაა გადმოცემული ნანონაწილაკების დახასიათება, მათი კავშირი ნანომასალების თვისებებთან, ნანონაწილაკების აღნაგობის რამდენიმე მოდელი, ამ ნაწილაკების დეფექტების ტიპები: ფორები, ვაკანსიების ან მინარევული ატომების დაჯგუფებები და სხვა. ამ დეფექტების ტიპი და რაოდენობა დამოკიდებულია ნანონაწილაკების მიღების ტექნოლოგიურ პროცესებზე, ნანონაწილაკების სტრუქტურაზე და მის დამახინჯებაზე. ამ თავში აღნიშნულია, რომ მოცემული ქიმიური შემადგენლობის მასიური მყარი სხეულები აღიწერება ფუნდამენტური მახასიათებლებით(დნობის ტემპერატურა, იონიზაციის ქიმიური ბმის ენერგია, ფაზური მდგომარეობა, აკრძალული ზოლის სიგანე, მესრის პარამეტრი), რომლებიც ნორმალური წნევის და ველების პირობებში

წარმოადგენენ მუდმივ სიდიდეებს, ხოლო იგივე ქიმიური შემადგენლობის ნანონაწილაკებში კი ასე არ არის.

ნანონაწილაკის ყველაზე მნიშვნელოვანი თვისება არის ის, რომ მისი შემადგენელი ქიმიური ნივთიერების ფუნდამენტური მახასიათებლები და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები: დიფუზიის კოეფიციენტი, მიკროსისალე, სითბოტევადობა, ქიმიური და კატალიტური აქტივობა დამოკიდებულია მათ ზომაზე.

გამახვილებულია ყურადღება, თუ რა მნიშვნელობა ენიჭება ნანომასალების თვისებების ჩამოყალიბებაში მასში მყოფი ნაწილაკების საზღვრებს გარემო ნივთიერებასთან, ასევე საუბარია საზღვრების გამოკვლევის პრეცეზიულ მეთოდებზე, მოცემული ქიმიური შემადგენლობის მასიური მყარი სხეულების ფუნდამენტურ მახასიათებლებზე. ნანონაწილაკის ირგვლივ არსებული გარემოს ბუნების მიხედვით ნანონაწილაკებს შეიძლება ჰქონდეთ სხვადასხვა ფორმა. კერძოდ, ვაკუუმში ან იზოტროპულ გარემოში ნაწილაკებს, როგორც წესი აქვთ სფერული ფორმა, სითხის და აირის გამყოფ ზედაპირზე თხელი ფირის, მყარ სხეულზე სფეროიდის ან პოლიედრის ფორმა, ხოლო მყარ გარემოში მათ შეიძლება ჰქონდეთ სხვადასხვა სახის მორფოლოგია. გარემოზე და ნანონაწილაკების შექმნის ტექნოლოგიაზე არის დამოკიდებული ნანონაწილაკების შინაგანი აღნაგობა-სტრუქტურა. არსებობს ნანონაწილაკების აღნაგობის რამდენიმე მოდელი: 1. სფეროიდული ნაწილაკი, შიდა ნაწილაკის კვაზიკრისტალური აღნაგობით; 2. სფეროიდული აგებულების, რომელშიც ატომები ფენებად ეფარებიან ერთმანეთს; 3. მეტალოპოლიედრები; 4. კლასტერული ნაწილაკი, შეერთებულია ლიგანდებით; 5. ნანომასალებში არის განსხვავებული კრისტალური აღნაგობის ან განსხვავებული ქიმიური შემადგენლობის მქონე ნანოზომების ჩანართები; 6. ეგრეთწოდებული ნანონაწილაკები მატრიცაში.

**თავი 2-ში** მოცემულია ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურა, ქიმიური ბმების ბუნება მოლეკულებსა და მასიურ მყარ სხეულებში. ეს საკითხი განხილულია წყალბადის ორატომიანი მოლეკულის მაგალითზე;



შემოღებულია დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი დონეების განმარტებები; განხილულია მყარი სხეულის ელექტრონული სტრუქტურა, რომლის დასადგენად გამოყენებულია მიდგომა ატომებს შორის ქიმიური ბმის წარმოქმნის შესახებ; ასევე განხილულია ატომების დაახლოებისას ჰიბრიდიზებული ორბიტალების წარმოქმნა, მათი დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ ორბიტალებად გახლეჩა და მათგან სათანადო დამაკავშირებელი და ანტიდამაკავშირებელი ზონების წარმოქმნა, მყარი სხეულის ათერმიულად დარბილება; შემოღებულია აკვაზების ცნება, განიხილება მათი წარმოქმნის სხვადასხვა საშუალება, აკვაზების მიერ ქიმიური ბმების ენერჯის შემცირება, რომელიც მტკიცდება ფოტომექანიკური, ელექტრომექანიკური, მაგნიტურ-მექანიკური და მინარევებით ლეგირების მექანიკური ეფექტებით; განხილულია კლასტერებისა და ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურა, რომელიც გვაცნობს წარმოდგენებს კლასტერების ელექტრონული აგებულების შესახებ; ახსნილია, თუ რატომ არ ემთხვევა კლასტერების ელექტრონული სტრუქტურისა და გეომეტრიული აგებულების აღსაწერად შექმნილი თეორიული კვანტურ-მექანიკური მეთოდებით გამოთვლილი პარამეტრები ექსპერიმენტულ შედეგებს; განხილულია მასალის ანალიზი, შედეგად მიღებულია დასკვნა: ჯერჯერობით არ არსებობს სრულყოფილი თეორია, რომელიც დამაკმაყოფილებლად აღწერს ექსპერიმენტულ შედეგებს. ნახევარგამტარებისაგან განსხვავებით, რომლებშიც ქიმიური ბმის შესუსტება გამტარობაში მონაწილე ელექტრონებისა და ხვრელების საშუალებით ხდება, ლითონებში, ზონების შეუვსებლობის გამო, გამტარობაში მონაწილე ელექტრონები დაბალ ტემპერატურაზე იმავე ზონაში რჩება და ლითონის ქიმიური ბმის ცვლილებზე თითქმის არ რეაგირებს. ტემპერატურის მომატებით ხდება მათი გადასვლა იმავე დამაკავშირებელი ზონის უფრო მაღლა მდებარე დონეებზე, რაც არ მოქმედებს გამტარობის ცვლილებაზე, მაგრამ იწვევს ქიმიური ბმის შემცირებას. ამ შემთხვევაში ელექტრონების გადასვლა უნდა მოხდეს ფერმის დონეს ქვემოთ არსებული დონეებიდან.

ენერგეტიკული მანძილი ფერმის დონიდან ანტიდამა-კავშირებელი ზონის ქვედა კიდემდე არის ის მანძილი, რომელიც საჭიროა გადალახოს ელექტრონმა, რომ მოხვდეს ანტიდამაკავშირებელ ზონაში. ამ ენერგეტიკულ მანძილს შეიძლება ვუწოდოთ ფსევდოაკრძალული ზონა. ატომის ბმის სიძლიერე მეზობელ ატომებთან კონდენსირებულ გარემოში დამოკიდებულია მის დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებზე მყოფი ელექტრონების რაოდენობაზე. აკვაზების წარმოქმნა ამ სხვაობას ამცირებს, ე. ი. ასუსტებს იმ ატომთა ქიმიურ ბმებს, რომლებთანაც აღმოჩნდება თავისი სითბური მოძრაობის დროს, რითაც უადვილებს მათ გადაადგილებას, ამიტომ მყარი სხეული რბილდება.

ამ თავში ასევე მოცემულია შესასრულებელი სამუშაოს მიზანი, კერძოდ, თერმული ან სხვა ათერმული ზემოქმედების შედეგად სხეულის ლოკალურ არეებში ქიმიური ბმების დამახინჯების საფუძველზე და არსებული ექსპერიმენტულ მასალაზე დაყრდნობით გაანალიზება და თვისობრივად ახსნა სითბური, მექანიკური, ოპტიკური, ფაზური პროცესების დინამიკის თავისებურებანი ნანომასალებსა და ნანონაწილაკებში.

თავი 3-ის მიხედვით მყარი სხეულის მახასიათებელი პარამეტრების მნიშვნელობები მოცემული წნევისა და ველების პირობებში მუდმივია, ხოლო მათი ულტრა მცირე ნაწილაკების და ნანონაწილაკების პარამეტრების მნიშვნელობები დამოკიდებულია მათ ზომებზე. ეს ნანონაწილაკების თვისებაა, რომელსაც დამაკმაყოფილებლად ვერ ხსნის მყარი სხეულების შესახებ არსებული ფიზიკური წარმოდგენები. აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ მიუხედავად მრავალი თეორიული გამოთვლისა, არსებული ფიზიკური წარმოდგენები მყარ სხეულებშიც კი ვერ აღწერს ატომურ დონეზე ზოგიერთ ექსპერიმენტულ ფაქტს, რომლებიც დაკავშირებულია ატომის გადაადგილებასთან. მაგალითად, პირველი გვარის ფაზურ გადასვლებს, დაბალტემპერატურულ სტიმულირებულ პროცესებს და სხვა.

ამ თავში შემოთავაზებულია კონდენსირებულ გარემოში ატომის (მოლეკულის) ადგილმდებარეობის შეცვლის ახალი წარმოდგენები, რომლებიც ხსნის დღეისათვის დამზერილ ყველა ექსპერიმენტულ ფაქტს, როგორც მაღალ, ისე დაბალ ტემპერატურებზე; ასევე დასაბუთებულია, რომ სხეულის გასადნობად საჭიროა თავისუფალი მატარებლების (აკვაზების) განსაზღვრული (კრიტიკული) კონცენტრაცია და თუ რაიმე სხვა გზით შევძლებთ ამ კონცენტრაციის მიღწევას, დნობა შეიძლება დაიწყოს დნობის ტემპერატურასთან შედარებით უფრო დაბალ ტემპერატურაზე;

მესამე თავში მიმოხილულია მიგრაციული ნახტომის მოდელი, რომელიც გულისხმობს შემდეგ ელემენტარულ აქტებს: დანიშნული ატომის გამოსვლას კრისტალური მესრის კვანძიდან, რაც რომელიმე მეზობელ ატომთან ჰანტელის (ჰანტელურს უწოდებენ ისეთ კვანძთაშორისო მდგომარეობას, როცა ორი ატომი იმყოფება გარკვეულ მანძილებზე თავისუფალ კვანძთან, მას ყველაზე ნაკლები პოტენციური ენერგია შეესაბამება, ვიდრე სხვა კვანძთაშორისო მდგომარეობებს) შექმნის ტოლფასია და ერთ-ერთი მეზობელი ატომის გადასვლა განთავისუფლებულ კვანძში. ეს ორი თანმიმდევრული აქტი ფრენკელის ტიპის დეფექტის შექმნის ეკვივალენტურია. ჰანტელის დაშლის შედეგად „დანიშნული“ ატომის მოხვედრა ახალ კვანძში, ხოლო მეორე ატომის მიერ ახალი ჰანტელის შექმნა; წარმოდგენილია ნანონაწილაკების მახასიათებელი თვისებების მათ ზომებზე დამოკიდებულების ზოგადი ახსნა განახლებული მიდგომებით; ამ თეორიის მიხედვით ახსნილია ისეთი ექსპერიმენტული ფაქტები, როგორებიცაა: ტემპერატურის მომატების გარეშე, სინათლის მოქმედებით, მყარი სხეულის გაფართოება, პირველი გვარის ფაზური გადასვლების მიკროსკოპული მექანიზმი, ნივთიერებების მყარ მდგომარეობაში სხვადასხვა ატომის დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობების ერთმანეთისაგან ძალზე დიდი (რამდენიმე რიგით) განსხვავება, ხოლო თხევად მდგომარეობაში ყველანაირი ატომის დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობების ერთმანეთისაგან მცირე განსხვავება (ცხრილი 1), მყარი

სხეულის დარბილება ტემპერატურის მომატების გარეშე სინათლის, ელექტრული დენის, მაგნიტური ან ელექტრული ველის მოქმედების დროს;

ცხრილი 1 დნობის ტემპერატურაზე ელემენტთა თვითდიფუზიის კოეფიციენტები  $D$  (სმ<sup>2</sup>/წმ) მყარ და თხევად მდგომარეობებში

N	ელემენტი	დნობის ტემპერატურა T, K	დიფუზიის კოეფიციენტი მყ.მდგ.-ში	დიფუზიის კოეფიციენტი თხ.მდგ.-ში
1	Li	454	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
2	Na	371	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
3	Cu	1356	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
4	Ag	1234	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
5	Au	1336	$5,4 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
6	Mg	923	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$
7	Al	933	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$
8	Cd	594	$6 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
9	Tl	577	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
10	Sn	505	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
11	In	430	$9,5 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
12	Pb	600	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$
13	Si	1683	$5,6 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$
14	Ge	1210	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
15	Sb	904	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
16	Te	723	$6 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$
17	Fe	1803	$2 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
18	Co	1765	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-5}$

ატომთა გადაადგილების პოტენციური მექანიზმი მყარ სხეულებში.

კომპაქტურ მყარ სხეულში ნანონაწილაკის ზომის ტოლ არეში აკვაზების ერთიდაიგივე რეალური კონცენტრაციის დროს ეფექტური კონცენტრაციის ზრდა ნანონაწილაკის ზომების შემცირებასთან ერთად; ნანონაწილაკებში ენერგეტიკული დონეების განლაგება ზედაპირთან და

სიღრმეში; მესრის პარამეტრის ცვლილება სინათლის ზეგავლენით მყარ სხეულში; ნანონაწილაკებში მესრის პარამეტრის ცვლილების ფიზიკური ბუნება და ნანონაწილაკებში დეზაის ტემპერატურის ცვლილება; მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილება შეიძლება მიახლოებით გამოისახოს დეზაის ფარდობითი ტემპერატურის ცვლილებით

$$\Delta\alpha/a_0 \sim 2\Delta\theta/\theta_0, \quad \Delta\alpha = \alpha - \alpha_0 \quad \text{და} \quad \Delta\theta = \theta - \theta_0$$

სადაც  $a_0$  და  $\theta_0$  არის შესაბამისად, მესრის პარამეტრის და დეზაის ტემპერატურის საწყისი მნიშვნელობები, ხოლო  $\alpha$  და  $\theta$  მნიშვნელობები რაიმე ზემოქმედებისას (ტემპერატურა, სინათლე, წნევა და სხვა). ჩატარებული იყო მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილების თეორიული გამოთვლები ჰარმონიულ მიახლოებაში, აკვაზების მოცემული კონცენტრაციისათვის. მესრის პარამეტრის ფარდობითი ცვლილებისათვის მიღებული იყო გამოსახულება

$$\Delta d/d \sim \sqrt{n_{33}/N_a} \sqrt{m^*/M_a}$$

სადაც  $d$  არის მესრის პარამეტრის მნიშვნელობა სიბნელეში  $\Delta d$  მესრის პარამეტრის ცვლილება განათების შედეგად,  $n_{33}$  სინათლის ზემოქმედებით წარმოქმნილი აკვაზების კონცენტრაცია,  $m^*$  ელექტრონის და ხვრელის გასაშუალოებული ეფექტური მასა,  $M_a$  - Si-ს ატომის მასა. თეორიული გამოთვლის შედეგები დამაკმაყოფილებლად დაემთხვა ექსპერიმენტულს. მოყვანილი ფორმულიდან ჩანს, რომ ერთადერთი ცვლადი არის  $n_{33}$ , ხოლო დანარჩენი წევრები მუდმივი სიდიდეებია და სხეულის გაფართოება დამოკიდებულია მხოლოდ აკვაზების კონცენტრაციაზე მიუხედავად იმისა, თუ რა გზით არის ისინი წარმოქმნილი. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ანჰარმონიული მიახლოების გამოყენების გარეშე შეიძლება აიხსნას სხეულის გაფართოება სხვადასხვა ზემოქმედების შედეგად. სინათლით ზემოქმედების შემთხვევაში წარმოქმნილი აკვაზები ასუსტებენ ქიმიურ ბმებს, რის გამოც მანძილი ატომებს შორის იზრდება. თერმიული ზემოქმედების დროს იგივე ხდება ტემპერატურით წარმოქმნილი აკვაზებით.

ასევე განხილულია მყარ სხეულში დნობის ფიზიკური მექანიზმი; ნივთიერების აგრეგატული ან ფაზური მდგომარეობის ცვლილებას, რომელიც სითბოს გადაცემის ან წართმევის შედეგად ხდება I გვარის ფაზური გადასვლები ეწოდება (დნობა, გამყარება, დუღილი, კონდენსაცია, სუბლიმაცია, იონების ემისია).

აღნიშნული მოვლენები კარგად არის შესწავლილი, მაგრამ არ არსებობს მათი მექანიზმი ატომურ დონეზე. ცნობილი ამერიკელი ფიზიკოსი დ. გუდსტაინი წერს: „დნობა და დუღილი - ერთი შეხედვით ადვილად გასაგები მოვლენები, ჩიხში აქცევენ მეცნიერებს, რადგან დღემდე არ არსებობს მათი დამაკმაყოფილებელი ახსნა მიკროსკოპულ დონეზე“.

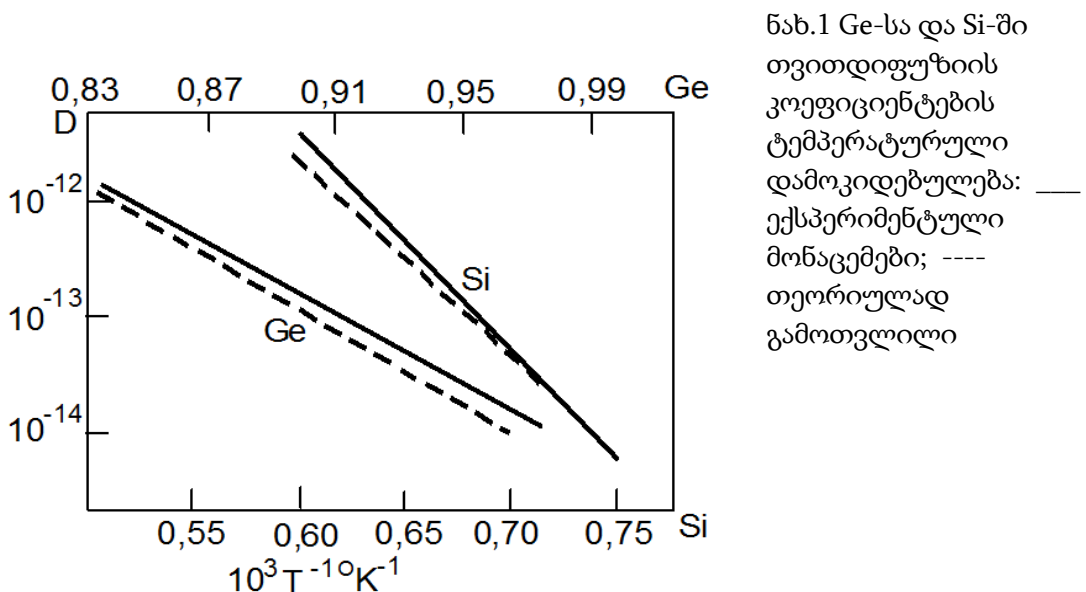
განიხილება ნანონაწილაკების ფაზური მდგომარეობა, დნობის მექანიზმი ნანონაწილაკში; ქიმიური ბმების შესუსტებით აკვაზების ეფექტური კონცენტრაციის გავლენა ნანონაწილაკების ზომებზე; ასევე მოცემულია მყარი სხეულის მიკროსისალის დახასიათება, მისი ფიზიკური არსი, ფოტომექანიკური ეფექტის ფიზიკური ბუნება; მიკროსისალის ფიზიკური არსი შემდეგში მდგომარეობს: ეს არის საშუალო კონტაქტური წნევა ანაბეჭდის ზედაპირზე, ან დეფორმაციის საშუალო კუთრი მუშაობა იდენტორის მიერ გამოდევნილი მოცულობის ერთეულზე. აღსანიშნავია, რომ მოცემული ნივთიერებისათვის მიკროსისალე არ წარმოადგენს ფიზიკურ კონსტანტას, რადგან მისი მნიშვნელობა დამოკიდებულია გაზომვის მეთოდზე. ზოგადად, იგი წარმოადგენს ინტეგრალურ მახასიათებელ სიდიდეს, რომელიც განისაზღვრება საკვლევი ნივთიერების ისეთი მექანიკური მახასიათებლებით, როგორცაა პლასტიკურობა, დრეკადობა, სიმტკიცე და ა.შ. მიკროსისალეს მაქსიმალური მნიშვნელობა გააჩნია ინდენტორების (ჩანერგვის) საწყის ეტაპზე (ე. ი. ჩანერგვის მცირე სიღრმეების შემთხვევაში). ჩანერგვის სიღრმის ზრდასთან ერთად (ანუ ანაბეჭდის ზომების ზრდასთან ერთად) სისალე თანდათანობით მცირდება. აღსანიშნავია, რომ აკვაზების არსებობის და მათ მიერ ქიმიური ბმის შესუსტების პირდაპირ ექსპერიმენტულ დასაბუთებას იძლევა მყარი

სხეულის სისალეზე სინათლის გავლენით გამოწვეული ცვლილებების შესწავლა.

აღწერილია სინათლის გავლენა მეტალების მიკროსისალის მნიშვნელობაზე, ნანომასალების სისალის დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე. ამავე თავში განხილულია ნანონაწილაკებში დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის და დეკრისტალიზაციის სიჩქარის დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე; ასევე განიხილება ფრენკელის ტრადიციული ფორმულა თერმული დიფუზიის კოეფიციენტისათვის:

$$D = A\alpha^2 n_{Sem}^{\beta-1} \frac{(N_V N_A)^{5/2}}{N_A^5} e^{-\frac{\beta E_g}{2kT}} = D_0 e^{-\frac{\beta E_g}{2kT}}$$

სადაც აქტივაციის ენერგიას წარმოადგენს  $U = \beta E_g$ , ჩანს, რომ დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე და ტემპერატურული დამოკიდებულება ძირითადად განისაზღვრება ტემპერატურაზე აკვაზების წარმოქმნის ექსპონენციური დამოკიდებულებით. აქვე მოცემულია Ge-სა და Si-ში თვითდიფუზიის კოეფიციენტების ტემპერატურული დამოკიდებულება ექსპერიმენტული მონაცემებისა და თეორიული გამოთვლების მიხედვით (ნახ. 1);



ამავე თავში, ასევე, მოცემულია ფოტოსტიმულირებული დიფუზიის მექანიზმი მყარ სხეულებში, დიფუზიისა და რეკრისტალიზაციის ფიზიკური ბუნება ნანომასალებში. ნანომასალებში დიფუზიის შესწავლამ აჩვენა, რომ დიფუზიის კოეფიციენტის მნიშვნელობა მათში გაცილებით მეტია, ვიდრე კომპაქტურ მყარ სხეულებში და წვრილ მარცვლოვან მასალებში (მასალა, რომელიც შედგება ნანონაწილაკებზე უფრო დიდი, მაგრამ მაინც მცირე ზომის მარცვლებისაგან).

ნანომასალებში რეკრისტალიზაციის პროცესი, ე.ი. ნანონაწილაკების ზომების მომატება ტემპერატურის მომატებასთან ერთად მიმდინარეობს ბევრად უფრო სწრაფად, ვიდრე მარცვლოვან მასალებში. სიჩქარეთა სხვაობა მით მეტია, რაც მეტად განსხვავდება ნანონაწილაკებისა და მარცვლების ზომები ერთმანეთისაგან. ნანომასალის რეკრისტალიზაციის სიჩქარე დროის მიხედვით თანდათან მცირდება ნანონაწილაკების რეკრისტალიზაციისას მათი ზომების ზრდის შედეგად და ხდება ისეთი, როგორც მარცვლოვან მასალებში, რაც გამოწვეულია აკვაზების ეფექტურობის შემცირებით, ანუ ეფექტური კონცენტრაციის ჯერ შემცირებით და მერე გაქრობით. ნანომასალის ფოროვანობის გაზრდით იზრდება რეკრისტალიზაციის სიჩქარე.

აგრეთვე, აღნიშნულია ნანომასალებში სითბური მოვლენების (სითბო-ტევადობა და სითბოგამტარებლობა) დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე; სითბოტევადობის ფიზიკური ბუნება მყარ სხეულებში; მოყვანილია წარმოდგენები სითბოტევადობისა და სითბოგამტარებლობის ბუნებაზე მყარ სხეულებში ქიმიური ბმების თვისებების გათვალისწინებით, რომელიც საშუალებას იძლევა შეიქმნას ხსენებული მოვლენების განახლებული თეორია, რომელიც გამოსადეგია ნანომასალებში მოვლენების ფიზიკური ბუნების თვისობრივად გაგებისათვის;

ასევე, ნაჩვენებია მარტივი მყარი სხეულის სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულების შესახებ, საიდანაც ჩანს, რომ მათი უმრავლესობისათვის დიულონგის და პტის კანონი არ სრულდება, ხოლო



აინშტაინისა და დეზაის თეორიები რიგ შემთხვევებში რაოდენობრივად ვერ აღწერენ ამ დამოკიდებულებას, ითვლება, რომ ეს იმის გამო ხდება, ორივე თეორია ეყრდნობა ჰარმონიულ მიახლოებას, რასაც რეალურ კრისტალებში ადგილი არ აქვს, რადგან ატომები ერთმანეთთან დაკავშირებულია ქიმიური ბმებით და მათი განხილვა, როგორც დამოუკიდებელი ოსცილატორებისა, სწორი არ არის; ანჰარმონიულობის განხილვამაც მნიშვნელოვანი შედეგი ვერ მოიტანა, მიუხედავად უამრავი თეორიული გამოთვლისა.

ამ თავში აღნიშნულია, რომ მყარი სხეულის სითბოტევადობის ფიზიკური ბუნების დასადგენად აუცილებელია მასზე კონკრეტული ზემოქმედების (ტემპერატურა, წნევა, სინათლე) გათვალისწინება.

სითბო, რომელიც მყარ სხეულს გადაეცემა, მთლიანად რომ იხარჯებოდეს მისი კინეტიკური ენერჯის გაზრდაზე, მაშინ ყველა მყარ სხეულს ექნებოდა სითბოტევადობის ერთნაირი მნიშვნელობა და იგი ტემპერატურის მომატებით არ შეიცვლებოდა. რეალურად ასე არ არის: მყარ სხეულზე გადაცემული სითბოს ნაწილი გადადის პოტენციურ ენერჯიაში. ამის დასტურია ის ფაქტი, რომ მყარი სხეულის სითბოტევადობა იმ ტემპერატურაზე, რა ტემპერატურაზეც ხდება ატომური სტრუქტურის ცვლილება, ყოველთვის აღემატება სითბოტევადობას, რომელ ტემპერატურაზეც ცვლილებას აქვს ადგილი.

მესამე თავში განხილულია მარტივი მყარი სხეულების სითბო-ტევადობების მნიშვნელობების პერიოდულობის კორელაცია მათი შემადგენელი ატომების თვისებების ცვლილებათან დაკავშირებით; მოცემულია ჰიპოთეტური მოლეკულების შექმნის სქემატური გამოსახულება და ელექტრონების განაწილება მათ დამაკავშირებელ და ანტიდამაკავშირებელ დონეებზე. დასაბუთებულია, რომ ნანომასალების სითბოტევადობა იზრდება მისი შემადგენელი ნაწილაკების ზომების შემცირებასთან ერთად (ცხრილი2).

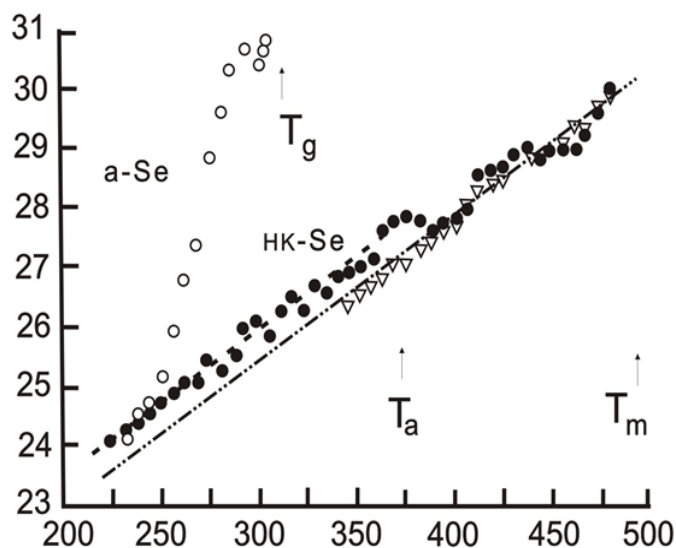
ცხრილი 2

ნანომასალებსა და მსხვილმარცვლოვანი მასალების სითბოტევადობების მნიშვნელობების შედარება

ნივთიერება	ნანონაწილაკის ზომა L, ნმ	სითბოტევადობა, $C_p$ (ჯ/მოლი)	მსხვილ-მარცვლოვანი >100 ნმ
Pd	6	37	25
Cu	8	26	24
Se	10	24,5	24,1
Ru	15	28	23

ნახ.2-ზე მოყვანილია და ახსნილია ნანონაწილაკებისაგან და მარცვლებისაგან შედგენილი მასალების სითბოტევადობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, კერძოდ, რაც ნაკლებია ვალენტური ელექტრონების ბმის სიხისტე მათ იონურ გულართან, მით მეტია სითბოტევადობის მნიშვნელობა და რომ მყარ სხეულში ქიმიური ბმის სიხისტე მცირდება ანტიდამაკავშირებელი ელექტრონების გაჩენით.

$C_p$



ნახ.2 სითბოტევადობის ტემპერატურული დამოკიდებულება  
 ○ - ნანონაწილაკებისაგან შედგენილ მასალაში  
 ● - მსხვილ მარცვლოვან მასალაში

ნანომასალისა და მარცვლოვანი მასალის სითბოტევადობის ერთნაირი მნიშვნელობები 400K-ის ზემოთ იხსნება იმით, რომ ამ ტემპერატურის მიღწევასას ნანონაწილაკების ზომები რეკრისტალიზაციის გამო ისე იზრდება და ეფექტური კონცენტრაცია იმდენად მცირდება, რომ იგი უკვე გავლენას ვეღარ ახდენს ქიმიურ ბმაზე.

ამ თავში აღნიშნულია, რომ ატომების როლი მნიშვნელოვანია სითბო-გამტარობის პროცესში, რადგან სითბოგამტარობა მყარ სხეულში ხორციელდება ერთი ატომიდან მეორეზე ენერჯის გადაცემის საშუალებით, რომლებიც ერთმანეთთან დაკავშირებული არიან ქიმიური ბმებით.

ასევე, განხილულია სითბოგამტარობა ნანომასალებში და აღნიშნულია, რომ ნანომასალებში სითბოტევადობის შესახებ მონაცემების განსხვავება დამოკიდებულია იმაზე, თუ რა ტექნოლოგიით არის დამზადებული ნანომასალა, რა ზომისაა მისი ნანონაწილაკები და მთელი ნანომასალის რა ნაწილს იკავებენ ისინი. განხილულია ნანომასალებში სითბოტევადობის დამოკიდებულება მათ ზომებზე, სითბოგამტარობის ფიზიკური ბუნება მყარ სხეულებში, დადგენილია სითბოგამტარობის და ტემპერატურა-გამტარობის შემცირება აკვაზების წარმოქმნით.

## დასკვნა

1. კრისტალურ მესერში ატომების გადაადგილების მექანიზმის აღწერისას ქიმიური ბმების ანუ ფაქტიურად ელექტრონული სტრუქტურის ლოკალურ არეში ცვლილებაზე დაფუძნებული სადისერტაციო ნაშრომში გაანალიზებული ახალი მიდგომის გამოყენებით შესაძლებელია ნანონაწილაკების და ნანომასალების ფიზიკური თვისებების მათ ზომებზე დამოკიდებულების არაწინააღმდეგობრივი თვისობრივი ახსნა.
2. ზონური სტრუქტურა აღწერს ნივთიერების ქიმიურ და ფიზიკურ თვისებებს. ანტიდამაკავშირებელი (გამტარობის) ზონაში გადასული ელექტრონი და დამაკავშირებელ (ვალენტურ) ზონაში გაჩენილი ხვრელი, წარმოადგენენ ანტიდამაკავშირებელ კვაზინაწილაკებს, ისინი ასუსტებენ იმ ატომების ქიმიურ ბმებს, რომლებთანაც აღმოჩნდებიან მესერში

- სითბური გადაადგილებისას. ნანონაწილაკების ზონური სტრუქტურის სპეციფიკა აღწერს მათი მახასიათებელი თვისებების დამოკიდებულებას ზომებზე; რაც უფრო მცირეა ნანონაწილაკი, მით უფრო ძლიერია ზომითი ფაქტორის გავლენა როგორც ზონურ სტრუქტურაზე, ისე აკვაზების წარმოქმნასა და კონცენტრაციაზე და შესაბამისად, ფიზიკურ თვისებებზე.
3. კონდენსირებულ გარემოში თერმული ან სხვა ზემოქმედების შედეგად აკვაზების გაჩენა ასუსტებს რა ქიმიურ ბმებს, ამცირებს ატომების გადაადგილების პროცესის პოტენციურ ჯგებირს და ამით აადვილებს მესრის რეგულარული ატომების გადაადგილებას (მიგრაციას). ცალკეული მიგრაციული აქტის ალბათობა, გამოთვლების თანახმად, ფრიად მნიშვნელოვნად არის დამოკიდებული აკვაზების წონასწორულ კონცენტრაციაზე. ანალოგიურად იხსნება ატომების მიგრაციასთან დაკავშირებული სხვა ფიზიკური თვისებების დამოკიდებულება აკვაზების კონცენტრაციაზე.
4. ნანონაწილაკების ზონურ სტრუქტურაზე წარმოდგენების თანახმად, აკრძალული ზონა დიელექტრიკებსა და ნახევარგამტარებში და ფსევდოაკრძალული ლითონებში, უფრო ვიწროა, ვიდრე კომპაქტურ მასალაში. ეს ნიშნავს, რომ აკვაზების წონასწორული კონცენტრაცია ნანონაწილაკებში უფრო მაღალია. ასევე აკვაზი ნანონაწილაკში მოძრაობისას მისი საზღვრიდან „აირეკლება“ და რჩება მასში განსხვავებით კომპაქტური სხეულის ისეთივე მოცულობის არისაგან. ამგვარად, ნანონაწილაკების ზომების შემცირებისას იზრდება აკვაზების ეფექტური კონცენტრაცია, რაც ზრდის მათ ეფექტურ შემასუსტებელ მოქმედებას ქიმიურ ბმებზე და სათანადოდ აძლიერებს გავლენას მასალის ფიზიკურ თვისებებზე.
5. კრისტალური მესრის პარამეტრების ზრდა (სხეულის გაფართოვება) განპირობებულია არა მარტო ნორმალური რხევების ამპლიტუდის ზრდით თერმული ზემოქმედებისას, არამედ აკვაზების კონცენტრაციის ზრდითაც, განურჩევლად კვაზინაწილაკების გენერაციის ხარისხისა.

ნანონაწილაკების ზომების კლებისას მესრის პარამეტრის ზრდა განისაზღვრება აკვაზების კონცენტრაციის ექსპონენციალური მატებით აკრძალული ენერგეტიკული ღრეჩოს შემცირებისას. ეს კი ამცირებს ქიმიური ბმების ენერგიას და სიგრძეს. შედეგად მატულობს ნანონაწილაკების მესრის პარამეტრი და მცირდება მასალის დებაის ტემპერატურა.

6. ნანონაწილაკებსა და ნანომასალებში თერმული, დასხივების, ინჟექციის, მექანიკური დაწნევის და სხვა ზემოქმედების შედეგად აკვაზების წარმოქმნა და მაღალი წონასწორული და ეფექტური კონცენტრაცია მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ატომების ქიმიური ბმის ენერგიაზე, სიხისტესა და სიგრძეზე. ამ პარამეტრების გათვალისწინება საშუალებას გვაძლევს აღვწეროთ შემდეგი ფიზიკური თვისებების დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე, მოვიყვანოთ მათი განხორციელების ატომური მექანიზმები, პროცესების პოტენციური ჯებირების ცვლილება, ავსახოთ ანალიზური ფორმულების საშუალებით

- მესრის პარამეტრის და დებაის ტემპერატურის, ასევე სითბოტევადობის, სითბოგადაცემის, ფაზური მდგომარეობის და დნობის ტემპერატურის დამოკიდებულება ნანონაწილაკების ზომებზე;

- ატომების მესერში გადაადგილების გაადვილების, დიფუზიის კოეფიციენტის და რეკრისტალიზაციის სიჩქარის, სისალის, დენადობის, სიხისტის, ფოტომექანიკური ეფექტის, პლასტიურობისა და ძვრის მოდულების დამოკიდებულება ნანონაწილაკის ზომებზე.

### **სადისერტაციო თემაზე გამოქვეყნებული ნაშრომები:**

1. Gerasimov A, Vepkhvadze M, Gorgadze K, Buachidze D, Chiradze G et al. (2017) On Physical Nature of the Long-Range Effect during the Crystal Growth through Boundary Layers. J Mater Sci Nanotechnol 5(2): 204
2. Gerasimov A, Vepkhvadze M, Gorgadze K, Buachidze D, Chiradze G, et al. (2018) A New Mechanism of the Nanoindentation Process. J Mater Sci Nanotechnol 6(1): 105

3. A. Gerasimov, D. Buachidze, K. Gorgadze, M. Metonidze, M. Vepkhvadze, G. Chiradze; Physical Mechanism of Heat Capacity of Nanomaterials; 5<sup>th</sup> International Conference “Nanotechnologies”; November 19-22, 2018, Tbilisi, Georgia.
4. A. Gerasimov, D. Buachidze, K.M. Gorgadze, G. Kvesitadze, M. Metonidze, T. Sadunishvili, M. Vepkhvadze, Role of chemical bonds in the physical mechanism of heat capacity of nanomaterials. Proceedings of the conference ICANM 2018, p.39-43. ISBN: 978-1-77136-668-7

## **Abstract**

### **A new mechanism of the nanoindentation process**

Nanoindentation is one of the most significant methods for studying the mechanical properties of solids and thin films in submicron regions and surface layers . The process of nanoindentation consists of elastic and elastoplastic deformations. In this process, a very important point is the transition of the elastic-to elastoplastic deformation. There are several hypotheses concerning the nature of this abrupt transition, the most important of which are the homogeneous generation of a dislocation under the indenter and the plasticity mechanism, realized through the diffusion mobility of nonequilibrium point defects . But these hypotheses cannot explain the fact, that in a precession study of the dependence of the penetration depth of an indenter on a sample from a load, regions with an abrupt increase in the penetration depth of the indenter with a constant load value are observed .

"Despite a great body of experimental data collected to date, complete clarity in the mechanisms of loss of elastic stability under nanocontact deformation has not yet been achieved" . In addition, during nano- and microindentation, an increase in the hardness of the material is observed with a decrease in the depth of penetration of the indenter into the material which occurs when the load decreases . The nature of this dependence is still not clear.

In this paper, new mechanisms of the above phenomena are proposed. These mechanisms are based on new ideas about the role of chemical bonds in the motion of atoms (molecules) in condensed media described in the molecular-potential theory. In contrast to the molecular-kinetic theory, according to which for the atom (molecule) to change its location in the condensed media, a kinetic energy fluctuation near the given atom must be formed to overcome the potential barrier, the molecular-potential theory requires the appearance of potential energy fluctuations near a given atom to reduce the chemical bond energy, which corresponds to a decrease in the height of the potential barrier. To be overcome by the atom (molecule). It should also be borne in mind that in condensed media the electrons participating in the creation of a chemical bond can be in two quantum

states.

Being in one of the quantum states, they increase the energy of the chemical bond (bonding states), whereas in the other they reduce it (antibonding states). The decrease in the energy of the chemical bond occurs due to the appearance of antibonding quasiparticles - excited free electrons and holes - near a given atom. In accordance with the theory of molecular orbitals of chemical bonding extended to solids and liquids, the energy spectrum of electrons consists of bonding and antibonding bands. In semiconductors, these bands are separated by a band gap, while in metals they are overlapped. The presence of an electron in the bonding band increases, and its absence (hole) decreases the chemical bond. The strength of the chemical bond of a given atom (molecule) with neighboring atoms is determined by the difference between the bonding and antibonding electrons located near it. The smaller this difference, the weaker the chemical bond, and when the difference is zero, the chemical bond disappears (sublimation, evaporation, boiling) .

Thus, the transfer of an electron from the bonding to antibonding band (in metals, transitions occur between the Fermi level and the bottom of the antibonding band - this energy distance is referred to as pseudo band gap) means a decrease in the chemical bond of the substance (i.e., if it is a solid body, it should become softer and increase in size, which is proved experimentally). The transfer of electrons can be accomplished in various ways. In any case, the motion of the atom will be facilitated. In its chaotic motion, an electron and a hole can be brought near a certain atom with a probability of  $n/N_a$  ( $n$  is the concentration of antibonding quasiparticles, and  $N_a$  is the total concentration of the atoms of the substance) in different  $\beta$  quantities (potential energy fluctuation) with probability  $(n/N_a)$  and weaken differently the chemical bond. The greater the concentration of antibonding quasiparticles at a given temperature, the greater the probability of the atomic motion and the more intense the observed process will be. And when the critical concentration of antibonding quasiparticles is reached,  $n_k = N_a m^*/M_a$  ( $m^*$  is the effective mass of the quasi-free electron,  $M_a$  is the mass of the atom (molecule) of the substance), the melting process begins, regardless of the manner the antibonding quasiparticles have been generated.

The molecular-potential theory made it possible to explain all the phenomena observed in the effects of hardness changes under the influence of light (photomechanical effect-PME), electric current or field (electromechanical effect-EME), temperature (thermomechanical effect-TME), magnetic field (magnetomechanical effect-MME), i.e., their dependence on the intensity and spectral composition of light, temperature, type and concentration of impurities, etc.

When the nanoindenter contacts the surface of the studied sample, there occur sufficiently high pressures that change the energy spectrum of the electrons participating in chemical bonding, which is manifested as a change in the relative position of the energy bands on the energy scale. In different crystallographic directions, the bands shift differently, but in some direction, the bonding and antibonding bands always approach each other, and the concentration of antibonding quasiparticles increases at constant temperature. In the area of contact

between the indenter and the sample, a local decrease in the distance between the bands and an increase in the concentration of antibonding quasiparticles take place, which facilitates the motion of atoms (molecules), i.e., the formation of point defects. However, when the critical concentration of antibonding quasiparticles is reached, local melting occurs, which leads to an abrupt increase in the depth of penetration of the indenter under the influence of a constant load. This, of course, increases the contact area, resulting in a decrease in pressure and, accordingly, in concentration of antibonding quasiparticles, and the melting process stops. Therefore, to further increase the depth of indenter penetration, the load must be increased. With the further increase in the load, the situation described above may occur and a new abrupt increase in the penetration depth of the indenter, etc., may take place.

It is clear that the load intensity at which the abrupt increase in the penetration depth of the indenter occurs will depend on the nature and processing of the material, the geometry of the indenter tip, the loading rate and the temperature of the experiment that will affect the formation of antibonding quasiparticles. With increasing temperature, thermal transitions of electrons will also contribute to the achievement of a critical concentration of antibonding quasiparticles. Therefore, an abrupt increase in the depth of penetration of the indenter will occur at lower loads, which is observed experimentally. With an increase in the loading rate, the equilibrium critical concentration of antibonding quasiparticles does not have time to be reached, for which purpose an increase in the load is required, which is observed experimentally. The experimental data on the trixotropic effect also confirm the mechanism of an abrupt increase in the depth of penetration of the indenter under the action of a constant load due to local melting: the appearance of humps of an amorphous substance in the material at the indenter penetration interface which in its structure is very similar to a solid frozen after melting.

To explain the dependence of hardness on the depth of indentation, let us consider how the strength of chemical bonds varies in the direction from the surface to the volume. Extreme atoms on the surface have unsaturated chemical bonds - the excessive electrons which bind to the neighboring side atoms, and a phenomenon of dimerization type is observed. This excessive negative charge density flows over the chemical bonds of atoms located deep from the surface, decreasing with depth the faster, the smaller and the dielectric constant of the substance.

Thus, an increase in the negative charge density towards the surface increases the strength of the chemical bonds and, consequently, the hardness, which is observed experimentally. This mechanism is proved by the fact that if we somehow increase the concentration of antibonding quasiparticles on the surface reducing thereby the strength of the chemical bonds, so that the concentration antibonding quasiparticles on the surface of the sample be maximum and fall down deep into the bulk of the sample, the hardness on the surface must be lower than in the depth. In the indentation process, the surface of the studied sample was illuminated in one case by strongly absorbable monochromatic light and in the other-by white light



penetrating to a considerable depth. As can be seen from the figure, in the first case, the hardness on the surface, where the concentration antibonding quasiparticles is maximum, is lower than at the depth, where antibonding quasiparticles are not generated by light. The dependence of the increase in hardness deep from the surface coincides with the decrease in the concentration of antibonding quasiparticles generated by light. In the second case, light, penetrating to the entire studied depth of the sample, generates antibonding quasiparticles fairly uniformly, and a decrease in hardness occurs evenly throughout the whole depth of the sample. These data, in our opinion, prove unambiguously the correctness of the proposed mechanism.

Thus, it has been shown that under the action of an external force, in this case an indenter, the bonding and antibonding zones converge and the formation of antibonding quasiparticles - excited free electrons and holes, which reduces the energy of chemical bonds. This makes it easier to change the location of the atoms, which in the beginning creates point defects and as the external force increases, the material melts and breaks down .