



ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზუსტ და
საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტი

სამაგისტრო პროგრამა: ბიოფიზიკა (ინტერდისციპლინური)

სალომე გოგიჩაიშვილი

TiO_2 -ის ფხვნილების Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ ნაწონაწილაკებით დაფარვა და ეპრ მეთოდით
მიღებული ნიმუშების მწვანე ენერგეტიკასა და ეკოლოგიაში პრაქტიკული გამოყენების
განსაზღვრა

ნაშრომი შესრულებულია ფიზიკის მაგისტრის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

ნაშრომის ხელმძღვანელი:

ედუარდ ჩიკვაძე - თსუ ემერიტუს პროფესორი.

თბილისი

2019

ანოტაცია

წყლის დაბინძურება არის ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი ეკოლოგიური პრობლემა, რომელიც დღას დღეს კაცობრიობის წინაშე ფოტოკატალიზური ნანოფხვნილები სინათლის ზემოქმედებით აქტიურდებიან და იძენენ ძლიერ დამჟანგავ თვისებებს, რის გამოც შეუძლიათ გარემოს მოლეკულების დაშლა, მაგ. წყლის მოლეკულების დაშლა წყალბადად და ჟანგბადად ან წყალში მოხვედრილი ორგანული ნაერთების და ბაქტერიების დაშლა ჟანგბადად და ნახშირორჟანგად მზის სხივების ენერჯის და ფოტოკატალიზატორების გამოყენებით. ამ მიზნის მისაღწევად ყველაზე პერსპექტიული და აქტუალური ნივთიერებაა ტიტანიუმის დიოქსიდი TiO_2 (ანატაზი), რომლის საშუალებითაც უნდა მოხდეს ფოტოკატალიზატორების მიღება. ფოტოკატალიტური ნანოფხვნილების გამოყენება შესაძლებელია ასევე ჰაერის გასასუფთავებლად. შესასწავლი ფოტოკატალიზატორის ეფექტურობა იზომება მისი დასხივების შედეგად წარმოქმნილი თავისუფალი რადიკალების ეპრ სპექტრის ინტენსივობის მიხედვით ეტალონის ინტენსივობასთან შედარებით ამრიგად, სპინ – ხაფანგების გამოყენება შესაძლებლობას იძლევა დავადგინოთ 1) წარმოადგენს თუ არა შესასწავლი ნიმუში ელექტრონის დონორს 2) განვსაზღვროთ მისი ეფექტურობა ეპრ სიგნალის ინტენსივობის მიხედვით.

Abstract

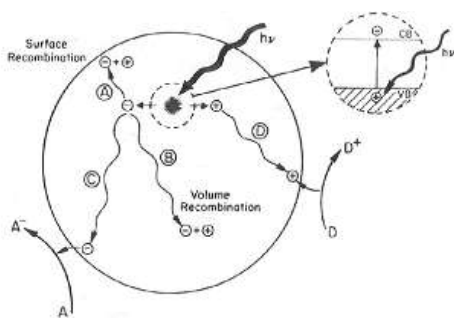
Water pollution is one of the biggest ecological problems nowadays. Photocatalytic nanopowders are substances that, in the result of light absorption, acquire oxidizing properties, which makes them able to break up environment molecules, for instance, decomposition of water into hydrogen and oxygen, destruction of bacteria and viruses, etc. They can also be used for air purification. Currently titanium dioxide TiO₂ (anatase) is believed to be the most promising substance as the basis for efficient photocatalysis for this aim. Using spin traps, one could capture extremely unstable radicals producing stable capture products which EPR spectra could give unequivocal information on nature and type of captured radical. By the spin trapping method, it was shown that visual light influence produces hydroxyl radicals. It is considered the mechanisms of photochemical reactions. We can determine 1) whether our sample is electron donor or not, and 2) determine its efficiency by the intensity of EPR signal.

სარჩევი

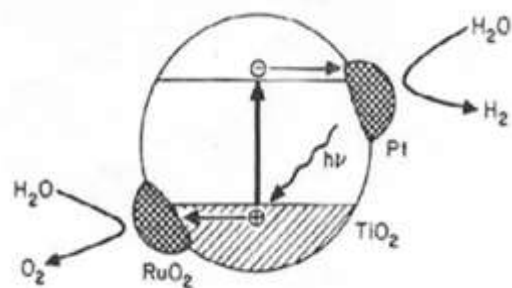
1. შესავალი	5
2. ლიტერატურული მიმოხილვა.....	7
3. საკვლევი ნიმუშების მიღების ტექნოლოგია	8
3.1. TiO_2 და მისი თვისებები	8
3.2. ფხვნილებისა და ნანომილაკების დაფარვის ტექნოლოგია.....	11
3.3. გამოყენებული ხსნარები.....	12
4. თავისუფალი რადიკალები და მათი როლი ბიოლოგიასა და მედიცინაში	13
4.1 თავისუფალი რადიკალები.....	13
4.2 თავისუფალი რადიკალების მოქმედება ორგანიზმზე	16
4.3. თავისუფალი რადიკალების ანალიზის მეთოდები	18
5. თავისუფალი რადიკალების კვლევის მეთოდები (ეპრ მეთოდი)	20
6. სპინ-ხაფანგების გამოყენება თავისუფალი რადიკალების ბუნებისა და აქტივობის დასადგენად.....	31
7. ჩატარებული კვლევა.....	33
7.1. ეპრ გაზომვები.....	33
7.2. ეპრ გაზომვების შედეგები	36
7.3. მიღებული შედეგების ანალიზი	37
8. დასკვნები.....	42
9. გამოყენებული ლიტერატურა.....	43

1. შესავალი

ცივილიზაციის განვითარების თანამედროვე ეტაპზე კაცობრიობის წინაშედგას 2 გლობალური პრობლემა: ენერგეტიკა და ეკოლოგია, რომლებიც მჭიდროდაა გადახლართული ერთმანეთთან. როგორც ცნობილია გაზისა და თხევადი საწვავის მარაგი დღევანდელი მოხმარების პირობებში სამწუხაროდ მალე ამოიწურება, ამიტომ საჭიროა ენერჯის ალტერნატიული, ეკოლოგიურად სუფთა წყაროების მოძიება., მომავალი უდავოდ ეკუთვნის ეკოლოგიურად სუფთა ანუ მწვანე ენერგეტიკას. ასეთი ენერგეტიკის განვითარების ყველაზე პერსპექტიული მიმართულებაა წყლის დაშლა წყალბადად და ჟანგბადად მზის ენერჯის მეშვეობით და მიღებული წყალბადის გამოყენება საწვავად, რომლის წვის საბოლოო პროდუქტი იქნება ისევ წყალი. მზის სხივების მოქმედებით წყალი თავისთავად არ იშლება, ამისათვის საჭიროა სპეციალური ნივთიერებების, ე.წ. ფოტოკატალიზატორების გამოყენება[1-7], რომლებიც მზის სხივების მოქმედებით იწვევენ წყლის დაშლას. ამ რეაქციას ეწოდება ფოტოკატალიზი. იგი შემდეგში მდგომარეობს:დასხივების შედეგად ნახევარგამტარული ფოტოკატალიზატორის ნაწილაკში წარმოიქმნებიან ელექტრონულ-პოზიტრონული წყვილები (ნახ.1), რომლებიც შეიძლება მოხვდნენ ნანონაწილაკის ზედაპირზე და ჟანგვა-აღდგენის რეაქციების მეშვეობით გამოიწვიოს გარემოს მოლეკულების დაშლას .



ნახ.1



ნახ.2

მაგ. წყლის, და გარემოში მოხვედრილი ორგანული მოლეკულების, მათ შორის ბაქტერიების დაშლაც. , ამიტომაც ფოტოკატალიზატორების გამოყენება შესაძლებელია არა მხოლოდ წყალბადის ენერგეტიკაში, არამედ ეკოლოგიური და სამედიცინო მიზნებისთვისაც. წარმოშობილი ელექტრონ-პოზიტრონული წყვილები სწრაფად ანიჰილირებენ და ვერ ასწრებენ რეაქციაში შესვლას. ამიტომ გარდა ფოტოკატალიზატორებისა, საჭიროა ე.წ. ქოკატალიზატორების გამოყენებაც[8], ანუ ფოტოკატალიზურ-ქოკატალიზური კომპლექსების შექმნა. ქოკატალიზატორები წარმოადგენენ სპეციალურად შერჩეულ სხვადასხვა ნივთიერებათა

კლასტერებს, რომელთა დაფენაც ხდება ძირითადი ფოტოკატალიზატორის ნაწილაკის ზედაპირზე (სურ.2). ისინი ჩაიჭერენ ელექტრონებსა და ხვრელებს და ხელს უშლიან რეკომბინაციას. ტიტანის დიოქსიდი (TiO_2) ითვლება ყველაზე უფრო პერსპექტიულ ნივთიერებად ეფექტური ფოტოკატალიზისთვის. ფოტოკატალიზი ინიცირდება ოქსიდური ნახევარგამტარ TiO_2 -ის მიერ ფოტონის შთანთქმით. შთანთქმული ენერგია ტოლია ან მეტია ნახევარგამტარის აკრძალული ზონის სიგანეზე (3.2 ევ TiO_2 -თვის), რაც იწვევს ელექტრონულ-ხვრელური წყვილების წარმოქმნას. შემუშავდა დაბალტემპერატურული ქიმიური მეთოდი ფხვნილებზე სხვადასხვა ზომის მასალებისგან ნანოკლასტერების (მაგნიტური ლითონებისა და ვერცხლის) დატანისა [11-20]. მეთოდის თავისებურება მდგომარეობს დაბალი ტემპერატურების შენარჩუნებაში დაფარვის რეაქციის განმავლობაში (58–60°C). ასევე ხდება Ni, Co და Ag ნანოკლასტერებით დაფარული TiO_2 -ის ფხვნილების ოპტიკური თვისებების შესწავლა ზემოთაღნიშნული უნიკალური მეთოდით და მათი კატალიზური თვისებების გაუმჯობესება სინათლის ხილული წილის გაზრდით ფოტოკატალიზურ პროცესში, რაც იწვევს ფოტოკატალიზური რეაქციის ეფექტურობის გაუმჯობესებას. ფოტოკატალიზური აქტივობის შესწავლის ერთ-ერთ პირდაპირ მეთოდს წარმოადგენს ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის (ეპრ) მეთოდი. ამ მეთოდის საშუალებით შესაძლებელია აღმოვაჩინოთ თავისუფალი რადიკალები, რომლებიც წარმოადგენენ ფოტოკატალიზური აქტივობის შედეგს. თავისუფალი რადიკალები გამოირჩევიან სიცოცხლის უაღრესად მცირე დროებითა და შესაბამისად მათი დაფიქსირება და შესწავლა ოთახის ტემპერატურაზე შესაძლებელია მხოლოდ ე.წ. სპინ – ხაფანგების გამოყენებით. სპინ – ხაფანგები წარმოადგენენ თავისუფალი რადიკალების ჩამჭერებს. თავისუფალი რადიკალის ჩაჭერის შედეგად მიღებული კომპლექსი - ე.წ. ადუქტი წარმოადგენს ასევე თავისუფალ რადიკალს, მაგრამ სიცოცხლის გაცილებით დიდი დროით, რაც იძლევა მათი დაფიქსირებისა და შესწავლის შესაძლებლობას ოთახის ტემპერატურაზე [33].

2. ლიტერატურული მიმოხილვა

დღევანდელი მოხმარების პირობებში ნავთობისა და გაზის მარაგი მალე ამოიწურება, რაც გამოწვეულია კაცობრიობის ინდუსტრიალიზაციით, და ამ პროცესის შეჩერება შეუძლებელია. ამრიგად, ალტერნატიული ენერჯის წყაროების მოძიების აუცილებლობა განსაკუთრებით მძაფრად დგას. ამჟამად ყველაზე უფრო პერსპექტიული მიმართულებაა წყლის დაშლა წყალბადად და ჟანგბადად მზის ენერჯის მეშვეობით და მიღებული წყალბადის გამოყენება საწვავად, რომლის წვის საბოლოო პროდუქტი იქნება ისევ წყალი, რაც ასევე გადაწყვეტს დღევანდელ პირობებში ავტომანქანების მავნე გამონაბოლქვებით ჰაერის დაბინძურების პრობლემას, კერძოდ საწვავის გამონაბოლქვის ჩანაცვლებით ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტით - წყლით.

ზემოაღნიშნული პრობლემის გადასაწყვეტად უამრავი სამეცნიერო გამოკვლევებია დაკავშირებული ტიტანიუმის დიოქსიდის ნანოფხვნილების TiO_2 -ის ფოტოკატალიზური თვისებების გამოყენებასთან. მათი დასხივებისას ულტრაიისფერი (უ.ი) სხივებით ადგილი აქვს ელექტრონის ამოგდებას ძირითადი მდგომარეობიდან და მის გადაყვანას გამტარებლობის ზონაში, რაც იწვევს ძირითად მდგომარეობაში ხვრელის (+), ხოლო გამტარებლობის ზონაში თავისუფალი ელექტრონის გაჩენას. განსაკუთრებით ეფექტურია ამ შემთხვევაში TiO_2 -ის P-25-ის ნანოფხვნილების გამოყენება (20% რუტილი, 80% ანატაზი); -დეგუსა[12-15].

3. საკვლევი ნიმუშების მიღების ტექნოლოგია

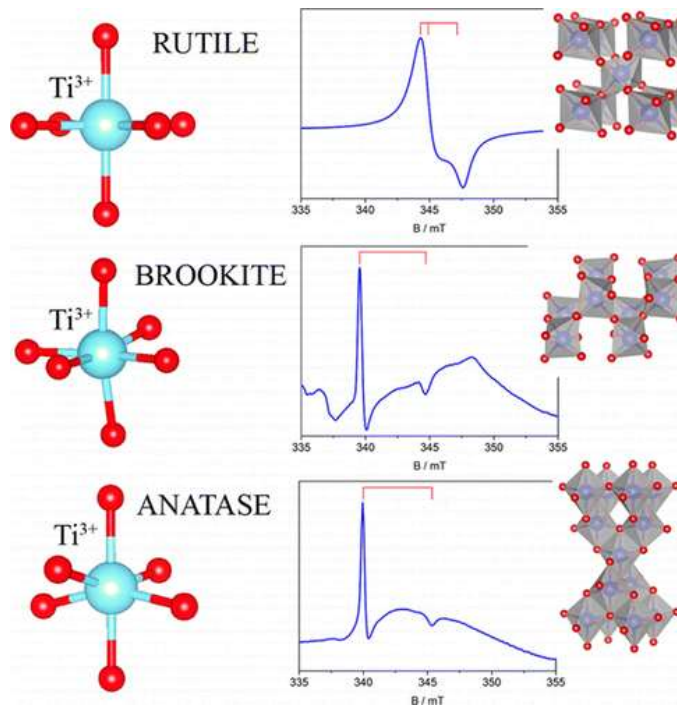
3.1. TiO_2 და მისი თვისებები

ფოტოკატალიზატორები ეწოდებათ ისეთ ნივთიერებებს, რომლებიც სინათლის შთანთქმის შედეგად იძენენ ძლიერ დამჟანგავ თვისებებს, რის შედეგადაც შეუძლიათ გარემოს მოლეკულების დაშლა. მაგ. წყლის დაშლა წყალბადად და ჟანგბადად, (რაც გამოიყენება წყალბადის ენერგეტიკაში) და ასევე წყალში გახსნილი ორგანული ნაერთების, ვირუსების, ბაქტერიების და ა.შ. დაშლა (რაც გამოიყენება ეკოლოგიაში). დღეისათვის ნანოსტრუქტურის მქონე მასალები გამოიყენება ჩვენი ცხოვრების ყველა სფეროში[15-17].

მთელი რიგი ნახევარგამტარული მასალებისა, რომლებიც გვევლინება ფოტოკატალიზატორებად- TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , In_2O_3 , ZnO , CdO არიან მეტალების ჟანგეულები. ასეთი მასალები ფართოდ გამოიყენება მთელ რიგ პროცესებში, მათ შორის წყლის და ჰაერის გასაწმენდად ორგანული და ბაქტერიული დაბინძურებისაგან. მაგალითად ტრადიციულად წყლის გასაწმენდად იყენებენ ულტრაიისფერ (უი) დასხივებას და ასევე მთელ რიგ ქიმიურ საშუალებებს (ქლორისა და ფენოლშემცველ პრეპარატებს და ა.შ.). ასევე ზემოთ ჩამოთვლილი ანტიმიკრობული რეაგენტებს აქვთ უარყოფითი თვისებები: უი- დასხივება ხასიათდება მცირე შეღწევადობით. ქლორი და ფენოლშემცველი პრეპარატები არასტაბილურობით გამოირჩევიან, რადგან რეაქციაში შედიან დასამუშავებელ მასალებთან და მათ ხანგრძლივ გამოყენებას შეიძლება მოყვეს ხელოვნური განადგურება მდგრადი ფორმის მიკროორგანიზმებისა.

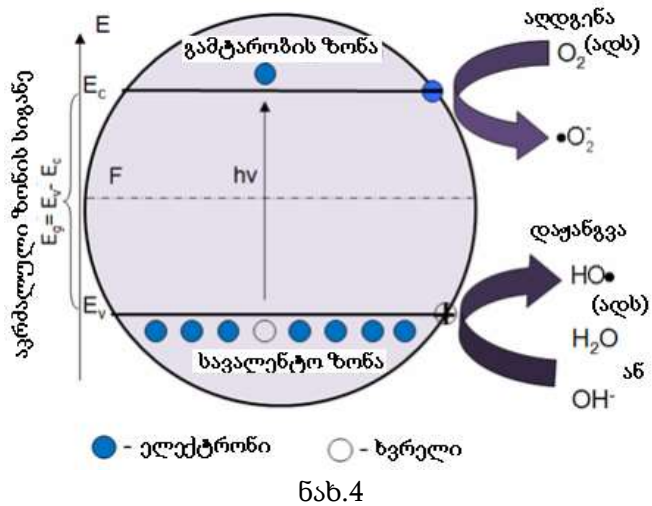
ზემოთ ჩამოთვლილი ფოტოკატალიზატორებიდან გამოვარჩევთ ტიტანიუმის დიოქსიდს, რადგან იგი დღეისათვის ყველაზე პერსპექტიული მასალაა ორგანული ნაერთების სტერილიზაციისა და წმენდისათვის.

TiO_2 ბუნებაში გვხვდება 3 კრისტალური მოდიფიკაციით: რუტილი, ბრუკიტი და ანატაზი (ნახ.3), თუმცა ცნობილია ტიტანიუმის 15-დან 26-მდე ოქსიდი.



ნახ.3

ტიტანიუმის დიოქსიდი - TiO_2 გამოირჩევა მაღალი ფოტომგრძობელობით, ფოტოკატალიზი ინიცირებულია ოქსიდური ნახევარგამტარ TiO_2 -ის მიერ ფოტონის შთანთქმით. შთანთქმის შედეგად მიღებული ენერგია ტოლია ან მეტია ნახევარგამტარის აკრძალული ზონისა (3.2 ევ TiO_2 -თვის) [20], რაც იწვევს ელექტრონულ-ხვრელური წყვილების (e^-/h^+) წარმოქმნას, კერძოდ ფოტოკატალიზური ჟანგვის პროცესი TiO_2 -ის ზედაპირზე მიმდინარეობს სინათლის სხივით დასხივებით, მაშინ როცა ზედაპირი სხივდება შუქით, რომლის ენერგია მეტია აკრძალული ზონის სიგრძისა. პროცესის პირველ ეტაპზე ფოტონის ზემოქმედებით გამტარობის ზონაში წარმოიქმნება ელექტრონი, რომელიც წარმოქმნის სავალენტო ზონაში დადებით ხვრელს. მეორე ეტაპისთვის ხვრელები რეაგირებენ ადსორბირებულ ნაწილაკებთან რადიკალების წარმოქმნით. რადიკალების ძირითადი ნაწილი არასტაბილური ობიექტებია, ამიტომ ისინი ან ურთიერთქმედებენ სხვა რადიკალებთან, ან იშლებიან და საბოლოოდ ქრებიან. ძირითად შემთხვევაში საბოლოო პროდუქტები არიან მარტივი მოლეკულები CO_2 და H_2O და პატარა მოლარული მოლეკულები.



TiO₂ ქიმიურად და ბიოლოგიურად ინერტულია, არის იაფი და ამ თვისებების გამო მიეკუთვნება ხშირად გამოყენებად ფოტოკატალიზატორს.

TiO₂-ის მეზოფოროვანი ნიმუშების უნიკალური ფოტოკატალიზური აქტიურობის გამოვლენის გამო მოხდა მათი დემონსტრირება 2004 წელს. რითაც დადასტურდა, რომ TiO₂ არის ეკოლოგიურად უსაფრთხო და მას ძალა შესწევს მოახდინოს პრაქტიკულად ნებისმიერი ორგანული ნაერთების დაშლა.

დღესდღეობით ტიტანიუმის დიოქსიდი ფოტოკატალიზატორული სტერილიზაციის უნარის გამო სულ უფრო ხშირად გამოიყენება მედიცინაში, კვებით მრეწველობასა და ეკოლოგიაში. TiO₂ -ის მასალა უი დასხივებასთან ერთად ერთ-ერთი საუკეთესო დეზინფექციის საშუალებაა. ამ დროს არ წარმოიქმნება კარცენოგენული, მუტაგენური და ცუდი სუნის მქონე ნაერთები.

TiO₂ - ის 3 სტრუქტურული მოდიფიკაციიდან ფოტოკატალიზურ კვლევებში ყველაზე ხშირად გამოიყენება რუტილი და ანატაზი, თუმცა ყველაზე კარგი შედეგები მიღებულია ანატაზისა და რუტილის კომპლექსის (ანატაზი-80%. რუტილი-20%) გამოყენების დროს, რომელიც ცნობილია P25-ის სახელით.

TiO₂-ის უარყოფით თვისებას წარმოადგენს ის, რომ ფოტოკატალიზისას გამოიყენება სპექტრის მხოლოდ ულტრაიისფერი არე ე.ი. მზის გამოსხივების მხოლოდ 3-4% და დღის გაბნეული სინათლე საერთოდ არ იწვევს ან იწვევს ძალიან სუსტ კატალიზურ ზემოქმედებას[21-23]. დიდი ხანია მეცნიერები ცდილობენ, მოახდინონ ტიტანის დიოქსიდის მოდიფიცირება ისეთნაირად, რომ ზემოთნახსენები მოვლენის ინდუსტრირებისას შესაძლებელი იყოს

ფოტოქიმიურად აქტიური მზის სინათლის სპექტრის ძირითადი ნაწილის გამოყენების, სახელდობრ სპექტრის ხილული არის დაახლოებით 400 ნმ-დან -700 ნმ-მდე.

3.2. ფხვნილებისა და ნანომილაკების დაფარვის ტექნოლოგია

TiO₂-ის მოდიფიცირების ერთ-ერთ მიმართულებას წარმოადგენს მისი ზედაპირის დაფარვა მაგნიტური ლითონების ნანოკლასტერებითა და ნანოფირებით.

კლასტერი წარმოადგენს რამოდენიმე ერთგვაროვანი ელემენტის გაერთიანებას, რომელიც შეგვიძლია განვიხილოთ როგორც გარკვეული თვისებების მქონე დამოუკიდებელი ერთეული. ნანოკლასტერი კი ნანონაწილაკების ნაირსახეობაა, რომელსაც გააჩნია ამორფული ან პოლიკლისტარული ნანოსტრუქტურა, რომლის ზომა არ აღემატება 1-10ნმ.

ჩვენს მიერ გამოყენებულია მეთოდი, რომელიც უზრუნველყოფს მაღალდისპერსიული ფხვნილების ზედაპირის მხოლოდ 2-3%-ით დაფარვას ნანო კლასტერებით. სელექტიურად დაფარული ფოტოკატალიზატორები განაპირობებენ დამუხანგველისა და აღმდგენელის სხვადასხვა უბნებზე ადსორბციას და რეაქციის პროდუქტებს შორის უკუ (რევერსული) რეაქციის დამუხრუჭებას[24-25]. ღია თეთრი ფერის TiO₂-ის ფხვნილის შავი ფერის კვანტური წერტილებით დაფარვა მნიშვნელოვნად ზრდის სინათლის სხივების შთანთქმის კოეფიციენტს, ეს კი განაპირობებს კატალიზური აქტივობის ამაღლებას. ეს მეთოდი არის ქიმიური, დაბალტემპერატურული და იაფი.

ხსნარის მოსამზადებლად, თავდაპირველად მზადდება სასურველი მეტალის მარილხსნარი, რითიც შემდგომ დაიფარება ფხვნილი. ამ ხსნარს არ ემატება აღმდგენელი. სასურველი ფხვნილი კარგად ირევა ულტრაბგერის საშუალებით, ერთგვაროვანი სუსპენზიის მიღებამდე, შემდგომ გადაიტანება მაგნიტურ სარეზზე და მუდმივი მორევის პირობებში ცხელდება ჩვენთვის სასურველ ტემპერატურამდე. მიღებულ გაცხელებულ სუსპენზიას დაემატება აღმდგენელი, რის შემდეგაც იწყება ქიმიური დაფარვის პროცესი. სასურველი დროის შემდეგ ვწყვეტთ პროცესს და მიღებული სუსპენზია გადაგვაქვს ყინულებით გაცივებულ დისტილატში, რათა შეწყდეს პროცესი მომენტალურად. ფხვნილი სუსპენზიიდან გამოგვაქვს ცენტრიფუგის საშუალებით და ირეცხება დისტილატით ასევე ცენტრიფუგის დახმარებით. მიღებული ფხვნილი უნდა გაშრეს კარადაში 70-80 გრადუსზე[11,22-23].

3.3. გამოყენებული ხსნარები

გამოყენებული ხსნარები შემდეგი შემადგენლობისაა: (გრ/ლ)

ქიმიური NiB

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 30; KNa ტარტრატი- 40; ეთილენდიამინი - 15; NaOH - 40; NaBH_4 - 0.06 (აღმდგენელი- ემატება ექსპერიმენტის წინ) (კლასტერების მიღების შემთხვევაში) ან 0.6 (ფხვნილის სრულად დაფარვის დროს) .ხსნარის ტემპერატურაა 60°C ; დაფარვის ხანგრძლივობა განისაზღვრება TiO_2 -ის გრანულის ზომით. ნანოფხვნილის შემთხვევაში დაფარვის ხანგრძლივობა 5 წმ-ია, ხოლო მიკრონიანი ფხვნილის შემთხვევაში დაფარვის ხანგრძლივობა მერყეობს 20 - დან 30 წმ-მდე.ხსნარის pH 13-ია.

ქიმიური CoB

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 5; ტრილონ ბ ($\text{Na}_2\text{-EDTAC}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$)- 35; NaOH - 40; NaBH_4 - 0.05 (აღმდგენელი- ემატება ექსპერიმენტის წინ) (კლასტერების მიღების შემთხვევაში) ან 0.5(ფხვნილის სრულად დაფარვის დროს) .ხსნარის ტემპერატურაა 70°C ; დაფარვის ხანგრძლივობა განისაზღვრება TiO_2 -ის გრანულის ზომით. ნანოფხვნილის შემთხვევაში დაფარვის ხანგრძლივობა 5-7 წმ-ია, ხოლო მიკრონიანი ფხვნილის შემთხვევაში დაფარვის ხანგრძლივობა მერყეობს 20 - დან 30 წმ-მდე.ხსნარის pH 13-ია.

ქიმიური Ag

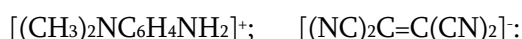
AgNO_3 -0.7; NH_4OH - 7 მლ/ლ ; NaOH - 0.8; კლინატრი ტარტრატი $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0.141 (აღმდგენელი- ემატება ექსპერიმენტის წინ) (კლასტერების მიღების შემთხვევაში) ან 0.6 (ფხვნილის სრულად დაფარვის დროს) .ხსნარის ტემპერატურაა 60°C ; დაფარვის ხანგრძლივობა განისაზღვრება TiO_2 -ის გრანულის ზომით. ნანოფხვნილის შემთხვევაში დაფარვის ხანგრძლივობა 5 წმ-ია, ხოლო მიკრონიანი ფხვნილის შემთხვევაში დაფარვის ხანგრძლივობა მერყეობს 20 - დან 30 წმ-მდე.ხსნარის pH 8-ია.

4. თავისუფალი რადიკალები და მათი როლი ბიოლოგიასა და მედიცინაში

4.1 თავისუფალი რადიკალები

თავისუფალი რადიკალები წარმოადგენენ კინეტიკურად დამოუკიდებელ, გარე ენერგეტიკულ შრეზე გაუწყვილებელი ელექტრონების მქონე ქიმიურ ნაწილაკებს, რომელთაც გააჩნიათ მაგნეტიზმი (ანუ ხასიათდებიან პარამაგნიტური თვისებებით, რადგან გაუწყვილებელი ელექტრონების არსებობა იწვევს ურთიერთქმედებას მაგნიტურ ველთან) და მაღალი რეაქციისუნარიანობა. არსებობს მცირე სიცოცხლის მქონე (სიცოცხლის ხანგრძლივობა წამის მეათედი ან მეასედი) და ხანგრძლივი დროის განმავლობაში არსებული (რამოდენიმე წელი) რადიკალები, ნეიტრალური და დამუხტული (იონ-რადიკალები). რადიკალებს შეიძლება ჰქონდეთ ერთი ან ერთზე მეტი გაუწყვილებელი ელექტრონი (მაგალითად ბირადიკალი) [28-30]. აგრეგატული მდგომარეობის მიხედვით არჩევენ მყარ, თხევად და გაზურ მდგომარეობაში მყოფ თავისუფალ რადიკალებს. რადიკალების სტაბილურობა განისაზღვრება მათი რეკომბინაციის ან დისპროპორციონირების სიჩქარეებით.

ყველა რადიკალი პირობითად იყოფა π - და σ - ელექტრონულ რადიკალებად. π -ელექტრონულ რადიკალებში გაუწყვილებელი ელექტრონები ძირითადად განლაგებულია $2p$ - ან π -ორბიტალებზე, ხოლო შესაბამისი ატომური ბირთვები ლაგდებიან ამ ორბიტალის კვანძოვან სიბრტყეში. π -ელექტრონულ რადიკალებს მიეკუთვნება ალკილური, ალილური და ბენზილის რადიკალები. ასევე არომატული ნახშირწყალბადების, ციკლოქტატეტრაენის, დივინილის იონ-რადიკალები და მათი მსგავსი ნაწილაკები. მაგალითად:



σ - ელექტრონულ თავისუფალ რადიკალების თავისუფალი გაუწყვილებელი ელექტრონები ძირითადად ლოკალიზებულია σ - ორბიტალებზე ისე, რომ რადიკალი პრაქტიკულად ინარჩუნებს საწყისი მოლეკულის ელექტრონულ კონფიგურაციას. ასეთ თავისუფალ რადიკალებს მიეკუთვნება ფენილური, ვინილური და ფორმილის რადიკალები, ასევე კარბოქსილური და პირიდინული იონ-რადიკალები (შესაბამისად $\text{C}^\bullet\text{H}_2$, $\text{CH}_2=\text{C}^\bullet\text{H}$, HCO^\bullet , CO_2^\bullet , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^\bullet$), რომლებსაც აქვთ ბრტყელი კონფიგურაცია. ამავე ჯგუფის რადიკალებში შედის მრავალრიცხოვანი ქიმიური ნაწილაკები პირამიდალური პარამაგნიტური ცენტრით (მაგ.: CF_3 , SiH_3 , GeH_3 , SnH_3).

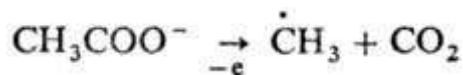
როგორც ავლნიშნეთ, თავისუფალ რადიკალებს შეიძლება ჰქონდეთ ერთი ან რამოდენიმე გაუწყვილებელი ელექტრონი. არაორგანულ თავისუფალ რადიკალებს გააჩნიათ გარე შრეზე

ერთი ელექტრონი. მათ მიეკუთვნება წყალბადის ატომი H, ტუტე მეტალების (Na, K, და სხვა) და ჰალოგენების (Cl, Br, F, I) ატომები. აზოტის მონოოქსიდის NO და დიოქსიდის NO₂ ატომები. უფრო მეტად გავრცელებულია რადიკალები ორგანულ ქიმიაში. მათ პირობითად ყოფენ სტაბილურ და მცირე სიცოცხლისხანგრძლივობის მქონე არასტაბილურ რადიკალებად,

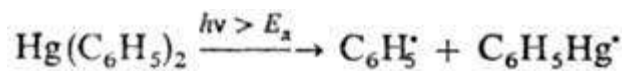
მცირე სიცოცხლისხანგრძლივობის მქონე თავისუფალ რადიკალებს მიეკუთვნება ლოკალიზებული გაუწყვილებელი ელექტრონების მქონე ატომები და რთული ქიმიური ნაწილაკები (მაგ.: $\dot{N}H_2$, $\dot{C}H_3$, $\dot{O}H$, $\dot{S}iH_3$, $\dot{S}n(CH_3)_3$). ასეთი რადიკალების სტაბილიზაციისთვის იყენებენ დაბალ ტემპერატურებს. გამაცივებელი აგენტებია თხევადი He, H₂, N₂ ან Ar. ასეთ პირობებში რადიკალები იმყოფებიან ე.წ. გაყინულ მდგომარეობაში. სხვადასხვა მყარ და სინთეზურ მასალებში (მაგ.: ორგანულ და არაორგანულ მინერალებში) თავისუფალი რადიკალები სტაბილიზდებიან დიფუზიური მოძრაობის შემცირების შედეგად.

მცირე სიცოცხლისხანგრძლივობის მქონე თავისუფალ რადიკალების გენერირებისთვის იყენებენ სხვადასხვა ფიზიკურ და ქიმიურ მეთოდებს. მაგალითად: ფოტოლიზს, რადიოლიზს, პიროლიზს, ელექტროლიზს და ა.შ.

ელექტროლიზის საშუალებით თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა ხორციელდება კოლბეს რეაქციის პირობებში. მაგალითად:

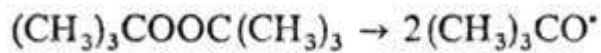


ფოტოლიზის დროს, ნივთიერების მიერ შთანთქმული სინათლის კვანტის ენერგია ტოლი ან მეტი უნდა იყოს მოლეკულის ქიმიური ბმის დისოციაციის ენერგიაზე ($E_{ფოტ}$), მაგალითად:



იმპულსური ფოტოლიზის პირობებში გენერირდება მცირე სიცოცხლის მქონე თავისუფალი რადიკალები, რომელთა გამოსავალი შეიძლება 100%-ს მიაღწიოს.

მოლეკულის დაშლა თავისუფალ რადიკალებად ასევე დამოკიდებულია შესაბამისი ქიმიური ბმის დისოციაციის ენერგიაზე. არასტაბილური თავისუფალი რადიკალების წყაროდ ხშირად იყენებენ ორგანულ პეროქსიდებს. მაგალითად ბენზოილის პეროქსიდი, მესამეული-ბუთილჰიდროპეროქსიდი, კუმილის პეროქსიდი, მესამეული-ბუტილის პეროქსიდი და ა.შ. მაგალითად მესამეული-ბუტილის პეროქსიდი იშლება შემდეგი სქემით:



თავისუფალი რადიკალების დიდი ნაწილი მიეკუთვნება სტაბილურ რადიკალებს, რომელთა სიცოცხლის ხანგრძლივობა პირობების და მიხედვით (მაგალითად ჟანგბადის და სინესტის არსებობის ან არარსებობის პირობებში) შეიძლება მერყეობდეს მიკრო-ნანო წამებში. ამ რადიკალების მაღალი მდგრადობა განპირობებულია შემდეგი ძირითადი მიზეზებით: 1) გაუწყვილებელი ელექტრონის აქტიურობის ნაწილობრივი დაკარგვა მოლეკულის ბევრ ატომთან ურთიერთქმედების შედეგად (ე.წ. გაუწყვილებელი ელექტრონის დელოკალიზაცია); 2) მეზობელი ატომებით ეკრანირების შედეგად გაუწყვილებელი ელექტრონის მატარებელი ატომის მცირე ხელმისაწვდომობა.

მცირე სიცოცხლისხანგრძლივობის მქონე თავისუფალი რადიკალები – შუალედური ნაწილაკებია ბევრ ქიმიურ რეაქციაში (რადიკალური ჰალოგენირება, სულფო-ქლორირება, მეთილირება, ვიტისის, კოლბეს, კონოვალოვის რეაქციები, ორგანული პეროქსიდების დაშლა და სხვა), და ასევე ისეთ რეაქციებში, რომლებიც მიმდინარეობს მაიონიზირებული გამოსხივების მოქმედებით.

დიდი სიცოცხლისხანგრძლივობის სტაბილური თავისუფალი რადიკალები ფართო გამოყენებას პოულობენ როგორც პოლიმერიზაციის და სხვადასხვა ორგანული მასალების დაჟანგვის ინჰიბიტორები. მაგ: აკრილონიტრილის, ვინილ-აცეტატის, ვინილიდენქლორიდის, სტიროლის, ფურფუროლის, ცხიმების და კარაქის სტაბილიზაციისთვის. მათ იყენებენ ასევე არასტაბილური რადიკალების „ხაფანგებად“, ასევე სასამართლო-სამედიცინო დიაგნოსტიკაში, ანალიზურ ქიმიაში, პოლიმერული ზედაპირების ადჰეზიის ასამაღლებლად, ფოტომატერიების დამზადებისთვის, გეოფიზიკაში და მყარი სხეულების დეფექტოსკოპიაში (მაგ.: ალმაზი) და ასევე რიგ კინეტიკურ გამოკვლევებში. კატიონ-რადიკალების და ანიონ-რადიკალების შესწავლა იძლევა ძვირფას ინფორმაციას ხსნარში იონების ურთიერთქმედების ხასიათის შესახებ. თავისუფალი რადიკალები დიდ როლს თამაშობენ ჟანგვა-აღდგენით, ფოტოქიმიურ, კატალიზურ და ასევე სამრეწველო პროცესებში: პოლიმერიზაციაში, ტელომერიზაციაში, პიროლიზში, კრეკინგში, წვაში, აფეთქებაში და ჰეტეროგენულ კატალიზში.

თავისუფალი რადიკალების რეაქციისუნარიანობა ძირითადად განისაზღვრება თავისუფალი ვალენტობის არსებობით, რომლის წყალობითაც მათ შეუძლიათ შევიდნენ ჩანაცვლების, მიერთების, დაშლის, იზომერიზაციის, რეკომბინაციის და დისპროპორციონირების რეაქციებში.

განსხვავებულია არარადიკალური რეგიოსელექტიური რეაქციები, რომლებშიც გაუწყვილებელი ელექტრონები არ მონაწილეობენ ახალი ქიმიური ბმის წარმოქმნაში (რეაქციები პარამაგნიტური ცენტრის მონაწილეობის გარეშე). ასეთი რეაქციები განსაკუთრებულად დამახასიათებელია ნიტროქსილური რადიკალებისათვის.

ხსნარებში სოლვატაციის შედეგად იცვლება თავისუფალი რადიკალების ელექტრონული აღნაგობა, გეომეტრია და რეაქციისუნარიანობა. ზოგიერთი თავისუფალი რადიკალი არსებობს მხოლოდ ხსნარში, იმყოფებიან რა თერმოდინამიკურ წონასწორობაში მოლეკულებთან.

4.2 თავისუფალი რადიკალების მოქმედება ორგანიზმზე

ორგანიზმში თავისუფალი რადიკალები წარმოიქმნებიან შემდეგი გზით:

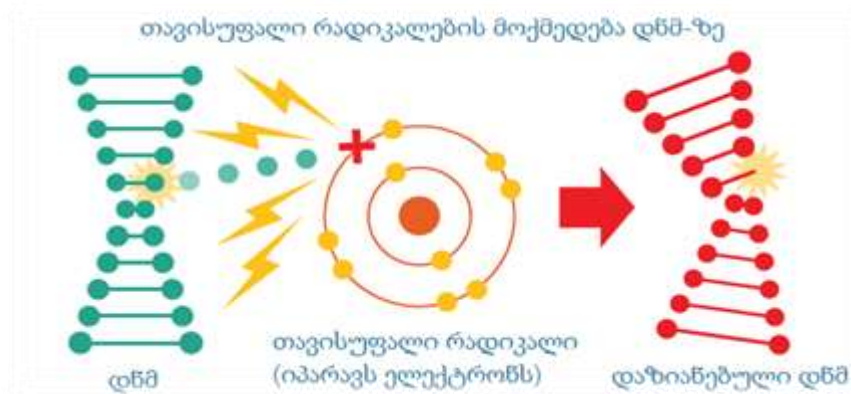
- მიტოქონდრიებში ენერჯის წარმოქმნის პროცესში, მაგალითად ნახშირწყლებიდან.
- ორგანიზმში ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავების დაწვისას მავნე ცხიმების დაშლის პროცესში.
- ანთებით პროცესში, მეტაბოლიზმის დარღვევისას.
- სქელ ნაწლავში ნივთიერებათა ცვლის პროდუქტებში.
- გარემოდან თავისუფალი რადიკალების წყაროა:
- გაბინძურებული ჰაერი, სამრეწველო ბოლი, სიგარეტის ბოლი, იონიზირებული ჰაერი; პესტიციდები, ჰერბიციდები.
- მაღალგადამუშავებული, ვადაგასული, გაფუჭებული საჭმელი და წამალი..

ამრიგად, თავისუფალი რადიკალები შეიძლება წარმოიქმნას ორგანიზმის ნორმალური ცხოველქმედების პროცესების დროს. ასევე ორგანიზმზე სხვადასხვა ფიზიკური და ქიმიური ფაქტორების მოქმედებისას. კერძოდ, მზის სხივების მოქმედებით (ფოტოლიზი), რადიოაქტიური გამოსხივებით (რადიოლიზი) და ულტრაბგერით. ორგანიზმზე რადიაციის მოქმედებას უკავშირებენ უჯრედში შემავალი რადიოლიზის დროს ($\cdot\text{OH}$, HO_2 -რადიკალები) თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნას.

ბიოლოგიურ სისტემებში ბევრი ქიმიური რეაქცია მიმდინარეობს თავისუფალი რადიკალების მონაწილეობით აქტიური შუალედური პროდუქტების სახით. ეპრ მეთოდით ნაჩვენებია, რომ მცენარეების და ცხოველების აქტიურად მეტაბოლიზირებადი უჯრედი შეიცავს

თავისუფალ რადიკალებს კონცენტრაციით 10^{-6} – 10^{-8} მოლი 1გრ ქსოვილზე. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია თავისუფალი რადიკალების როლი ბიოლოგიური დაჟანგვის რეაქციებში, სადაც ისინი მონაწილეობენ მემბრანის სტრუქტურაში შემავალი ქინონის და ფლავინის ტიპის ელექტრონების გადამტანების წარმოქმნაში.

როგორც აღვნიშნეთ, თავისუფალი რადიკალები წარმოიქმებიან ორგანიზმის მიერ ენერჯის წარმოქმნის პროცესში. მათი ერთი წილი იხარჯება თვითონ რეაქციის წარმართვისათვის, ხოლო მეორე რჩება ხელუხლებელი და გარდაიქმნება თანამდევ პროდუქტში. ეს ატომები (ან მოლეკულები) კარგავენ თავისი ორბიტალიდან ელექტრონს და ხდებიან არასტაბილური, მაღალაქტიური. შემდეგ მათ შეუძლიათ მოხლიჩონ ელექტრონი გვერდზე არსებული ნაწილაკიდან, რომელიც მაგალითად შედის მემბრანის, ბირთვის ან უჯრედის რომელიმე სხვა ელემენტის შემადგენლობაში. შედეგად წარმოიქმნება ჯაჭვური რეაქცია, რომელიც ანადგურებს უჯრედს. ამას „ჟანგვითი სტრესი“ ეწოდება.



დნმ-ზე შეტევით, რადიკალები იწვევენ მემკვიდრული ინფორმაციის ცვლილებას, ამას „უჯრედის მუტაცია“ ეწოდება. პირველყოვლისა, ჯანმრთელ უჯრედში ზიანდება მემბრანა. უჯრედის მემბრანა შედგება ცხიმებისაგან, რომლებიც ძალიან ცუდად აკავებს ელექტრონს. თავისუფალი რადიკალები ადვილად მოწყვეტენ ელექტრონს მემბრანიდან და ამით არღვევენ მის მთლიანობას. ამასთან ირღვევა მემბრანის ფუნქცია: ის კარგავს უჯრედში ჟანგბადის და საკვები ნივთიერებების ნორმალურად გატარების თვისებას. სამაგიეროდ, უკეთ უშვებს უჯრედში დაავადების გამომწვევ ბაქტერიებს და ტოქსინებს. ასეთ უჯრედი ცუდად მუშაობს, ხასიათდება მცირე სიცოცხლის ხანგრძლივობით, ცუდად იყოფა და იძლევა სუსტ და უმეტესად გენეტიკურად დაზიანებულ შთამომავლობას. დაზიანებები გროვდებიან და იწვევენ სხვადასხვა დაავადებებს. თუ თავისუფალი რადიკალები მოქმედებენ ცხიმოვან ქსოვილზე, მაშინ მათ მიზანს წარმოადგენს დაბალი სიმკრივის ლიპოპროტეიდები, რომლებიც იჟანგებიან და იწყებენ

მიწებებს სისხლძარღვების კედლებზე. თანდათანობით წარმოიქმნება ქოლესტერინული საცობი. ის კეტავს სისხლძარღვის სანათურს და ვითარდება სისხლძარღვთა დაავადებები. გულის იშემური დაავადება, ჰიპერტონიული დაავადებები, ინფარქტი და ინსულტი. ლაბორატორიული გამოკვლევების მონაცემებით, ათეროსკლეროზით დაავადებული ადამიანების სისხლში თავისუფალი რადიკალების რაოდენობა გაცილებით მეტია, ვიდრე ონკოლოგიური დაავადების მქონე ადამიანებში. თავისუფალი რადიკალების მოქმედებით პირველყოფლისა წარმოიქმნება ისეთი დაავადებები, როგორცაა კიბო, ვენების ვარიკოზული გაგანიერება, პარკინსონის დაავადება, დეპრესია, კატარაქტა, ართრიტი, ასთმა, ალცჰეიმერის დაავადება და მრავალი სხვა. ორგანიზმში აქტიური თავისუფალი რადიკალების წარმოქმნა იწვევს დაბერების პროცესს. ისინი იწვევენ ორგანიზმის სისტემების არასწორ ფუნქციონირებას, ანთებით პროცესებს ყველა ქსოვილში, ნერვული სისტემის და ტვინის უჯრედების ჩათვლით. რაც მთავარია, ისინი არღვევენ იმუნური სისტემის ფუნქციას. სწორედ იმუნური სისტემის სისტემატიური დაზიანება ხსნის ორგანიზმის უუნარობას ბოლომდე გაუმკლავდეს მასში მოხვედრილ ინფექციას და ანთება ხდება ქრონიკული. იზრდება აუტოიმუნური (როცა იმუნური სისტემის უჯრედები აღიქვამენ საკუთარი ორგანიზმის უჯრედებს როგორც უცხოებს), ალერგიული (როცა იმუნური სისტემა ძალიან ძლიერედ რეაგირებს მცირე გაღიზიანებაზეც კი) და ონკოლოგიური (როცა იმუნური სისტემის უჯრედები ვერ ასწრებენ ორგანიზმის შეცვლილი უჯრედების განადგურებას) პროცესები.

4.3. თავისუფალი რადიკალების ანალიზის მეთოდები

თავისუფალი რადიკალებს იკვლევენ სხვადასხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით (ელექტრონული სპექტროსკოპია, მასს-სპექტროსკოპია, ელექტროქიმიური მეთოდები, ბირთვულ-მაგნიტური რეზონანსის მეთოდი და სხვა).

როული რადიკალების სტრუქტურის შესასწავლად გამოიყენება ორმაგი ელექტრონ-ბირთვული რეზონანსის მეთოდი. თავისუფალი რადიკალების დიდი კონცენტრაციის შემცველი ხსნარების გამოკვლევა შეიძლება ბმრ სპექტრებით (განსაკუთრებით მაშინ, როცა ზენაზი ურთიერთქმედების კონსტანტები ეპრ სპექტრებში მცირეა). ხსნარებში მოლეკულების ჰომოლიტური დაშლის, რადიკალური წყვილების ურთიერთქმედების და სხვა შესასწავლად იყენებენ ბირთვების ქიმიური პოლარიზაციის მეთოდს.

თავისუფალი რადიკალების იდენტიფიკაციის და გამოკვლევისთვის იყენებენ ასევე სპექტრებს ხილულ და ულტრაიისფერ უბანში, იწ.სპექტრებს და გაბნევის კომბინაციის სპექტრებს (ხშირად იმპულსურ ფოტოლიზთან შეხამებით).

სტაბილური თავისუფალი რადიკალების განსაზღვრისთვის ფართოდ იყენებენ ქიმიურ მეთოდებს. ამ რადიკალების ქიმიურ ინდიკატორებად შეიძლება გამოყენებულ იქნას მონომერები (მაგ.: სტიროლი), რომლებიც პარამაგნიტური ნაწილაკების თანდასწრებით პოლიმერიზდებიან (ცინგლერის მეთოდი).

ყველაზე ეფექტურ მეთოდს წარმოადგენს ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის (ეპრ) მეთოდი. ეპრ მეთოდი იძლევა უნიკალურ ინფორმაციას გაუწყვილებელი ელექტრონის ფიზიკური ბუნების, მათი ქიმიური აღნაგობის, გაუწყვილებელი ელექტრონის დელოკალიზაციის ხარისხის და მოლეკულაში მისი ქცევის ხასიათის შესახებ, ეს მონაცემები ძალზედ ძვირფასია კვანტურქიმიური გათვლებისათვის. ეპრ მეთოდით შეიძლება აღმოვაჩინოთ 10^{-9} მოლ/ლ კონცენტრაციის რადიკალები.

მცირე სიცოცხლისხანგრძლივობის თავისუფალი რადიკალების იდენტიფიკაციისა და განსაზღვრისთვის მათ გარდაქმნიან სტაბილურ რადიკალებად (ჩვეულებრივად ნიტროქსილურებად) პარამაგნიტური ნაწილაკებთან ურთიერთქმედებით. მაგ.: ნიტრონებთან ან ნიტროზონაერთებად. ამ მეთოდს სპინ-ხაფანგების მეთოდს უწოდებენ.

5. თავისუფალი რადიკალების კვლევის მეთოდები (ეპრ მეთოდი)

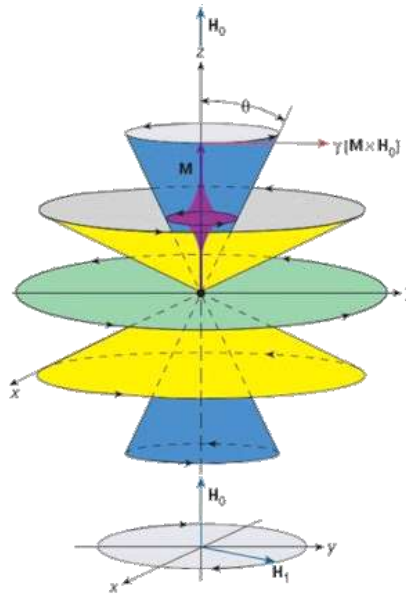
ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსი (ეპრ) წარმოადგენს რადიოსპექტროსკოპიის ერთ-ერთ მეთოდს, რომელიც დაფუძნებულია მუდმივ მაგნიტურ ველში მოთავსებული პარამაგნიტური ნაწილაკების მიერ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების რეზონანსულ შთანთქმაზე. იგი გამოიყენება ნულოვანი ელექტრონული სპინური მაგნიტური მომენტის მქონე სისტემების გამოსაკვლევად (ანუ სისტემების, რომლებსაც გააჩნიათ ერთი ან რამოდენიმე განუწყვილებელი ელექტრონი), ასეთი სისტემა შეიძლება იყოს ატომები და მოლეკულები ელექტრონების კენტი რიცხვით, თავისუფალი რადიკალები გაზურ, თხევად და მყარ მდგომარეობაში, იონები ნაწილობრივ შევსებული შიდა ელექტრონული გარსით (მაგ: გარდამავალი მეტალები), დეფექტები კრისტალებში, მინარევი ატომები (მაგ: დონორები ნახევარგამტარებში) და სხვ.

ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის მოვლენა აღმოაჩინეს 1944 წელს, ევგენი ზავოსკის მიერ, რომელმაც აღმოაჩინა, რომ მუდმივ მაგნიტურ ველში მოთავსებულ პარამაგნიტურ ნაწილაკს უნარი აქვს მასზე მოდებულ ელექტრომაგნიტური ველის ენერჯია შთანთქოს. პარამაგნიტური ნაწილაკების მიერ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმას აქვს შერჩევითი (რეზონანსული) ხასიათი. რადგან ის შეიმჩნევა მხოლოდ მუდმივი მაგნიტური ველის დაძაბულობასა და ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველის სიხშირის გარკვეული თანაფარდობის დროს. ამის გამო აღმოჩენილმა მოვლენამ მიიღო ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის სახელწოდება (ეპრ). შემდეგში ეპრ მეთოდმა ფართო გამოყენება პოვა ფიზიკაში, ქიმიაში, ბიოლოგიაში და მედიცინაში.

მაგნიტური რეზონანსის მოვლენა შეიძლება აიხსნას კლასიკური და კვანტური ფიზიკის თვალთახედვით.

კლასიკური წარმოდგენებით ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის არსის გასარკვევად განვიხილოთ კვანტური სისტემა, რომლის შემადგენელ მიკრონაწილაკებს (ვთქვათ ელექტრონებს) გააჩნიათ სპინი და μ საკუთარი მაგნიტური მომენტი. ასეთ სისტემას პარამაგნიტური ნაწილაკების სითბური მოძრაობის, ქაოსური განლაგების გამო მაგნიტური მომენტი არ გააჩნია. აღნიშნული სისტემის ძლიერ H_0 მუდმივ მაგნიტურ ველში მოთავსებისას ეს უკანასკნელი აიძლებს μ მაგნიტური მომენტის მქონე ნაწილაკებს შემობრუნდნენ ველის მიმართულებით. რაც უფრო ძლიერი იქნება H_0 ველის დაძაბულობა, მით მცირე იქნება კუთხე ამ ველის მიმართულებასა და პარამაგნეტიკების μ მაგნიტური მომენტის ვექტორს შორის. ასეთ პირობებში პარამაგნეტიკებზე მოქმედებს ძალა, რომელიც ცდილობს μ მაგნიტური მომენტი

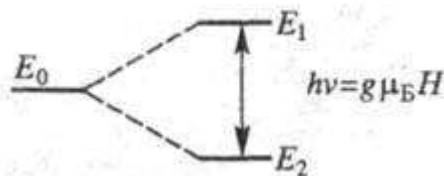
მოაბრუნოს ველის მიმართულებით. ამის შედეგად ნაწილაკის μ მაგნიტური ვექტორის ბოლო H_0 ვექტორის ირგვლივ ბრუნვას, წრეხაზის შემოწერას იწყებს. ასეთ სახის მოძრაობას ლარმოლის პრეცესიას უწოდებენ. პრეცესიული მოძრაობის სიჩქარე და v_0 სიხშირე დამოკიდებულია ნაწილაკების ბუნებაზე და მუდმივი მაგნიტური ველის დამაბულობაზე. პროცესიული მოძრაობის სიხშირე გამოისახება $v_0 \frac{geH_0}{4\pi mc}$ დამოკიდებულებით. თუ ჩვენ ახლა ამ სისტემას მოვდებთ მუდმივი მაგნიტური ველის პერპენდიკულარული და მასზე უფრო მცირე H_1 დამაბულობის ცვლადი (რადიოსიხშირის) მაგნიტური ველი. ცვლადი მაგნიტური ველის ზემოქმედება პარამაგნეტიკზე გამოვლინდება სწრაფვაში – გაზარდოს კუთხე პარამაგნეტიკის ნაწილაკების μ მაგნიტურ მომენტსა და H_0 მუდმივ ველს შორის. ცვლადი ველი „ეცდება“ წინააღმდეგობა გაუწიოს μ მაგნიტური მომენტის H_0 მუდმივი ველის პარალელური მიმართულებით ორიენტირებას. მაგნიტური მომენტების პროცესია H_0 მუდმივი ველის ირგვლივ ახლა უკვე როზეტისებურ ტრაექტორიას შემოწერს. თუ ლარმოლის პრეცესიის სიხშირე v_0 არ განსხვავდება ცვლადი ველის v_1 სიხშირისაგან, მაშინ μ და H_1 ვექტორები ერთად იბრუნებენ და ერთმანეთის მიმართ უძრავი იქნებიან. $v_0 = v_1$ პირობებში ცვლადი H_1 მაგნიტური ველის ზემოქმედება პარამაგნეტიკზე გამოიხატება მხოლოდ და მხოლოდ ერთი სწრაფვით – გაზარდოს კუთხე μ მაგნიტურ მომენტსა და H_0 მუდმივ ველს შორის. მაგრამ როცა $v_0 \neq v_1$, მაშინ μ და H_1 ვექტორების ურთიერთგანლაგება განუწყვეტლივ იცვლება, ამიტომ H_1 ველი ხან ზრდის და ხან ამცირებს კუთხეს μ მაგნიტურ მომენტსა და H_0 მუდმივ ველს შორის. რის გამოც მაგნიტური მომენტების პროცესიაზე H_1 ველის ზემოქმედება საშუალოდ ნულის ტოლია. განხილული ორი შემთხვევიდან: 1) $v_0 = v_1$, 2) $v_0 \neq v_1$ ჩანს, რომ მხოლოდ რეზონანსის პირობებში, ე.ი. როდესაც შეიმჩნევა ცვლადი ველის მნიშვნელოვანი ზემოქმედება სისტემაზე, პარამაგნიტური სისტემის მიერ შთაინთქმება ცვლადი მაგნიტური ველის ენერჯიის მაქსიმალური რაოდენობა.



სურ.1: M პარამაგნეტიკის მაგნიტური მომენტის პროცესია მუდმივ მაგნიტურ ველში H_0 . H_0 მუდმივი ველის მიერ შექმნილი ბრუნვით მომენტის ზემოქმედებით მაგნიტური მომენტი ასრულებს ბრუნვით მოძრაობას ლარმორის სიხშირით $\omega_L = \gamma H_0$.

ახლა განვიხილოთ ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი კვანტური თვალთახედვით.

მუდმივი მაგნიტური ველის H_0 არ არსებობისას გაუწყვილებელი ელექტრონების მიმართულება ქაოსურია, ენერჯის მიხედვით ისინი გადაგვარებულ მდგომარეობაში იმყოფებიან. როგორც კი გარედან მოვდებთ მუდმივ მაგნიტურ ველს სიმძლავრით H_0 , მაგნიტური მომენტების პროექციები ამ ველის მიმართულებით მიიღებენ გარკვეულ მნიშვნელობას და გადაგვარება მოიხსნება ანუ მოხდება ელექტრონის ენერგეტიკული დონეების E_0 გახლეჩვა (ზეემანის ეფექტი).



სურ.2 ელექტრონის ენერგეტიკული დონის გახლეჩვა მუდმივ მაგნიტურ ველში.

E_0 - დონე მაგნიტური ველის მოდების გარეშე. E_1 და E_2 - დონეები, წარმოქმნილი მაგნიტური ველის მოდებისას.

წარმოქმნილი ქვედონეებს შორის მანძილი დამოკიდებულია H_0 მაგნიტური ველის დამაბულობაზე და ტოლია $E_1 - E_2 = \Delta E = g\beta H_0$ სადაც: g - სპექტროსკოპული გახლეჩვის ფაქტორი (ე.წ. g -ფაქტორი), β - ბორის მაგნეტონი, რომელიც ტოლია $9,274 \times 10^{-24}$ ჯ/ტლ. SI სისტემაში H_0 - ის მაგნიტური ველი უმჯობესია გამოვიყენოთ მაგნიტური ინდუქცია $B = \mu_0 H$, სადაც μ_0 - თავისუფალი სივრცის გამჭოლისუნარიანობაა. ქვედონეებზე ელექტრონების განაწილება ემორჩილება ბოლცმანის წესს, რომლის მიხედვითაც ქვედონეების დახასიათება თანაფარდობა განისაზღვრება გამოსახულებით $n_1/n_2 = \exp(-\Delta E/kT)$, სადაც k - ბოლცმანის მუდმივაა. T - აბსოლუტური ტემპერატურა. ახლა თუ სითბურ წონასწორობაში მყოფ კვანტურ სისტემას, რომლის შემადგენელი სპინები ენერგეტიკულ დონეებზე განაწილებულია ბოლცმანის კანონის მიხედვით, მოვდეთ მუდმივი მაგნიტური ველის პერპენდიკულარული მიმართულების ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველი და ვცვალოთ ამ უკანასკნელის ν სიხშირე. ამ ველის სიხშირეს შეიძლება მივანიჭოთ ისეთი ν_0 მნიშვნელობა, რომ მისი შესაბამისი $h\nu_0$ ენერგიის კვანტი ენერგეტიკული დონეების ენერგიების სხვაობის ტოლი გახდეს:

$$\Delta E = h\nu_0$$

საბოლოოდ მივიღებთ

$$\Delta E = h\nu_0 = g\beta H_0$$

ეს ბოლო ტოლობა რეზონანსის პირობას გამოსახავს. ის აღწერს იმ მდგომარეობას, რომლის დროსაც ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველი და კვანტური სისტემა რეზონანსში იმყოფება ერთმანეთთან. რეზონანსული ν_0 ან მასთან მდგომი სიხშირის ცვლად გარეშე ელექტრომაგნიტურ ველს უნარი აქვს შეუცვალოს შინაგანი ენერგია ჩვენს კვანტურ სისტემას. როდესაც ცვლადი ველი გადასცემს ენერგიას სისტემის სპინებს, მაშინ ხდება მათი აღზნება და მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე გადასვლა. სპინები მიერ ენერგიის შთანთქმის შედეგად ხდება ამ ცვლადი ველის ინტენსივობის შემცირება. ხოლო ელექტრონის გადასვლისას საწყის დონეზე ხდება ენერგიის გამოყოფა.

რადგან ბოლცმანის განაწილების შესაბამისად ქვედა დონეზე ელექტრონების რიცხვი მეტია ზედა დონესთან შედარებით, ($N_2/N_1 < 1$), ელექტრომაგნიტური გამოსხივება უფრო ხშირად გამოიწვევს ქვევიდან ზემოთ ინდუცირებულ გადასვლებს (ენერგიის შთანთქმა), ვიდრე ზევიდან ქვევით (ენერგიის გამოსხივება). ამიტომ საერთო ჯამში შეიმჩნევა პარამაგნიტური ნიმუშის მიერ ელექტრომაგნიტური ველის ენერგიის შთანთქმა. ასეთია ეპრ მოვლენის არსი. მეზობელი ზეემანის

დონეების სხვაობა დიდი არ არის ($\Delta E \ll kT$), ამიტომ გამოსხივების სიხშირე შეესაბამება მიკროტალღოვან ან რადიოსიხშირის დიაპაზონს. ნიმუშის მიერ ელექტრომაგნიტური ველის ენერჯის შთანთქმის შედეგად ენერგეტიკული დონეების დასახლებათა სხვაობა თანდათანობით გაქრება. ეს იმას ნიშნავს, რომ ქვევიდან ზემოთ ინდუცირებული გადასვლების რიცხვი (ენერჯის შთანთქმა) შემცირდება, ხოლო ზემოდან ქვემოთ გაიზრდება. იმის შემდეგ რაც ქვედა და ზედა დონეების დასახლებათა რიცხვი გათანაბრდება ($N_1 = N_2$), შთანთქმული კვანტების რიცხვი გაუტოლდება გამოსხივებული კვანტების რიცხვს. ამის შედეგად, როგორც წესი, ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმას აღარ უნდა ჰქონდეს ადგილი, მაგრამ სინამდვილეში ეს ასე არ არის.

იმის გასარკვევად, თუ რატომ ხდება რეზონანსის პირობის დროს ენერჯის შთანთქმა, უნდა გავითვალისწინოთ მაგნიტური რელაქსაცია. ამ მოვლენის არსი მდგომარეობს იმაში, რომ პარამაგნიტურ ნაწილაკებს უნარი შესწევთ ერთმანეთში გაცვალონ ენერჯია და ურთიერთქმედონ მათ გარემომცველ ატომებთან და მოლეკულებთან. მაგალითად კრისტალებში, სპინებს შეუძლიათ გადასცენ თავისი ენერჯია კრისტალურ მესერს, სითხეებში – გამხსნელის მოლეკულებს. სპინების სწრაფი რელაქსაციის შედეგად სისტემაში სპინები ასწრებენ ზემანის დონეების დასახლებათა თანაბარი თანაფარდობის აღდგენას, რომლის დროსაც ქვედა დონის დასახლებათა რიცხვი მეტია ზედა დონის დასახლებათა რიცხვზე $N_2/N_1 = \exp(-\Delta E \ll kT) < 1$ ამის შედეგად, ქვევიდან ზევით ინდუცირებული გადასვლებათა რიცხვი, რომლების განაპირობებენ ენერჯის შთანთქმას, ყოველთვის მეტი იქნება ზემოდან ქვემოთ გადასვლებათა რიცხვზე, ანუ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ენერჯის შთანთქმა მეტი იქნება, ვიდრე გამოსხივება.

ეპრ სპექტრის ძირითადი მახასიათებლებია – რეზონანსული ხაზის ინტენსიურობა, ფორმა და სიგანე, გ-ფაქტორი, ნაზი და ზენაზი სტრუქტურების კონსტანტები. პრაქტიკაში ჩვეულებრივად რეგისტრირდება შთანთქმის ზოლის პირველი და იშვიათად მეორე წარმოებული, რაც საშუალებას გვაძლევს გავზარდოთ მიღებული ინფორმაციის გარჩევადობა და მგრძობიარობა.

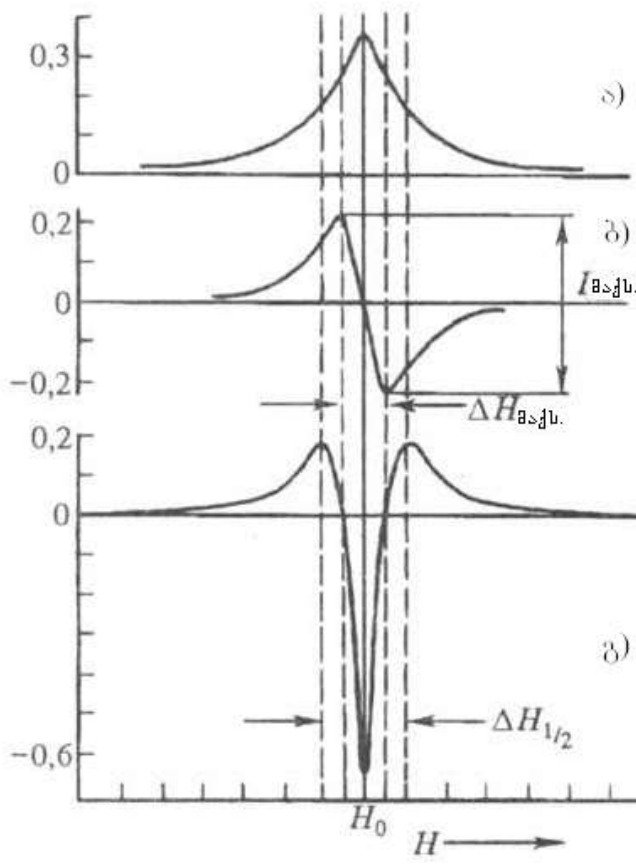
მაგნიტური რეზონანსის სპექტრები.

საკვლევ კვანტურ სისტემას ცვლადი ველი სისტემატიურად გადასცემს ენერჯიას. ამიტომ იგი მთელი ამ მოქმედების განმავლობაში ინტენსივობის ერთნაირი სიდიდითაა შემცირებული. კვანტური სისტემის მიერ ცვლადი მაგნიტური ველის ენერჯის მაქსიმალურ შთანთქმას, როგორც ავლნიშნეთ, რეზონანსული სიხშირის დროს აქვს ადგილი. მაგნიტური რეზონანსის მეთოდებით კვლევისას ხორციელდება მუდმივ მაგნიტურ ველში მოთავსებულ კვანტურ

სისტემაზე მოქმედი ცვლადი ველის ინტენსივობის შემცირების, ველის ენერჯის შთანთქმის სიდიდის ფიქსაცია. ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველის სიხშრისა და ამ ველის ინტენსივობის, ენერჯის დამოკიდებულების გადმომცემი მრუდი (შთანთქმის მრუდი) მაგნიტური რეზონანსის სპექტრის სახელს ატარებს.

მაგნიტური რეზონანსის სპექტრი გადმოგვცემს $I = f(H)$ დამოკიდებულებას, სადაც I შთანთქმის ინტენსივობაა. სპექტრის სიმეტრიული ზოლის ძირითადი პარამეტრებია: შთანთქმის ზოლის სიგანე, ფორმა, ინტეგრალური ინტენსივობა და g - ფაქტორი.

შთანთქმის ზოლის სიგანედ მიიჩნევენ სიხშრეების იმ უბანს, რომელზეც შთანთქმა ხდება. ხაზის ინტენსიურობა განისაზღვრება შთანთქმის მრუდის ფართობით (სურ.4 ა), რომელიც ნიმუშში პარამაგნიტური ნაწილაკების რიცხვის პროპორციულია. მათ რაოდენობას აფასებენ საკვლევი ნიმუშის და ეტალონის სპექტრების ინტენსიურობის შეფასებით. შთანთქმის მრუდის პირველი წარმოებულის რეგისტრაციისას (სურ.4 ბ) გამოიყენება ორმაგი ინტეგრირების პროცედურა. რიგ შემთხვევაში ინტეგრალური ინტენსიურობა შეიძლება მიახლოებით შევაფასოთ $S_{III} = I_{\text{მაკს}} (\Delta H_{\text{მაკს}})^2$ გამოყენებით, სადაც S_{III} - შთანთქმის მრუდის ფართობი, $I_{\text{მაკს}}$ - ხაზის ინტენსიურობა, $\Delta H_{\text{მაკს}}$ - ხაზის სიგანე. პირველი და განსაკუთრებით მეორე წარმოებულის (სურ.4 გ), ძალზედ მგრძნობიარეა შთანთქმის ხაზის ფორმის მიმართ.



სურვ. : ა) ეპრ-შთანტქმის ხაზი.ბ) შთანტქმის პირველი წარმოებული, გ) შთანტქმის მეორე წარმოებული; $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ - ხაზის სიგანე შთანტქმის მრუდის ნახევარსიმაღლეზე. $\Delta H_{\text{მკეს}}$ და $I_{\text{მკეს}}$ - შესაბამისად მაქსიმალური დახრილობის წერტილებს შორის ხაზის სიგანე და ინტენსიურობა.

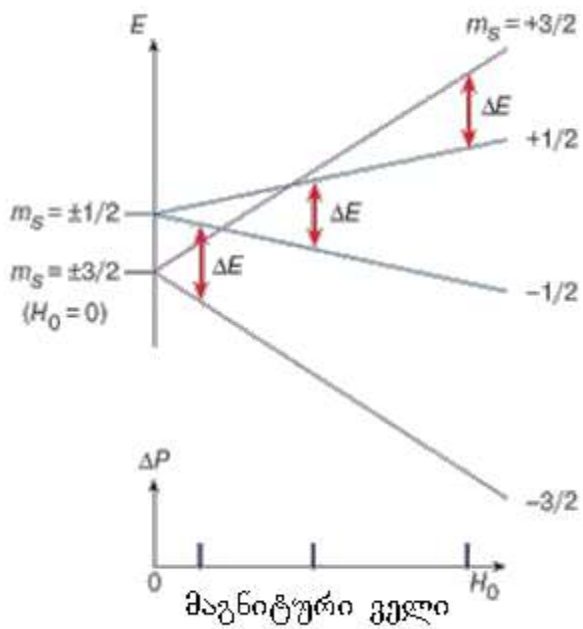
გ- ფაქტორი - ამ სიდიდეს სპექტროსკოპიული გახლეჩვის ფაქტორს უწოდებენ. ამ სიდიდით ხასიათდება ეპრ სპექტრში ხაზების მდებარეობა. მაგნიტური ველის რეზონანსული მნიშვნელობა გ- ფაქტორის პროპორციულია. გ- ფაქტორის სიდიდის გაზომვა გვადლევს მნიშვნელოვან ინფორმაციას ეპრ სიგნალის წყაროს შესახებ.

ეპრ-ის ნაზი სტრუქტურა.

თუ ატომის სპინური და ორბიტალური მომენტები განსხვავდებიან ნულისაგან, მაშინ სპინური და ორბიტალური მომენტების ურთიერთქმედების შედეგად (სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედება) ენერგეტიკული დონეები დამატებით გაიხლიჩება. ამის შედეგად, ეპრ სპექტრის სახე რთულდება და ერთი სპექტრული ხაზის ნაცვლად ჩნდება რამოდენიმე ხაზი. ამ

შემთხვევაში ამბობენ, რომ ეპრ სპექტრს აქვს ნაზი სტრუქტურა. ამ მოვლენის უკეთ გასაგებად განვიხილოთ ნაზი სტრუქტურის წარმოქმნა ქრომის ატომის ეპრ სპექტრის მაგალითზე. Cr^{3+} ქრომის იონს ჯამური სპინი $3/2$ აქვს (სამი გაუწყვილებელი ელექტრონი). შესაბამისად შესაძლებელია მაგნიტური კვანტური რიცხვის ოთხი მნიშვნელობა $m_s = 3/2, 1/2, -1/2$ და $-3/2$. აქ გახლეჩა ხდება ნულოვან ველში და ენერგეტიკული დონე იხლიჩება ორად, როლებიც შესაბამისად $m_s = \pm 3/2$ და $\pm 1/2$ მნიშვნელობას. (სურ.5)

მაგნიტურ ველში თვითოეული ეს დონე იხლიჩება ორ ქვედონედ. ელექტრონულ ზემანის დონეებს შორის გადასვლების გადარჩევის წესის გათვალისწინებით მივიღებთ შემდეგი გადასვლების სქემას (სურ.5)



სურ.4: Cr^{3+} ქრომის იონების ენერგეტიკული დონეების სქემა, რომელიც გვიჩვენებს ეპრ სპექტრის ნაზი გახლეჩვის წარმოქმნას.

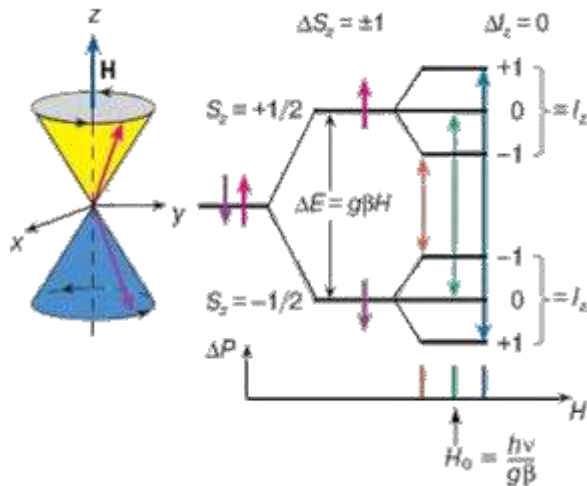
სურათიდან ჩანს, რომ რეზონანსის პირობა შესრულდება მაგნიტური ველის სამი სხვადასხვა მნიშვნელობისას, რომლის შედეგად ეპრ სპექტრში წარმოიქმნება სამი რეზონანსული ზოლი, ანუ წარმოიქმნება ეპრ სპექტრის ნაზი სტრუქტურა.

ეპრ-ის ზენაზი სტრუქტურა.

თუ პარამაგნიტური ნიმუშში გაუწყვილებელი ელექტრონების გარდა კიდევ შეიცავს საკუთარი მაგნიტური მომენტის მქონე ატომურ ბირთვებს (^1H , ^2D , ^{14}N , ^{13}C და ა.შ), მაშინ

ელექტროული და მაგნიტური მომენტების ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ზენაზი სტრუქტურა.

განვიხილოთ ზენაზი სტრუქტურის წარმოქმნა გაუწყვილებელი ელექტრონის ურთიერთქმედებით აზოტის პარამაგნიტურ ბირთვთან (სურ.5)



სურ.5: ენერგეტიკული დონეების სქემა,რომლიც გვიჩვენებს NO პარამაგნიტური მოლეკულის ეპრ სპექტრის ზენაზ სტრუქტურას.

თუ გაუწყვილებელი ელექტრონი ლოკალიზებულია აზოტის ბირთვთან ახლოს, მაშინ ელექტრონზე მოქმედ გარე მაგნიტურ ველს H ემატება აზოტის ბირთვის მაგნიტური მომენტის მიერ შექმნილი მაგნიტური ველი. აზოტის ბირთვის სპინი $I = 1$, ამიტომ შესაძლებელია მაგნიტური მომენტის სამი პროექცია – გარე მაგნიტური ველის პერპენდიკულარული, პარალელური და ანტიპარალელური. ამ ბირთვული სპინის ორიენტაციებს შესაბამება მაგნიტური კვანტური რიცხვები $m=+1, 0, -1$. ამის შედეგად გაუწყვილებელი ელექტრონის აზოტის ბირთვთან ურთიერთქმედების შედეგად გაუწყვილებელი ელექტრონის თვითოეული ზეემანის დონე გაიხლიჩება სამ ქვედონედ. ასე რომ, ზენაზი ურთიერთქმედების წყალობით ნიტროქსილური რადიკალის ეპრ სპექტრში წარმოიქმნება სამი ხაზი,რომელიც შეესაბამება აზოტის ბირთვის მაგნიტური მომენტის სამ შესაძლო ორიენტაციას ($m=+1, 0, -1$).

ზემოთ ჩამოთვლილი ეპრ სპექტრის მახასიათებლები: g - ფაქტორი, ნაზი და ზენაზი ეპრ სპექტრის სტრუქტურა – წარმოადგენენ პარამაგნიტური ნიმუშის „პარპორტს“, რომლის მიხედვითაც შესაძლებელია მოვახდინოთ ეპრ სიგნალის წყაროს იდენტიფიკაცია და განვსაზღვროთ მისი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

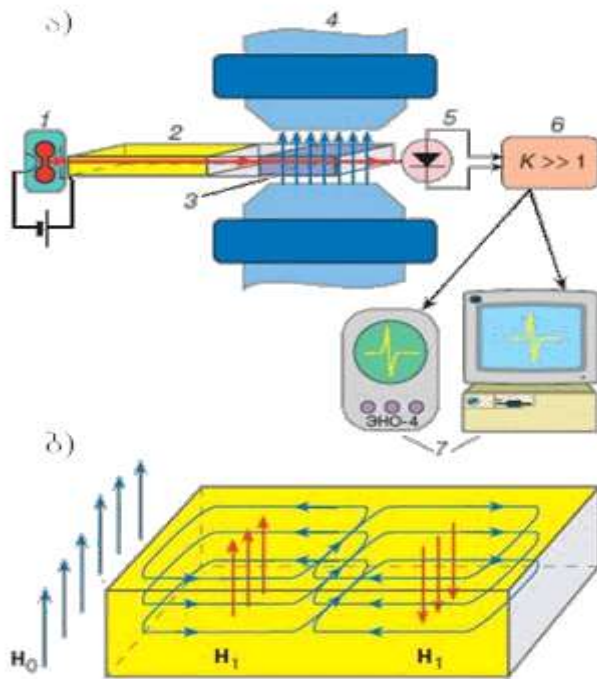
ეპრ სპექტრომეტრის აგებულება.

პარამაგნიტური რეზონანსის პირობის ექსპერიმენტულად შერჩევა შეიძლება ორი ხერხით. მუდმივ მაგნიტურ ველში ნიმუშის მოთავსებით და შემდეგ თანდათობით ელექტრომაგნიტური გამოსხივების სიხშირის ცვლილებით. რეზონანსული სიხშირის მიღწევისას ნიმუში დაიწყებს ენერგიის შთანთქმას. თუმცა მიკროტალღური სიხშირის ფართო დიაპაზონში ცვილება არც ისე ადვილია. ამიტომ უფრო ხშირად იყენებენ მეთოდს, როცა ცვლადი ველის სიხშირის მუდმივი მნიშვნელობისას ცვლიან მუდმივი მაგნიტური ველის დამაბულობას და ამით ასრულებენ რეზონანსის პირობას $h\nu = g\beta H_0$.

ეპრ სპექტრომეტრები შეიცავენ შემდეგ მოწყობილობებს:

1. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების გენერატორი (ხშირად ამისათვის იყენებენ ხელსაწყოს, რომელსაც კლისტრონი ეწოდება). თანამედროვე ეპრ სპექტრომეტრებში ხშირად იყენებენ გამოსხივებას სამ სანტიმეტრიან დიაპაზონში, რომელიც შეესაბამება $\nu = 10^{10}$ გერც სიხშირეს.
2. ტალღამტარები - წარმოადგენენ მეტალისაგან (მოვერცხლილი სპილენძი) დამზადებულ ღრუ მილებს—რომლებსაც განიკვეთში აქვთ მართკუთხა ფორმა. მათ დანიშნულებაა ელექტრომაგნიტური გამოსხივების გადატანა გენერატორიდან ნიმუშზე და ნიმუშიდან დეტექტორზე.
3. მოცულობით რეზონატორები, რომელთა შიგნით კონცენტრირდება ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ენერგია. რეზონატორის ცენტრალურ ნაწილში, სადაც მოთავსებულია ცვლადი მაგნიტური ველის კონები, თავსდება ნიმუში.
4. ელექტრომაგნიტი, რომლის პოლუსებს შორის მოთავსებულია რეზონატორი. ელექტრომაგნიტის ხვიაში გამავალი დენის ცვლილებისას შეიძლება ვარეგულიროთ მაგნიტური ველის დამაბულობა ელექტრომაგნიტის პოლუსებს შორის.
5. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების დეტექტორი.
6. დეტექტორიდან გამავალი სიგანლის ელექტრონული გამაძლიერებელი.
7. მარეგისტრირებელი ხელსაწყო, რომელზეც მიიღება ეპრ სიგნალი.

ეპრ სპექტრომეტრის სქემა მოცემულია ქვემოთ:



სურ.6: ა) – ეპრ სპექტრომეტრის სქემა. 1–მიკროტალღვაი გამოსხიოვების გენერატორი. 2–ტალღამტარი 3–რეზონატორი. 4–მაგნიტი. 5–მიკროტალღური გამოსხიოვების დეტექტორი. 6–ეპრ სიგნალის გამამლიერებელი. 7–მარეგისტრირებელი ხელსაწყო. ბ) მაგნიტური (ცისფერი ისრები) და ელექტრული (წითელი ისრები) ველების ძალწირების განაწილება რეზონატორში.

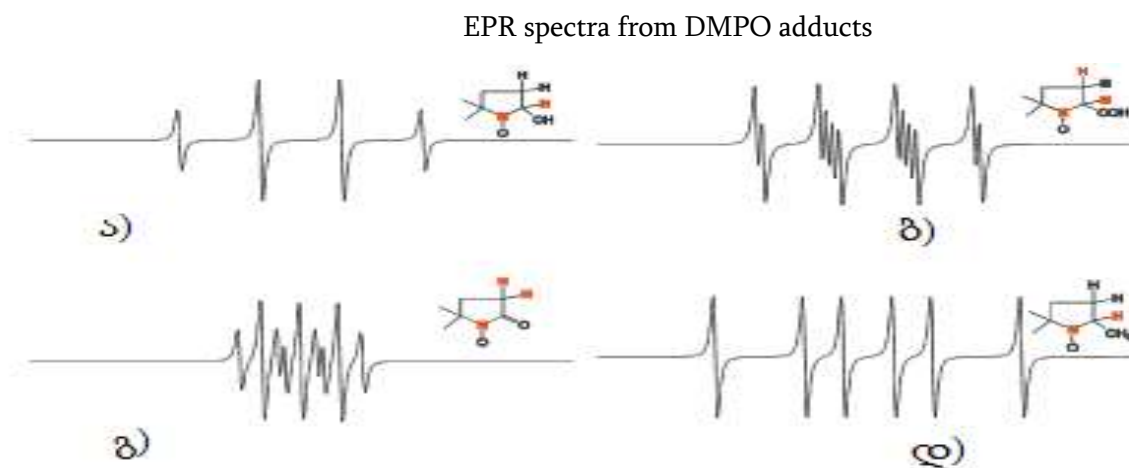
ელექტრონულ პარამაგნიტური რეზონანსის გამოყენება.

ეპრ მეთოდით შეიძლება განვსაზღვროთ პარამაგნიტური ნაწილაკების კონცენტრაცია და მოვახდინოთ მათი იდენტიფიკაცია ნებისმიერ აგრეგატულ მდგომარეობაში, რაც ძალზე მნიშვნელოვანია მათი მონაწილეობით მიმდინარე პროცესების კინეტიკისა და მექანიზმის კვლევისთვის. ეპრ-ის სპექტროსკოპია გამოიყენება რადიაციულ ქიმიაში, ფოტოქიმიაში, კატალიზში, დაჟანგვის და წვის რეაქციების, ორგანული თავისუფალი რადიკალების, იონ-რადიკალების, შეუღლებულ ბმინი პოლიმერული სისტემების რეაქციისუნარიანობის და აღნაგობის შესწავლისთვის. ეპრ მეთოდით წყდება სტრუქტურულ დინამიური ამოცანების ფართო სპექტრი. D და f – ელემენტების პარამაგნიტური იონების ეპრ სპექტრების დეტალური გამოკვლევა საშუალებას იძლევა იონის ვალენტური მდგომარეობის განსაზღვრა, კრისტალური ველის სიმეტრიის პოვნა. რაოდენობრივად განვსაზღვროთ იონების კომპლექსწარმოქმნის მრავალსაფეხურიანი პროცესების თერმოდინამიკა და კინეტიკა და ა.შ.

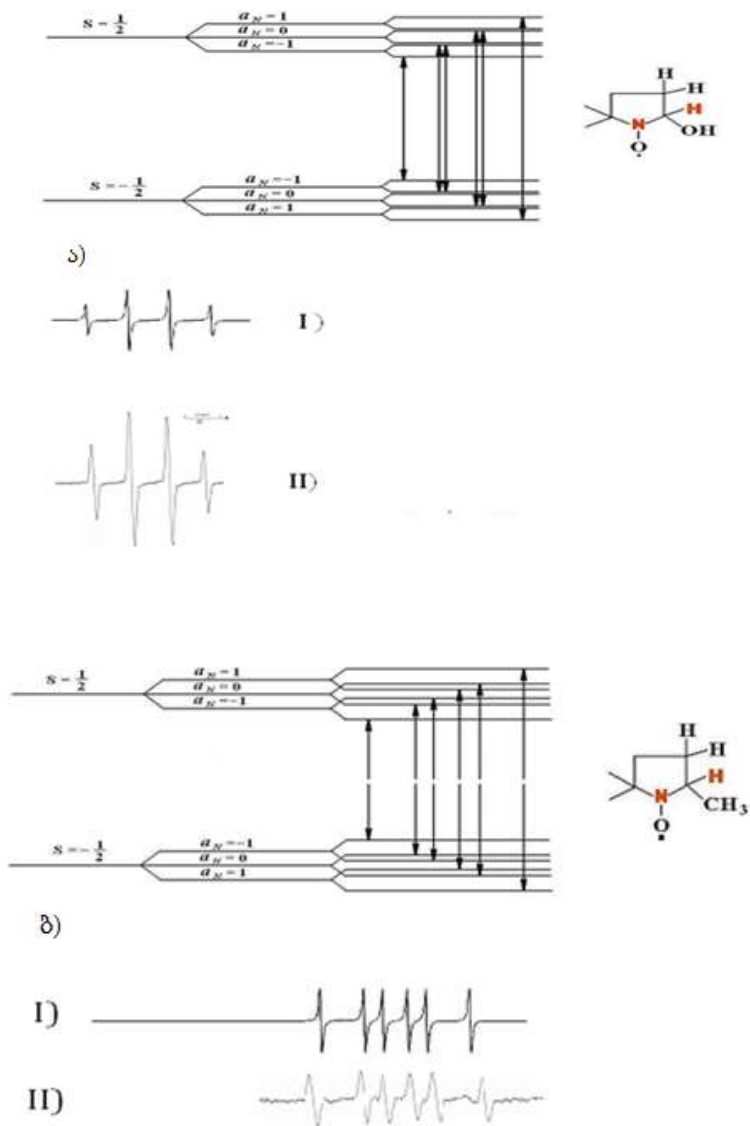
6. სპინ-ხაფანგების გამოყენება თავისუფალი რადიკალების ბუნებისა და აქტივობის დასადგენად

განსაკუთრებით საინტერესოა ჟანგბადის აქტიური ნაწილაკების აღმოჩენა და შესწავლა (ROS), რომლებიც გენერირებენ ცოცხალ ორგანიზმებში მეტაბოლური პროცესების დროს. ასეთი რადიკალები (ატომური წყალბადი, ჰიდროქსირადიკალები, ჟანგბადის სუპეროქსიდური რადიკალები და სხვ.) გამოირჩევიან სიცოცხლის უაღრესად მცირე დროებით და შესაბამისად უაღრესად დიდი აქტიურობით. მათი დაფიქსირება და შესწავლა ოთახის ტემპერატურაზე შესაძლებელია მხოლოდ ე.წ. სპინ-ხაფანგების გამოყენებით. სპინ-ხაფანგი წარმოადგენს ქიმიურად სინთეზირებულ მოლეკულას, რომელსაც გააჩნია სპეციფიურად მაღალი ლტოლვა თავისუფალი რადიკალების მიმართ. ისინი წარმოადგენენ თავისუფალი რადიკალების ჩამჭერებს. თავისუფალი რადიკალის ჩაჭერის შედეგად მიღებული კომპლექსი ე.წ. ადუქტი, წარმოადგენს ასევე თავისუფალ რადიკალს, მაგრამ სიცოცხლის გაცილებით დიდი დროით, რაც იძლევა მათი დაფიქსირებისა და შესწავლის შესაძლებლობას ოთახის ტემპერატურაზე, ამასთან აღსანიშნავია, რომ სხვადასხვა რადიკალების მიერთების შედეგად მიღებული ადუქტის ეპრ სპექტრის მიხედვით შეიძლება ცალსახად დავადგინოთ თავისუფალი რადიკალის ქიმიური ბუნება და შევისწავლოთ მისი კინეტიკა და ენერგეტიკა (სურ.7 და 8[34-35])

ერთ-ერთ პოპულარულ სპინ-ხაფანგს წარმოადგენს 5,5-დიმეთილ-1 პიროლინ-N-ოქსიდი (დმპო), რომლის მიერ სხვადასხვა თავისუფალი რადიკალების ჩაჭერის შედეგად მიღებული ადუქტის ეპრ სპექტრები წარმოდგენილია (სურ.7)



სურ.7. დმპო სპინ-ხაფანგის ადუქტის ეპრ სპექტრები სხვადასხვა თავისუფალი რადიკალის მიერთების შედეგად: ა) ჰიდროქსილის-OH რადიკალის მიერთებისას; ბ) OOH-რადიკალის მიერთებისას; გ) ჟანგბადის რადიკალის მიერთების დროს; დ) მეთილის რადიკალის მიერთების დროს



სურ.8. ადუქტის ეპრ ენერგეტიკული დონეების სისტემა

ა)ჰიდროქსილის რადიკალის მიერთებისას; ბ) მეთილის რადიკალის დაკავშირებისას

I – თეორიული სპექტრი; II - ექსპერიმენტული სპექტრი

7. ჩატარებული კვლევა

ეპრ მეთოდით TiO_2 -ის ნანოფხვნილების და ნანონაწილაკების კვლევის ძირითად ამოცანას წარმოადგენს თუ რამდენად ეფექტურად შეიძლება გამოყენებულ იქნას მიღებული ნანოკომპლექსები მეტალებთან დასმული ამოცანების გადასაწყვეტად. კერძოდ, ელექტრონის რამდენად ეფექტურ დონორებს წარმოადგენენ მეტალთან სინთეზირებული ნანოფხვნილები მათი ხილული სხივებით დასხივებისას, რაც აუცილებელია ROS-ჟანგბადის თავისუფალი რადიკალების გენერაციისათვის, მათი შემდგომი გამოყენებისათვის ვირუსებისა და ბაქტერიების გასანადგურებლად სხვადასხვა სისტემებში (წყალი, ჰაერი, სამედიცინო საშუალებების დეზინფექცია და სხვა) შემდგომში, მზის ენერჯის (ხილული სპექტრი) გამოყენება სინთეზირებული ნაწილაკების, როგორც კატალიზატორების საშუალებით წყლიდან წყალბადის აირის ეფექტურად მისაღებად, რაც დღეისათვის მსოფლიოს უმნიშვნელოვანეს პრობლემას წარმოადგენს.

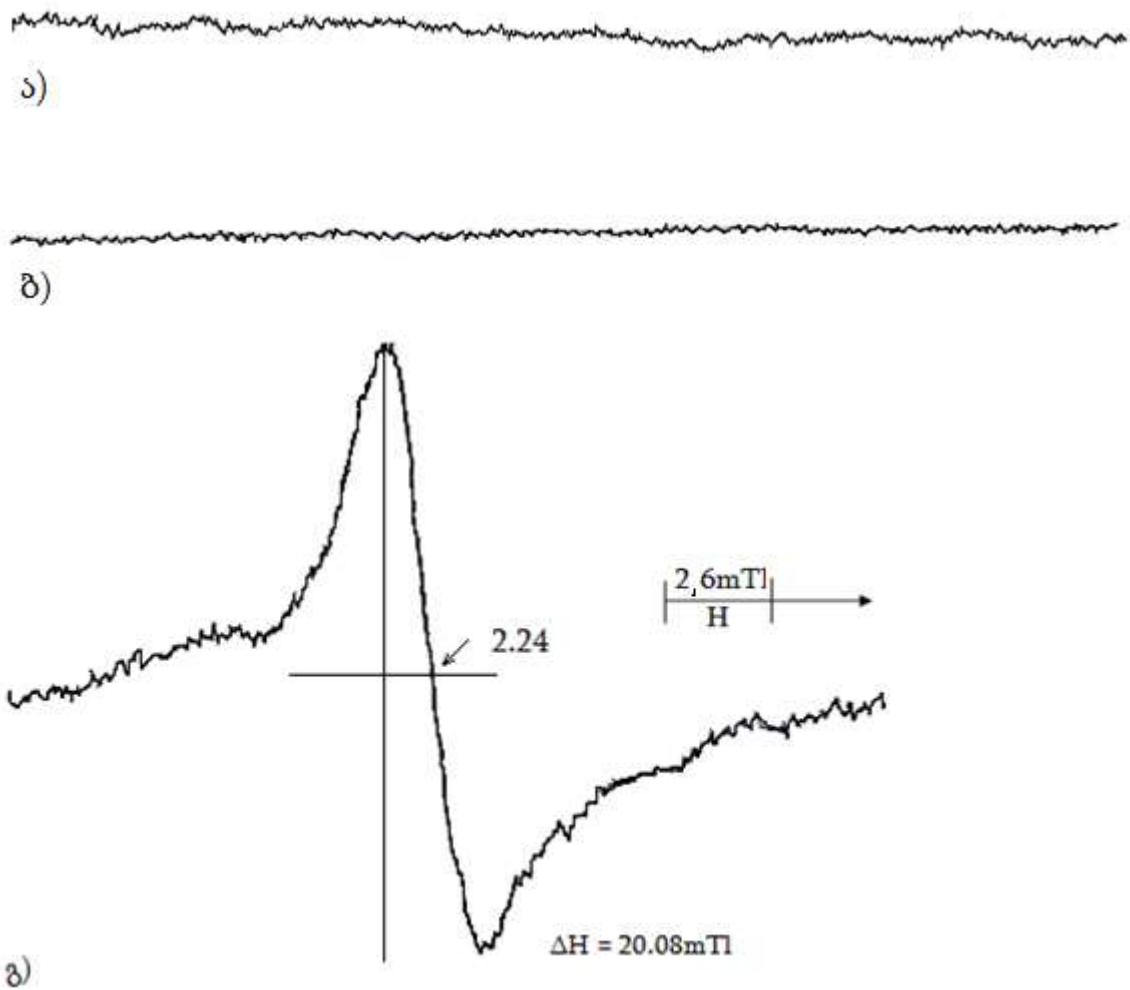
თავდაპირველად საჭირო იყო სხვადასხვა მეტალთა იონებით დაფარული TiO_2 -ის ნანოფხვნილების პარამაგნიტური (ეპრ) მახასიათებლების (სპექტრების) გადაღება და მათი ანალიზი.

მიღებული მეტალთა ნანოკომპლექსების შესწავლისას ჩვენ გადავიღეთ TiO_2 -ის ნანოფხვნილებისა და მიკროფხვნილების ეპრ სპექტრები, ასევე ეპრ სპექტრები იმ მეტალთა მარილებისა, რომლითაც შემდგომში იფარებოდა შესაბამისი ნანო- და მიკრო ფხვნილები, იმისათვის რომ თუ მათ ექნებოდათ საკუთარი ეპრ სპექტრები, ისინი გაგვეთვალისწინებინა გამოკვლეული სინთეზირებული ნანო - და მიკროფხვნილების ეპრ სპექტრების ანალიზის დროს.

უნდა აღინიშნოს, რომ ოთახის ტემპერატურაზე ჩვენს მიერ გამოკვლეულ TiO_2 -ის ნანოფხვნილებს ეპრ სპექტრი არ გააჩნიათ, ეპრ სპექტრი არ გააჩნიათ ასევე მარილებს: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 ;

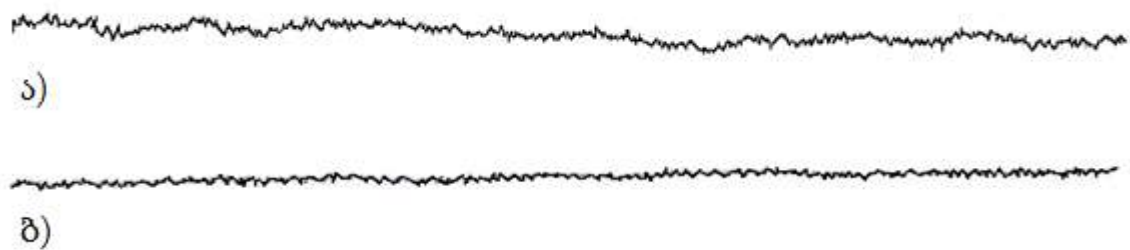
7.1. ეპრ გაზომვები

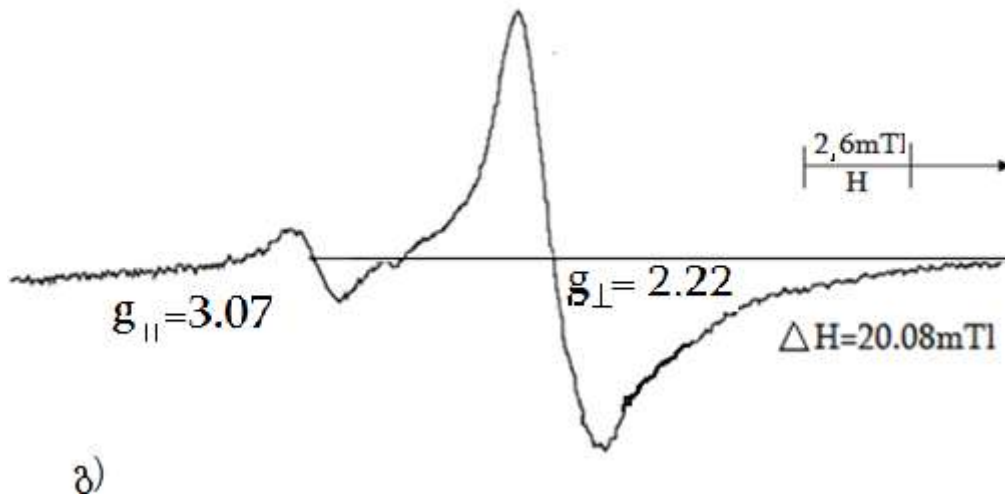
როგორც აღვნიშნეთ TiO_2 -ის ნანო და მიკრო ფხვნილებს არ გააჩნიათ ეპრ შთანთქმის სპექტრი, შესაბამის მარილებს, რომელთა მეშვეობითაც ქიმიურად იფარებიან ნანო და მიკრო ფხვნილები, არ გააჩნიათ ეპრ სპექტრი, მაგრამ დაფარვის შედეგად მიღებულ კომპლექსებს, ყველას ახასიათებთ ეპრ შთანთქმის სპექტი. ეს უკვე მიუთითებს იმაზე, რომ დაფარვის მომენტში ადგილი აქვს ამ მეტალთა იონების კომპლექსების წარმოქმნას, შესაბამისად TiO_2 -ის ნანო და მიკრო ფხვნილებთან ურთიერთქმედების შედეგად, ისინი ხდებიან პარამაგნიტურები.



სურ.1. ა) TiO_2 -ის ნანოფხვნილის ეპრ სპექტრი; ბ) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ მარილის ეპრ სპექტრი
 გ) CoB/TiO_2 ნანო ფხვნილის ეპრ სპექტრი.(გაზომვები ჩატარდა მაგნიტური ველის ფართო დიაპაზონში 0-450 mT);

CoB/TiO_2 -ის ნანოფხვნილებში უკვე დაიმზირება ეპრ სპექტრი გ-ფაქტორის მნიშვნელობით, $g=2.24$, ცენტრალური პიკის ნახევარ სიგანით $\Delta H=20.8 \text{ mTe}$.

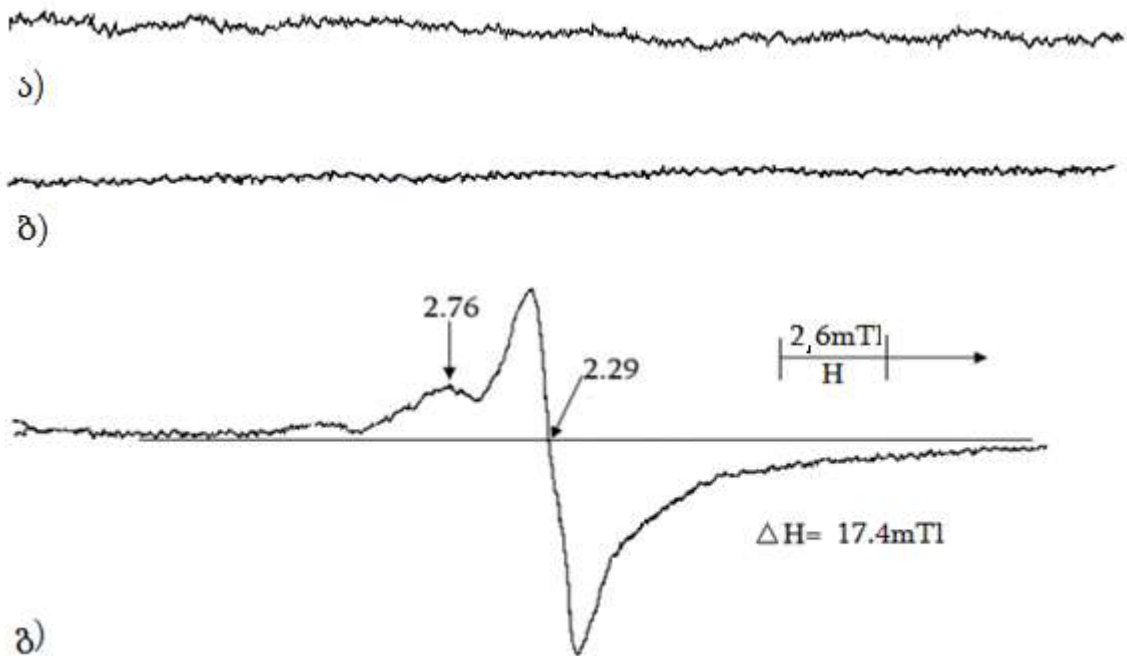




სურ.2. ა) TiO_2 -ის მიკროფხვილის ეპრ სპექტრი; ბ) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ მარილის ეპრ სპექტრი.

გ) NiB/TiO_2 მიკროფხვილის ეპრ სპექტრი

NiB/TiO_2 ნანოფხვილების ეპრ სპექტრი წარმოადგენს განიერ ანიზოტროპულ სინგლეტს
 $g_{\parallel} = 3.07$; $g_{\perp} = 2.22$; $\Delta H = 19.4 \text{ mTl}$;



სურ. 3. ა) TiO_2 -ის მიკროფხვილის ეპრ სპექტრი; ბ) AgNO_3 მარილის ეპრ სპექტრი. გ) Ag/TiO_2 მიკროფხვილის ეპრ სპექტრი; Ag/TiO_2 -ის მიკროფხვილის ეპრ სპექტრი წარმოადგენს განიერ ანიზოტროპულ სინგლეტს.

7.2. ეპრ გაზომვების შედეგები

როგორც აღვნიშნეთ Ti_2O -ის ნანო და მიკროფხვნილებს არ გააჩნიათ ეპრ შთანთქმის სპექტრი, ასევე მარილებს, რომლებითაც ქიმიურად იფარებიან ნანო და მიკროფხვნილები, მაგრამ დაფარვის შემდეგ, მათყველა კომპლექსს უჩნდებათ დამახასიათებელი ეპრ შთანთქმის სპექტრები. ეს უკვე მიუთითებს იმაზე, რომ დაფარვის პროცესში ადგილი აქვს ამ მეტალთა იონების TiO_2 -თან პარამაგნიტური კომპლექსების წარმოქმნას.

სურ.1. მოცემულია CoB/TiO_2 -ის კომპლექსების ეპრ სპექტრი

ა) TiO_2 -ის ნანოფხვნილის შესაბამისი ეპრ გაზომვის შედეგი.

ბ) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ მარილის შესაბამისი ეპრ გაზომვის შედეგი.

გ) CoB/TiO_2 -ის კომპლექსის შესაბამისი ეპრ სპექტრი.

ნანოფხვნილების ეპრ სპექტრის გადაღება მოხდა მაგნიტური ველის ფართო დიაპაზონში (0-450) mTl.

CoB/TiO_2 -ის კომპლექსის ეპრ სპექტრი წარმოადგენს განიერ ანიზოტროპულსინგლეტს შთანთქმის ხაზის ნახევარსიგანით $\Delta H=20,8mTl$ და $g=2,24$. ვვარაუდობთ, რომ სპექტრი წარმოადგენს Co^{2+} -ის იონებს, რომლებიც იკავებენ ჟანგბადის ვაკანსიებს[1].

NiB/TiO_2 -ის ნანოფხვნილების ეპრ სპექტრი წარმოადგენს განიერ ანიზოტროპულ სინგლეტს $g=2,22$ და $\Delta H=17,4mTl$, რომელიც მიეკუთვნება Ni^{2+} იონების კომპლექსებს TiO_2 -ის მოლეკულებთან[2].

სურ. 2.

ა) TiO_2 -ის ნანოფხვნილის შესაბამისი გაზომვის შედეგი.

ბ) $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ მარილის შესაბამისი გაზომვის შედეგი.

გ) NiB/TiO_2 -ის კომპლექსის შესაბამისი ეპრ სპექტრი.

სურ. 3

ა) TiO_2 -ის ნანოფხვნილის შესაბამისი ეპრ გაზომვის შედეგი.

ბ) $AgNO_3$ -ის მარილის შესაბამისი ეპრ გაზომვის შედეგი.

გ) Ag/TiO_2 -ის კომპლექსის შესაბამისი ეპრ სპექტრი.

Ag/TiO_2 -ის კომპლექსის ეპრ სპექტრი წარმოადგენს განიერ, ანიზოტროპულ სინგლეტს შთანთქმის ხაზის ნახევარსიგანით $\Delta H =17,4mTl$ და $g_2= 2,76$ და $g_1 =2,29$.

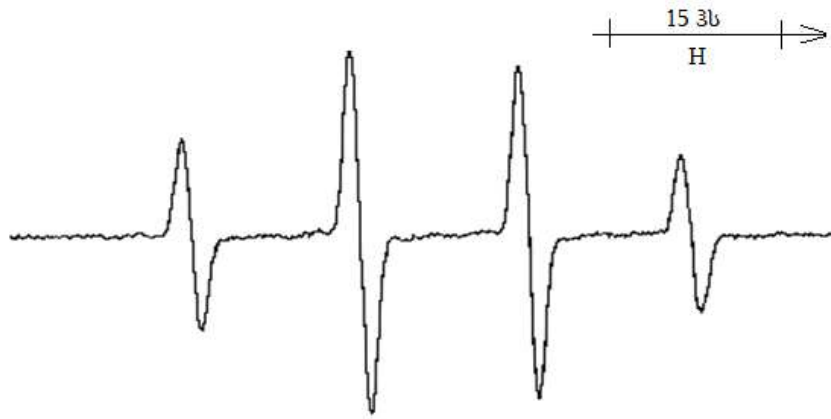
7.3. მიღებული შედეგების ანალიზი

სპექტრების ანალიზი მიგვითითებს, რომ მეტალთა იონებით TiO_2 -ის ნანოფხვნილების დაფარვისას ქიმიურად წარმოქმნილ კომპლექსებში ადგილი აქვს ღრმა სტრუქტურულ ცვლილებებს, სავარაუდოდ მეტალთა იონების მიერ ჟანგბადის ვაკანსიების დაკავებას [28].

მეტალთა იონების კომპლექსების TiO_2 -თან ეპრ სპექტრების ანალიზი მიუთითებს, რომ მეტალთა იონებით TiO_2 -ის ნანო და მიკროფხვნილების დაფარვისას ქიმიურად წარმოქმნილ კომპლექსებში ადგილი აქვს სტრუქტურულ ცვლილებებს, კერძოდ მეტალთა იონების მიერ ჟანგბადის ვაკანსიების დაკავებას. მიღებული შედეგები იმედს გვაძლევს, რომ ადგილი აქვს ელექტრონების ენერგეტიკული დონეების ცვლილებას, რომელიც შემდგომში შესაძლებლობას იძლევა ამ კომპლექსების ელექტრონების დონორად გამოყენებისა, სინათლის ხილული სპექტრით დასხივებისას [3, 5-7].

ბოლო წლებში უამრავი სამეცნიერო-ტექნოლოგიური კვლევები მიემდგვნა TiO_2 -ის საფუძველზე შექმნილი სხვადასხვა კომპოზიტების ფოტოკატალიზური თვისებების შესწავლას. ცნობილია, რომ TiO_2 -ნანოფხვნილები, ნანომილაკები და სხვა ავლენენ ფოტოკატალიზურ აქტივობას სპექტრის ულტრაიისფერ უბანში ნიმუშის დასხივებისას. ფოტოკატალიზური აქტივობის შესწავლის პირდაპირ მეთოდს წარმოადგენს ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის (ეპრ) მეთოდი [3, 5-7]. ამ მეთოდის საშუალებით შესაძლებელია არა მხოლოდ აღმოვაჩინოთ თავისუფალი რადიკალები, რომლებიც წარმოადგენენ ფოტოკატალიზური აქტივობის შედეგს, არამედ შევისწავლოთ და აღვწეროთ მათი ქიმიური ბუნება, რაც საშუალებას გვაძლევს დავადგინოთ შესასწავლი ნიმუშის ფოტოკატალიზური ეფექტურობა.

ცნობილია, რომ რკინის სულფატის თანაობისას წყალბადის ზეჟანგთან ერთად წყალხსნარში ადგილი აქვს ორვალენტური რკინის იონიდან ელექტრონის გადატანას წყალბადის ზეჟანგზე რის შედეგადაც იგი იმლება ჰიდროქსილ-იონად და ჰიდროქსი-რადიკალად, (ფენტონის რეაქცია), ჰიდროქსი-რადიკალი ჩაიჭირება სპინ-ხაფანგ (დმპო)-ს მიერ შესაბამისი სპინ-ადუქტის ეპრ სიგნალის წარმოქმნით ზენაზი კომპონენტების ინტესივობის თანაფარდობით: 1:2:2:1. და სპინ-ჰამილტონიანის პარამეტრებით $a_N=14,9$, $a_H=14,9\text{ჰს}$ (სურ. 6).



სურ. 6. $\text{TiO}_2 + \text{DMPO} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{ბუფ.} + \text{ულტ.ისფ. დასხ. დრო (2 წთ.)}$

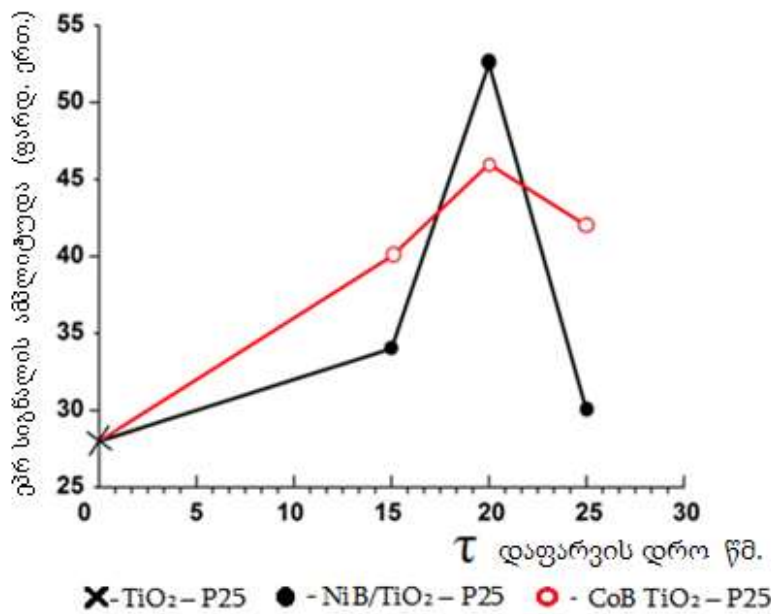
ჰიდროქსი –რადიკალის მიღების ამ ხერხს ხშირად იყენებენ სხვადასხვა ნაერთების ანტიოქსიდანტური აქტივობის გასაზომად. ფენტონის რეაქციაში მონაწილე რეაგენტების თანმიმდევრობისა და კონცენტრაციების შერჩევით ჩვენ მივალწიეთ ადუქტის სპექტრის ინტენსივობის დიდ მნიშვნელობას. ჩვენ შევცვალეთ რკინის სულფატი როგორც ელექტრონების დონორი TiO_2 -ით, რომლის დასხივებისას ულტრაიისფერი (უ.ი.) სხივებით მივიღეთ ადუქტის სპექტრი 1:2:2:1 , რაც ნიშნავს რომ სპინ –ხაფანგმა მიიერთა ჰიდროქსი –რადიკალი და TiO_2 -ის დასხივებისას უ.ი სხივებით იგი გახდა ელექტრონების დონორი. ექპერიმენტის შემდგომ ეტაპზე, მორეაგირე ნივთიერებების შემადგენლობიდან გამოვრიცხეთ წყალბადის ზეჟანგი. მორეაგირე ნივთიერებებს წარმოადგენდნენ – TiO_2 (ანატაზი 44მკმ)–დმპო –ფოსფატის ბუფერი (PH-7,2) ,უ.ი/ დასხივება 2 წთ. მივიღეთ იგივე სპექტრი რაც წინა შემთხვევაში, სპექტრის ინტენსივობის შემცირებით. როდესაც ანატაზი (44მკმ)–ის მაგივრად გამოვიყენეთ TiO_2 -P25 დეგუსსა (86%-ანატაზი/ 14%-რუტილი) სპექტრის ინტენსივობა გაიზარდა 3–ჯერ (სურ.7).



სურ. 7 (I) TiO_2 (44მკმ) + DMPO + ბუფ. + ულტ.ისფ. (2 წთ.) pH = 7.2

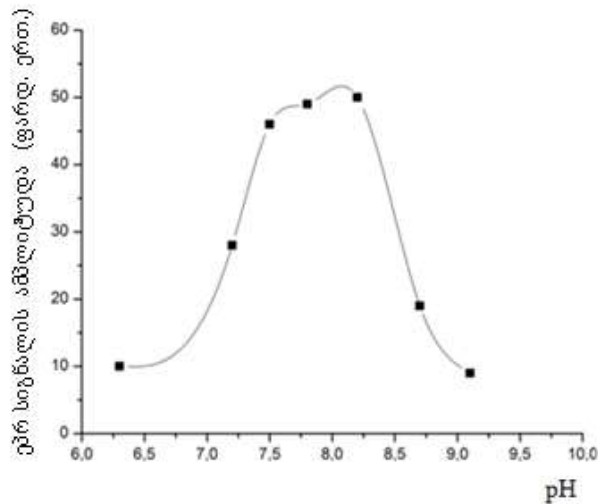
(II) $\text{TiO}_2 + \text{P25} + \text{DMPO} + \text{ბუფ.} + \text{ულტ.ისფ. (2 წთ.) pH = 7.2}$

შემდგომი ექსპერიმენტები დაკავშირებული იყო CoB-ით და NiB-ით დაფარული TiO₂ P-25 ნანოფხვნილების აქტივობის გაზომვასთან, დაუფარავი TiO₂ -ის P25 -თან შედარებით. ეპრ სპექტრების გადაღებისა და მათი ანალიზის შედეგად აღმოჩნდა რომ NiB-ით TiO₂ –P25 დაფარვის შედეგად (დაფარვის დრო 15წმ) თავისუფალი რადიკალების გამოსავალი გაიზარდა 15,4 % ,ხოლო თუ დაფარვის დროს გავზრდით 20 წმ–დე, გამოსავალი იზრდება –44,6%–მდე, ხოლო CoB-ით დაფარვისას 15 წმ–ის განმავლობაში აქტივობა იზრდება 27,7 %-ით.შემდგომმა გაზომვებმა, რომლებიც დაკავშირებული იყო NiB-ით და CoB-ითTiO₂ -ის(P25)-ის დაფარვასთან, (დაფარვის დრო 20 წმ და 25წმ) გვიჩვენა რომ დაფარვის ოპტიმალური დრო ორივე შემთხვევაში ტოლია 20წმ–ისა, ამ შემთხვევაში ეპრ სიგნალის ამპლიტუდა მაქსიმალურია. (სურ.8)



სურ 8. წარმოადგენს დაუფარავი TiO₂ – P25– ის შესაბამისი ეპრ სიგნალის ინტენსივობის შედარებას NiB–თი და CoB –ით დაფარული ნიმუშის ეპრ სიგნალის ინტენსივობასთან, დაფარვის სხვადასხვა დროის შემთხვევაში

შემდგომი გაზომვები დაკავშირებულია სიგნალის ინტენსივობის დამოკიდებულების გაზომვასთან ბუფერის სხვადასხვა PH-ზე (სურ. 9); როგორც გაზომვებმა გვიჩვენა PH-ის გაზრდისას 6.0–დან–9,5–მდე ეპრ სიგნალის ინტენსივობა იზრდება და მაქსიმუმს აღწევს PH=8,2 დროს, ხოლო შემდეგ მცირდება მინიმუმამდე PH=9,5-ზე; იმავდროულად PH=8,7–ის შემდეგ კვარტეტის ინტენსივობა იწყებს შემცირებას და სპექტრში ჩნდება ერთნაირი ინტენსივობის მქონე ტრიპლეტი (სურ. 10-11)



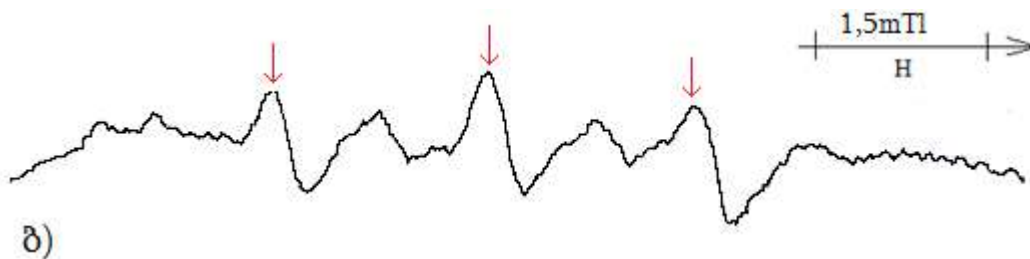
სურ. 9.

DMPO სპინ- ადუქტის ეპრ სიგნალის ამპლიტუდის (ფარდ. ერთ.) დამოკიდებულების გრაფიკი ხსნარის pH-ზე. (ნიმუში წარმოადგენს NiB /TiO₂ -P25 -ს დაფარვის დრო 20 წმ.)

ამრიგად (სურ. 9) -დან ჩანს, რომ NiB /TiO₂ -P25 ნიმუშის მაქსიმალური ეფექტურობა დაიშორება pH=8.3 მნიშვნელობის დროს. ხსნარის pH-ის გაზრდისას (pH=9.5) ხდება ადუქტის ეპრ სიგნალის შემცირება და მაღალი pH-ის მნიშვნელობის დროს (ტუტე არეში) კვარტეტი 1:2:2:1 გადადის ტრიპლეტში ინტენსივობით 1:1:1 (სურ. 10), ადუქტის სპექტრის ასეთივე ცვლილება დაიშორება pH-ის მნიშვნელობის შემცირებისას, მაგ. ბუფერის მაგივრად წყლის გამოყენებისას pH=5.5 (სურ. 11)

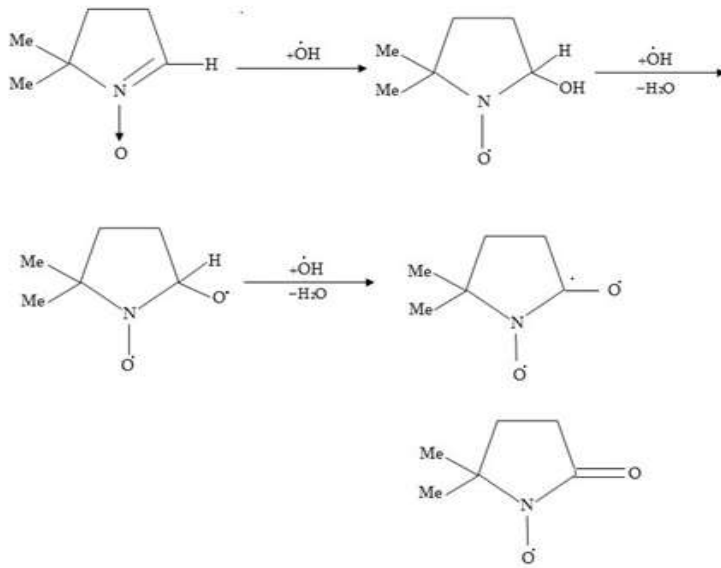


სურ. 10. NiB /TiO₂ -P25 -ის (დაფარვის დრო 20 წმ.) სპინ ადუქტის ეპრ სიგნალის (ფარდ. ერთ.) სიდიდე; სუსპენზიის ფოსფატის ბუფერში pH = 9.5



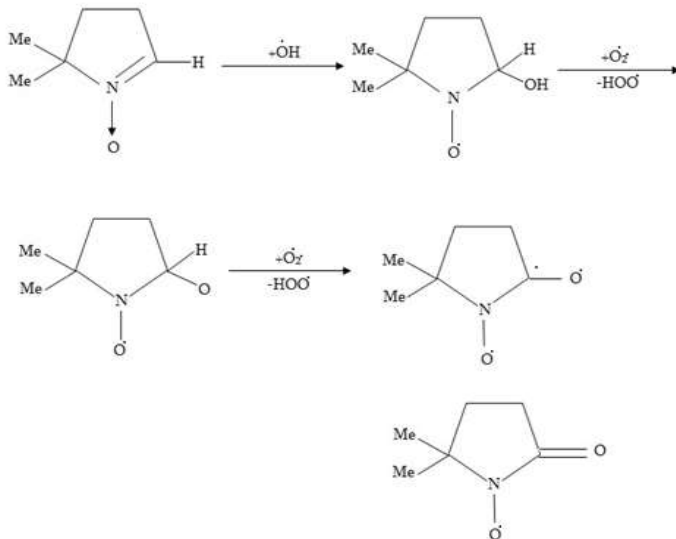
სურ.11. იგივე დამოკიდებულება, როგორც pH = 5.5 (გამოხდილი წყალი).

ადუქტის სპექტრის ცვლილების თეორიული ახსნა (pH=9.5)-თვის შესაძლებელია შემდეგი პროცესით (სურ.12):



სურ. 12

ადუქტის სპექტრის ცვლილების თეორიული ახსნა (pH=5.5)-თვის შესაძლებელია შემდეგი პროცესით (სურ.13):



სურ. 13

8. დასკვნები

1. TiO₂-P25 ნანოფხვნილების დაფარვისას მეტალთა იონებით (Ni, Co, Ag) ნიმუში ხდება პარამაგნიტური და შესაბამისად ფიქსირდება ეპრ სპექტრები. თუმცა, მათი დაფარვისას ოთახის ტემპერატურაზე ეპრ შთანთქმა არ გააჩნიათ. დადგენილია ეპრ სპექტრების სპინ-ჰამილტონიანის პარამეტრები: g ფაქტორები და ΔH_{pp} შთანთქმის სპექტრის სიგანე ნახევარსიმალლეზე.
2. TiO₂-P25-ის ნანოფხვნილების მეტალთა იონებით დაფარვამდე და დაფარვის შემდეგ OH რადიკალების ადუქტის ეპრ სიგნალის გაზომვამ აჩვენა, რომ დაფარვის შემდეგ ნიმუშის ფოტოაქტივობა იზრდება.
3. დადგენილია დაფარვის ოპტიმალური დრო-20წმ, როდესაც თავისუფალი რადიკალების გამოსავალი იზრდება Co²⁺ იონების დაფარვისას 44%-ით, ხოლო Ni იონებით დაფარვისას 50%-ით.
4. გადაღებულია საკვლევი ნიმუშების ფოტოაქტივობის ბუფერის pH-ზე დამოკიდებულების მრუდი. დადგენილია, რომ მაქსიმალური აქტივობა ფიქსირდება pH \approx 8.0 მნიშვნელობის დროს, ხოლო pH-ის მჟავურ და ტუტე უბნებში აქტივობა მცირდება.
5. მოყვანილია ადუქტის ეპრ სპექტრის pH-ზე დამოკიდებულების ცვლილების თეორიული ახსნა, როდესაც ბუფერი შეცვლილია სუფთა წყლით pH \approx 5.5, რაც დაკავშირებულია ადუქტის მოლეკულაში ჰიდროქსირადიკალის დაკავშირების ადგილას ჟანგბადის ატომის ჩანაცვლებით.

9. გამოყენებული ლიტერატურა

- [1]. M.Kaneko, I.Okura, "Photocatalysis: Science and Technology. Kodansha Springer, Tokyo (2002).
- [2]. M.Serpone, E.Peliretti, "Photocatalysis - Fundamentals and Applications", Eds., John Wile and Sons, New York (1989).
- [3]. M.Iyonaga, E.M.Chatouaki, K.Sunada, N.Ohnishi, K.Khashimoto, "Energy saving system using super-hydrophilic TiO₂ surfaces induced by solar light", Photocatalysis: Fundamentals and Applications. NIMS, Haiama, Kanegava, Japan (2004).
- [4]. L.Grinberga, J.Linitis, J.Kleperis, "Nanostructured TiO₂ layers for hydrogen production", International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology, 113, N9, pp. 66-71 (2012).
- [5]. S.Teekateeravej, J.Nishino, I.Nosaka, "Photocatalytic microreactor study using TiO₂ – coated porous ceramics", Journal of applied Electrochemistry, Special Issue: Heterogenous Photocatalysts, V.35,N7-8 (2005).
- [6]. A.L.Linsebigler, G.Lu, J.T.Yates, "Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results", Chem. Rev., Vol. 95, N3, pp. 735–758 (1995).
- [7]. T.N.Khoperia , "Electroless deposition in nanotechnology and ULSI", Microelectronic Engineering. Vol. 69, N2-4, pp. 384-390 (2003).
- [8]. Nature Materials, vol.3, No.4, April, 2004, p.197.
- [9]. E.R.Kutelia, L.G.Rukhadze, N.I.Maisuradze, B.G.Eristavi, D.I.Gventsadze, A.M.Akhalkatsi, T.A.Gavasheli, D.M.Daraselia, D.L.Djaparidze, A.D.Shengelaya, G.I.Mamniashvili, T.O.Gegechkori. "Investigation of morphology and magnetic properties of carbon powder nanoparticles doped by iron and cobalt atoms". Georgian Engineering News. ISSN 1512-0287, Vol. 55, N3, pp. 75-82 (2010).
- [10]. G.I.Mamniashvili, T.O.Gegechkori, A.M.Akhalkatsi, T.A.Gavasheli, E.R.Kutelia, L.G.Rukhadze, D.I.Gventsadze. "Timing and spectral diagrams of magnetic video-pulse excitation influence on NMR spin-echo in magnets". J Supercond Nov Magn. Vol. 26, N4, pp. 1401-1404 (2013).
- <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10948-012-1869-6>
- [11]. T.N.Khoperia et al., "Nanotechnologies for Fabrication of Photocatalysts, Composites and Electronic Devices", 210th Meeting of the Electrochemical society, Cancun, Mexico (2006).
- [12]. A.Kudo, H.Kato, I.Tsuji, "Strategies for development of visible-light-driven photocatalysts for water splitting", Chemistry Letters Vol. 33 (2005), No. 12 p. 1534.
- [13]. A.Fujishima, K.Hashimoto, T.Watanabe, "TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications", Tokyo: BKG, 1989.
- [14]. R.D.Shaller, V.I.Klimov, "High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: implications for solar energy conversion", Phys. Rev. Lett. Vol. 92, p. 186601 (2004).
- [15]. K.Ishibashi, A.Fujishima, T.Vatanabe, K.Hashimoto, "Detection of Hydroxyl radicals in the TiO₂ photocatalysts", Journal of Photochemistry A: Chemistry, Vol. 134, pp. 139 – 142 (2000).
- [16]. T.Minabe et. all. "Effect of Thermal and Evacuating treatments on Photo induced Hydrophilic Conversion at TiO₂ Surface", Electrochemistry, Vol. 68, N10, pp.779-782 (2000).

[17]. D.BaHneman, "Photocatalytic wather treatment: sear energy application", Solar energy V. 77, N5, pp. 445-459 (2004).

[18]. S.Liao, H.Donggen, D.Yu, at all. "Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ Photocatalysts and their Photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry Vol. 168, N1-2, pp.7-13 (2004).

[19]. T.J.Ozawa, M.Wasai, H.Tada et all "Low-temperature synthesis of anatase-brookite composite nanocrystals: the junction effect on photocatalytic activity", Journal of Colloidal and Interface Science Vol. 281, N2, pp. 510-513 (2005).

[20]. S.Yin, H.Hasegava, D.Maeda et all. "Synthesis of visible-light-active nanosize rytile Titania photocatalysis by low temperature dissolution precipitation process", Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry Vol. 163, pp. 1-8 (2004).

[21]. A.I.Figueroa, J.Bartolomé, J.M.García del Pozo, A.Arauzo, E.Guerrero, P.Téllez, F.Bartolomé, L.M.García, "Low temperature radio-frequency transverse susceptibility measurements using a CMOS oscillator circuit", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 324, N 17, pp. 2669-2675 (2012).

[22]. T.N.Khoperia, G.I.Mamniashvili. N.Khoperia, T.I.Zedgenidze, D.Chavchanidze. "Competitive methods for fabrication of nanochips and replacement of Au, Ag and Pb with nonprecious metals". ECS Transactions, Vol. 25, N41, pp. 49-64 (2010).

[23]. T.N.Khoperia, T.I.Zedgenidze, T.O.Gegechkori. "Magnetic and catalytic properties of electroless nickel, Ni-P and Ni-P-Re thin films". ECS Trans. Vol. 25, No. 24, pp. 97-110 (2010).

[24]. T.Khoperia, G.Mamniashvili, M.Nadareishvili, T.Zedgenidze. "Competitive nanotechnology for deposition of films and fabrication of powder-like particles". ECS Trans. 35 (10), 17-30 (2011).

[25]. G.Mamniashvili, T.Gegechkori, M.Okrosashvili, E.Kutelia, A.Akhalkatsi, T.Gavasheli, D.Daraselia, D.Djaparidze, A.Shengelaya, A.Peikrishvili, D.Lesuer "Production of cobalt nanopowders by electron-beam technology and their NMR and magnetometry study", J. Magn. Magn. Mater. 2014, Available online 8 April 2014 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531400287X>

[26]. T.Gegechkori, G.Mamniashvili, E.Kutelia, L.Rukhadze, N.I.Maisuradze, B.G.Eristavi, D.I.Gventsadze, A.Akhalkatsi, T.Gavasheli, D.Daraselia, D.Djaparidze, A.Shengelaya, "Technology for production of magnetic carbon nanopowders doped with iron and cobalt nanoclusters", J. Magn. Magn. Mater. 2014, Available online 14 May 2014 <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314004405>

[27]. Z.Kovziridze, J.Heinrich, R.Goerke, G. Mamniashvili, Z.Chachkhiani, N.Mitskevich, G.Donadze. "Production of superparamagnetic nanospheres for hyperthermic therapy of surface (skin) cancer diseases". ICC3: Symposium 13: Ceramics for Medicine, Biotechnology and Biomimetics, IOP Conf, Series: Materials Science and Engineering 18 (2011) 192018 doi: 10.1088/1757-899X/18/19/192018.

[28]. J.Aneli, L.Nadareishvili, G.Mamniashvili, A.Akhalkatsi and G.Zaikov. "Gradiently anisotropic conducting and magnetic polymer composites". Chemistry & Chemical Technology, Vol.6, N3, pp. 285-289 (2012).

[29]. G.I.Mamniashvili, N.Z.Namoradze, I.G.Ratishvili, Yu.G.Sharimanov,"Proton Spin-Lattice Relaxation Time in Ordering VH_xAlloys". J. Phys. Chem. Sol. 66, N7, p.1192-1199 (2005).

[30]. G.M.Mrevlishvili, D.V.Svintradze, N.O.Dzhariashvili, L.O.Namishvili, G.I.Mamniashvili, Yu.G.Sharimanov, T.O.Gegechkori, "Collagen-DNA macromolecular complex study by the proton magnetic relaxation method". E-print arXiv.: cond-mat/0609667 (2006).

[31]. N.J.Dodd, A.N.Jha, "Photoexcitation of aqueous suspensions of titanium dioxide nanoparticles: an electron spin resonance spin trapping study of potentially oxidative reactions" *Photochemistry and Photobiology*, Vol. 87, pp. 632-640 (2011)

[32]. P.Wu, R.Xie, K.Imlay, J.Ku Shang "Visible-light-induced bacterial activity of titanium dioxide Co-doped with nitrogen and silver", *Envir. Science Technol.* Vol. 44, pp. 6992-6997 (2010).

[33]. C.He, Y.Yu, X.Hu, A.Larbot, "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films",

[34]. Feng Wu, Xiaoyun Hu, Jun Fan, Enhou Liu, Tao Sun, Limin Kang, Wenqian Hou, Changjun Zhu, Hanchen Liu. "Photocatalytic Activity of Ag/TiO₂ Nanotube Arrays Enhanced by Surface Plasmon Resonance and Application in Hydrogen Evolution by Water Splitting" *Plasmonics* 2013, 8, 501-508.

[35]. Cuoqiong Zhang, Zhao Zhao, Huaqiao Tan, Haifeng Zhao, Dan Qu, Min Zheng, Weixing Yu and Zaicheng Sun. "Hierarchical TiO₂ spheres decorated with Au nanoparticles for visible light hydrogen production" *RSC Advances* 2015, 5, 21237.

Applied Surface Science, Vol. 200, N1-4, pp. 239–247 (2002), DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00927-3.