

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ, ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР  
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ, САМАРҚАНД ДАВЛАТ  
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.ҒМ/Т.34.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ**

**МАХМАНОВ УРОЛ КУДРАТОВИЧ**

**ЕНГИЛ ФУЛЛЕРЕНЛАР ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) ЭРИТМАЛАРИДА  
МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ КЛАСТЕРЛАНИШИ ВА УНИНГ  
ЭРИТМАЛАРНИНГ ОПТИК ҲАМДА НОЧИЗИҚ-ОПТИК  
ХОССАЛАРИГА ТАЪСИРИ**

**01.04.05 – Оптика**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2017**

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)  
диссертацияси автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации  
доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам**

**Contents of the abstract of dissertation of the doctor of philosophy (PhD) on  
physical-mathematical sciences**

**Махманов Урол Кудратович**

Енгил фуллеренлар ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) эритмаларида молекулаларнинг  
кластерланиши ва унинг эритмалар оптик ҳамда  
ночизиқ-оптик хоссаларига таъсири .....3

**Махманов Урол Кудратович**

Кластеризация молекул легких фуллеренов ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ )  
в растворах и ее влияние на оптические и  
нелинейно-оптические свойства растворов .....20

**Makhmanov Urol Kudratovich**

Clusterization of molecules of light fullerenes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ )  
in solutions and its influence on optical and nonlinear  
optical properties of solutions .....38

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....41

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ, ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР  
ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ, САМАРҚАНД ДАВЛАТ  
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.27.06.2017.ҒМ/Т.34.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ**

**МАХМАНОВ УРОЛ КУДРАТОВИЧ**

**ЕНГИЛ ФУЛЛЕРЕНЛАР ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) ЭРИТМАЛАРИДА  
МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ КЛАСТЕРЛАНИШИ ВА УНИНГ  
ЭРИТМАЛАРНИНГ ОПТИК ҲАМДА НОЧИЗИҚ-ОПТИК  
ХОССАЛАРИГА ТАЪСИРИ**

**01.04.05 – Оптика**

**ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)  
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

**Тошкент – 2017**

**Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/FM25 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз(резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ([www.fti-kengash.uz](http://www.fti-kengash.uz)) ва «Ziyonet» Ахборот таълим порталда ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Коххаров Абдулмуталлиб Мамаджанович**  
физика-математика фанлари доктори

**Расмий оппонентлар:**

**Мукимов Камил Мукимович**  
физика-математика фанлари доктори, академик

**Семенов Денис Иванович**  
физика-математика фанлари доктори

**Етакчи ташкилот:**

**Тошкент давлат техника университети**

Диссертация ҳимояси Физика-техника институти, Ион плазма ва лазер технологиялари институти, Самарқанд давлат университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017. FM./T.34.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соат \_\_\_ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100084, Тошкент, Бодомзор йўли кўчаси, 2б-уй. Тел./факс: (+9871) 235-42-91, email: [lutr@uzsci.net](mailto:lutr@uzsci.net), Физика-техника институти мажлислар зали).

Диссертация билан Физика-техника институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин. ( \_\_\_ рақам билан рўйхатга олинган.) Манзил: 100084, Тошкент, Бодомзор йўли кўчаси, 2б-уй. Физика техника институти. Тел.:(+9871) 235-30-41.

Диссертация автореферати 2017 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ да тарқатилди.

(2017 йил «\_\_\_» \_\_\_\_\_ даги \_\_\_ рақамли реестр баённомаси).

**С.Л. Лутпуллаев**

Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш раиси, ф.-м.ф.д., профессор

**А.В. Каримов**

Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш илмий котиби, ф.-м.ф.д., профессор

**С.А. Бахрамов**

Илмий даражалар берувчи илмий  
кенгаш қошидаги илмий семинар раиси,  
ф.-м.ф.д., профессор

## **Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Жаҳонда, ҳозирги кунда наноўлчамли системалар физикаси соҳасининг жадал ривожланишида углероднинг янги аллотроп шакллари, жумладан  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари муҳим ўрин эгаллайди. Изоляцияланган  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари молекулаларининг турли органик эритувчиларда ўзини тутиши уларнинг эритмаларда ўз-ўзидан ташкил бўлиш ҳамда турли шакл ва ўлчамдаги наноагрегатлар ҳосил қилишга мойиллигини кўрсатади. Фуллерен наноагрегатлари ноёб физик хоссалар намоён этади ва бу уларни яқин келажакда фан ва техниканинг муҳим соҳаларида қўлланилишида истиқболли мавжудлигини кўрсатади. Шу жиҳатдан бу йўналишда содир бўладиган физик жараёнларни тадқиқ этиш замонавий физиканинг муҳим вазифалардан бири бўлиб қолмоқда.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда замонавий нанофизика йўналишини ривожлантириш ҳамда бу йўналишда дунё миқёсида фундаментал муаммоларни ҳал этишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бу борада атомли кластерлар, нанотрубкалар, фуллеренлар, нанопленкалар, наногранулалар, наноғоваклар, нанотолалар каби турли наноструктурали системаларнинг ноёб физик хоссаларини тадқиқ қилиш ва синтез қилиш соҳасида сезиларли натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегиясига кўра, илмий-тадқиқот ва инновация фаолиятини рағбатлантириш, илмий ва инновация ютуқларини амалиётга жорий этишнинг самарали механизмларини яратиш масалаларига алоҳида эътибор қаратиш, шу жиҳатдан замонавий нанофизика соҳасида наноўлчамли заррачалар молекулаларининг ўз-ўзидан ташкилланиш ва ўз-ўзидан йиғилиш жараёнларининг асосий физик қонуниятларини ўрнатиш муҳим аҳамиятга эга.

Ҳозирги кунда жаҳонда фуллеренлар молекулаларининг ўз-ўзидан ташкилланиши ва эритмаларда фуллеренлар кластерларининг ҳосил бўлиш жараёнларини тадқиқ қилиш ҳамда кластерланишнинг фуллеренлар эритмалари оптик, ночизик-оптик хоссаларига таъсирини ўрганиш ўз-ўзидан ташкилланивчи системаларни бошқариш имконини беради. Бу жиҳатдан қўйидаги йўналишлардаги мақсадли илмий изланишларни амалга ошириш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади: эритмаларда фуллеренлар наноўлчамли агрегатларининг вужудга келиши ва кейинчалик ўсиши ҳақидаги олдин ўрнатилмаган фундаментал илмий қонуниятларни аниқлаш; бир ва икки компонентли органик эритувчиларда фуллеренлар молекулаларининг ўз-ўзидан ташкил бўлиш ва ўз-ўзидан йиғилишининг аниқ физик механизмларини аниқлаш; фуллеренлар эритмаларида мономолекуляр зич йиғилган ва ғовак фрактал наноагрегатлари синтезининг бошқариладиган селектив методларини ишлаб чиқиш; фуллеренларнинг кенг ораликдаги концентрацияларида молекуляр эритмаларининг электрон ютилиш спектрлари эволюциясини тадқиқ этиш; фуллеренларнинг молекуляр эритмаларида синтезланган турли ўлчамдаги наноагрегатлар билан лазер нурланишлари ўзаро таъсирининг хусусиятларини аниқлаш. Юқорида келтирилган йўналишлар бўйича олиб борилаётган илмий тадқиқотлар ушбу диссертация мавзусининг долзарблигини изоҳлайди.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида» ги Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4997-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегиясини келгусида амалга ошириш чора тадбирлари тўғрисида» ги Фармони ва 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон «Фанлар академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот иши республика фан ва технологиялари ривожланишининг II. «Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик»нинг устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** W.J. Blau, H.J. Byrne, H.W. Kroto ва бошқа америкалик олимлар томонидан эритмаларда фуллеренлар молекулалари агрегацияланишининг эритмалар оптик хоссаларига таъсири таҳлил қилинди. Н.О. Мчедлов-Петросян, В.Л. Аксенов ва бошқа МДХ олимлари қатор ишларида  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг турли органик эритувчиларда синтезланган наноагрегатларининг ўлчамли хусусиятларини нейтронларнинг кичик бурчакли сочилиш методида тадқиқ этишган. Бироқ адабиётлар таҳлиliga мувофиқ эритмаларда  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари молекулаларининг ўз ўзидан агрегацияланиш жараёнларининг эритма оптик ва ночизиқ оптик хоссаларига таъсири тўлиқ ўрганилмасдан қолмоқда.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ион-плазма ва лазер технологиялари институти илмий тадқиқот ишлари режасининг кўйидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган: ФА-Ф2-Ф146 «Фуллеренлар эритмаларида кластерланиш, ўз-ўзидан йиғилиш ва ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнлари» (2012-2016 йй.).

**Тадқиқотнинг мақсади**  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлар молекулаларининг бир ва икки компонентли органик эритувчиларда ўз-ўзидан агрегатланиш жараёнларининг асосий физик қонуниятларини ҳамда уларнинг эритмалар оптик ва ночизиқ-оптик хоссаларига таъсирини аниқлашдан иборат.

#### **Тадқиқотнинг вазифалари:**

$C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари молекулаларининг турли бир (толуол, бензол) ва икки (толуол+этанол, бензол+этанол ва толуол+ацетонитрил) компонентли органик эритувчилардаги ўз-ўзидан ташкилланиш ва ўз-ўзидан йиғилиш жараёнларини фуллеренларнинг эритмалардаги кенг ораликдаги концентрацияларида тажрибада тадқиқ қилиш;

фуллеренларнинг мувозанатли ва мувозанатсиз эритмаларида синтезланган  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатларининг (бу ерда  $m$  –наноагрегатлардаги мос ҳолда  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  молекулалари сони) структуравий ва ўлчамли хусусият-

ларини юкори даражада ажрата олишга эга ёритувчи электрон ва зондли микроскопия методларида аниқлаш;

$C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари эритмаларида ҳам мономолекуляр зич йиғилган кристаллсимон, ҳам ғовак фрактал  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари синтезининг бошқариладиган селектив методларини ишлаб чиқиш;

фуллеренлар мономолекуляр эритмаларининг электрон ютилиш оптик спектрлари ўзгаришининг хусусиятлари ва умумий қонуниятларини кенг ораликдаги  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  концентрацияларида ўрнатиш;

$C_{70}$  фуллеренининг бир ва икки компонентли органик эритувчилардаги эритмаларида лазер импульси эллипсли кутбланишининг ўз-ўзидан ночизикли бурилиш эффектини тадқиқ қилиш;

$C_{70}$  нинг толуолдаги ва толуол+ацетонитрил аралашмасидаги эритмаларида ночизикли синдириш кўрсаткичи ( $n_2$ ) ва ночизикли кубик қабул килувчанлик ( $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ) ларнинг аниқ қийматларини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти**  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг бир (толуол, бензол) ва икки (толуол+ацетонитрил, толуол+этанол, бензол+этанол) компонентли органик эритувчилардаги эритмаларидан иборат.

**Тадқиқотнинг предмети**  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари молекулаларининг ўз-ўзидан йиғилиши ва ўз-ўзидан ташкилланишининг физик механизмлари ва қонуниятлари,  $C_{70}$  фуллерени эритмаларида лазер нурланиши эллипсли кутбланишининг ночизикли ўз-ўзидан бурилиш эффекти ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Тадқиқотда ёритувчи электрон микроскопия усули, атом-кучли микроскопия усули, электрон спектроскопия усули ( $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари эритмаларининг электрон ютилиш спектрларини олиш), ночизикли спектроскопия усули ( $C_{70}$  фуллерени эритмаларида лазер нурланиши эллипсли кутбланишининг ночизикли бурилиши) қўлланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

$C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлар молекулаларининг органик эритувчиларда ўз-ўзидан йиғилиш ва ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнларининг умумий физик қонуниятлари аниқланган. Фуллеренларнинг кучли мувозанатсиз усулда тайёрланган (механик ротатор билан аралаштирилади) эритмаларида квазисферик шаклда ва фрактал ўлчами  $D \approx 2.16 \pm 0.03$  бўлган катта, ғовак  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари синтезланиши кўрсатилган;

мувозанатли усулда (эритмага ташқи механик таъсир кўрсатмасдан) тайёрланган  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  эритмаларида зич йиғилган мономолекуляр  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ҳосил бўлиши тажрибада кўрсатилган;

фуллеренларнинг бир ва икки компонентли органик эритувчилардаги эритмаларида синтезланган ғовак фрактал ва зич йиғилган кристаллсимон наноагрегатларининг диаметрдаги геометрик ўлчамлари мос равишда  $\sim 400$  нм ва  $\sim 50$  нм бўлиши аниқланган;

эритмаларда  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  молекулаларининг ўз-ўзидан агрегатланишининг физикавий модели яратилган.  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларнинг эритмалардаги бошланғич концентрациялари қанчалик катта бўлса, фуллерен моле-

кулаларининг ўз-ўзидан йиғилиши итерациялари сони ва синтезланаётган  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ўлчами шунча катта бўлиши аниқланган;

оптик спектроскопия усулида бевосита  $C_{60}$  (ёки  $C_{70}$ ) фуллереннинг ҳам толуолли, ҳам бензолли эритмаларини тайёрлаш жараёнида  $(C_{60})_m$  (ёки  $(C_{70})_m$ ) наноагрегатлари синтезланиши эритмалар электрон ютилиш спектрларининг бирданига ўзгаришларига олиб келиши аниқланган. Фуллеренларнинг толуол ва бензолдаги эритмаларининг электрон ютилиш спектрларининг айниқса қисқа тўлқинли қисмида (300÷410 нм соҳаси) мономолекуляр агрегатлар ҳосил бўлишига жуда сезгирлиги аниқланган;

$C_{70}$  фуллеренининг бир ва икки компонентли органик эритувчилардаги (толуол, бензол, толуол+ацетонитрил, толуол+этанол) эритмаларида импульсли лазер нурланиши ( $\lambda \approx 532$  нм) эллиптик қутбланишининг ўз-ўзидан ночизиқли бурилиш эффекти лазер нурланишининг эллиптик қутбланишида кузатилиб, чизиқли қутбланишида йўқолиши аниқланган;

$C_{70}$  фуллеренининг толуолдаги ва толуол+ацетонитрил аралашмасидаги эритмаларида фуллереннинг турли концентрациялари ва лазер нурланиши қутбланишининг турли эллиптиклик даражаларига мос ночизиқли синдириш кўрсаткичи ( $n_2$ ) ва ночизиқли кубик қабул қилувчанлик ( $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ) ларнинг аниқ қийматлари аниқланган.

#### **Тадқиқотнинг амалий натижалари:**

фуллеренлар эритмаларида турли шакл ва ўлчамдаги ҳам мономолекуляр зич йиғилган кристаллсимон, ҳам фрактал ғовак  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари олишнинг бошқариладиган селектив усуллари ишлаб чиқилган;

$C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари молекулаларининг эритмаларда агрегатланиш даражасини билвосита назорат қилишнинг оптик ва ночизиқ-оптик усуллари ишлаб чиқилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги**  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари эритмаларидаги наноўлчамли агрегатларни тадқиқ қилишда замонавий юқори аниқликдаги электрон микроскопик усулларнинг ва тажрибада фуллерен эритмаларидан ўтувчи лазер импульсининг қутбланиш хусусиятларини тадқиқ этишда умум қабул қилинган усулларнинг қўлланилганлиги ҳамда олинган тажриба натижаларининг қайта такрорланиши юқори даражада эканлиги билан асосланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Диссертация тадқиқоти натижаларининг илмий аҳамияти  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлар молекулаларининг органик эритувчилардаги эритмаларида ўз-ўзидан йиғилиш ва ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнларининг физик механизмларини тушунтириши ҳамда эритмалар оптик ва ночизиқ-оптик хоссаларининг ўзгариши билан фуллерен молекулаларининг ўз-ўзидан агрегатланиши орасидаги боғлиқликларни тушунтириш имконини беради.

Диссертация тадқиқотининг амалий аҳамияти шундан иборатки, эритмаларда  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлар молекулаларидан ташкил топган ҳам мономолекуляр кристаллсимон, ҳам фрактал ғовак наноагрегатларини олишнинг усуллари яқин келажакда замонавий нанотехнологияларда, материал-



шуносликда, куёш энергетикасида ва замонавий тиббиётда ишончли амалий ишлатилиши мумкин бўлган янги микро ва наноўлчамли структуралар олишда қўлланилиши имконини беради.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.**  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг турли эритувчилардаги эритмаларида фуллеренлар молекулаларнинг кластерланиши ва унинг эритмалар оптик ҳамда ночизиқ-оптик хоссаларига таъсирини ўрганиш натижалари асосида:

$C_{70}$  фуллеренининг турли органик эритувчилардаги эритмаларида юқори интенсивликдаги импульсли ёруғлик нурланиши эллиптик кутбланишининг ночизиқли ўз-ўзидан бурилиш эффекти бўйича олинган илмий натижалар Ф-2-49 рақамли «Ўта қисқа лазер импульсларининг квадрат ва кубик ночизиқли қабул қилувчанликлиги фазовий модуляцияланган муҳитлардаги ўзаро квазисинхрон таъсирлари» мавзусидаги грант лойиҳасида конденсирланган жисмлар учун ночизиқли параметрларнинг назарий аниқ қийматларини аниқлаш ва қиёсий таҳлил қилишда фойдаланилган (Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 23 августидаги ФТА-02-11/527-сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш конденсирланган муҳитлар оптик синдириш кўрсаткичига ночизиқли қўшимчалар ҳиссасини ҳамда ночизиқли оптик қабул қилувчанликни ўрнатиш имконини берган;

$C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренлари молекулаларининг эритмаларда ўз-ўзидан йиғилиши ва агрегатланишини юқори аниқликдаги электрон микроскопия ва оптик спектроскопия методлари асосида олинган натижалар Ф2-ФА-Ф147+Ф139 рақамли “Фотосинтезнинг бирламчи жараёнларида тўғри ва концентрланган куёш нури энергиясини юқори самарали ўзлаштирилишининг физикавий механизмларини ўрганиш” мавзусидаги грант лойиҳасида порфирин-фуллерен супрамолекуляр бирикмасининг спектрал характеристикаларини аниқлаш ҳамда ушбу бирикманинг зарядлар тақсимооти энергетик самарадорлигини баҳолашда фойдаланилган (Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 14 сентябрдаги ФТА-02-11/650-сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш супрамолекуляр системаларда ёруғлик индуцирланган электронлар оқимининг энергетик самарадорлигини баҳолаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Диссертация ишининг асосий натижалари 12 та халқаро ва 6 та республика миқёсидаги илмий-амалий анжуманларда муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 24 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола нашр этилган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация кириш, 4 та боб, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 130 бетни ташкил этган.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

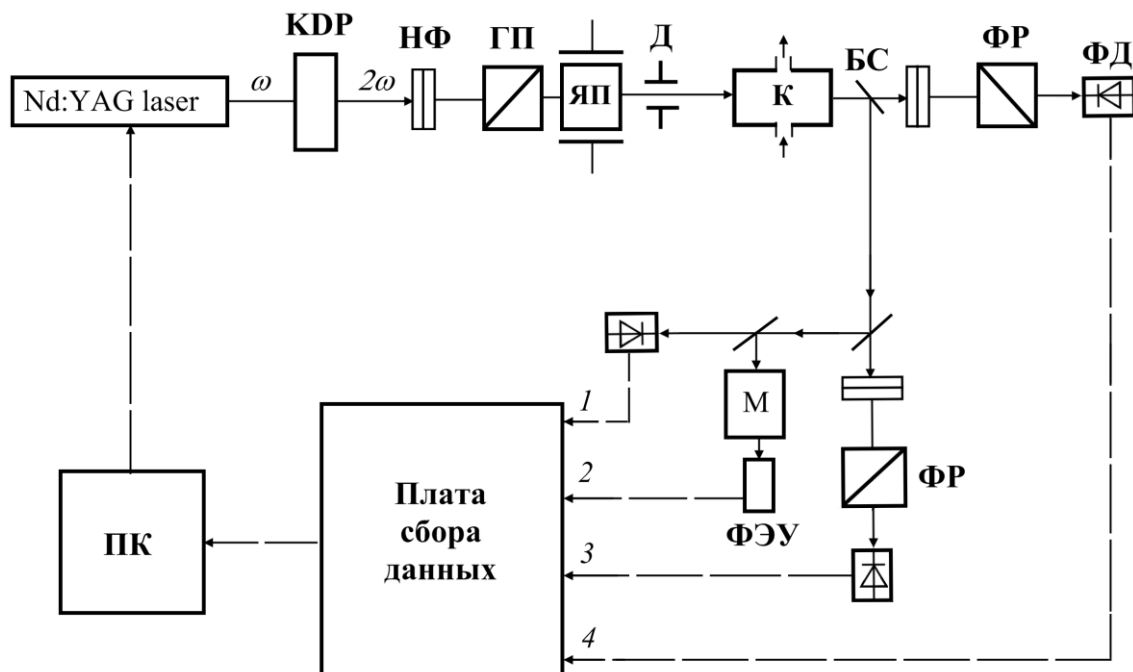
Диссертациянинг «**C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренларининг турли эритувчилардаги тадқиқотларининг замонавий ҳолати**» деб номланган биринчи бобида энгил C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренларининг ҳам органик, ҳам ноорганик эритувчилардаги назарий ва амалий тадқиқотларининг замонавий ҳолати таҳлили келтирилган. Мавжуд назарий ва амалий маълумотларнинг таҳлили асосида вазифаларнинг қўйилиши шакллантирилган.

Диссертациянинг «**Фуллерен молекулаларининг эритмаларда ўз-ўзидан агрегатланиш жараёнлари тадқиқотида қўлланилган тажриба усуллари**» деб номланган иккинчи бобида C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренлари молекулаларининг эритмалардаги агрегатланишини ўрганишда қўлланилган усуллар ёритилган. Фуллеренлар эритмаларида синтезланган (C<sub>60</sub>)<sub>m</sub> ва (C<sub>70</sub>)<sub>m</sub> (бу ерда m – мос ҳолда наноагрегатлардаги C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> молекулалари сони) наноагрегатларнинг структуравий хоссаларини тадқиқ қилишда фойдаланилган юқори ажрата олиш кучига эга ёритувчи электрон микроскоп (ЁЭМ) ва атомли ажрата олишга эга атом кучли микроскоп (АКМ) хусусиятлари эритмалар электрон ютилиш спектрларини қайд этишнинг қўлланилган усуллари ёритилган. C<sub>70</sub> фуллерени эритмаларини ночизикли-оптик тадқиқотини амалга оширишда қўлланилган тажриба қурилмаси тавсифи берилган.

C<sub>70</sub> фуллерени эритмаларида ночизикли-оптик кутбланишли эффектларни тадқиқ қилиш учун мўлжалланган тажриба қурилмаси ҳамда автоматлашган қайд этиш системасининг блок схемаси 1-расмда берилган. Нурланиш манбаи сифатида импульс давомийлиги 12÷15 нс бўлган модуляция асллигига эга бўлган YAG:Nd<sup>3+</sup> лазердан фойдаланилди. KDP кристаллида иккинчи гармоникага айлантирилганидан сунг нурланиш импульси энергияси ~50 мЖ бўлади. Нурланишнинг иккинчи гармоникаси (λ=532 нм) Глан призмадан (ГП) ўтказилади ва чизикли кутбланган нурланиш Поккельс ячейкасига (ЯП) йўналтирилади. Бунда Поккельс ячейкасига берилаётган электр потенциаллар фарқи кийматини ўзгартириб бориш ҳисобига, ўтаётган нурланиш кутбланишини – чизиклидан то доиравийгача бўлган кенг диапазонда ўзгартириш мумкин бўлади.

Фуллерен эритмалари билан ўзаро таъсир соҳасидаги лазер дастасининг диаметри ~3.5 мм ни ташкил этди. Тажриба давомида нурланиш энергиясини ўзгартириш мақсадида стандарт нейтрал ёруғлик филтрлари (НФ) ишлатилди. C<sub>70</sub> фуллерени эритмалари мавжуд кювета (К) нинг чиқишидаги эллиптик

қутбланган лазер нурланиши ориентациясининг ўзгаришини таҳлил қилиш учун икки ўзаро кесишувчи қутбланиш анализаторлари (Франк-Риттер ФР призмалари) ва калибрланган ФД-24 фотодиодлар (ФД) қўлланиладиган икки каналли схемадан фойдаланилади.



KDP – ночизикли оптик кристалл (1064 нм → 532 нм); НФ – нейтрал ёруғлик фильтрлари; ГП – Глан қутблагичи; ЯП – Поккельс ячейкаси; Д – диафрагма; К – фуллерен эритмали кювета; БС – ёруғлик бўлгич пластинка; ФР – Франка-Риттер призмаси; ФД – фотодиод; ФЭУ - фотоэлектрон кўпайтирувчи; ПК – шахсий компьютер

### 1-расм. Тажриба қурилмаси блок схемаси

Фуллерен эритмаси бўлган кювета орқали ўтган лазер дастасининг бир қисми ёруғлик бўлгич пластинка (БС) ёрдамида нурланишнинг энергетик ва спектрал характеристикаларини назорат қилишга йўналтирилди. Бу нурланишнинг биринчи ярми лазер системасининг энергетик характеристикасининг назорати ва ўлчаш каналидаги датчик сифатида ишлатиладиган фотодиодга йўналтирилади (1-расм, қайд этиш системасининг 1-канали). Нурланишнинг қолган ярми спектрнинг қадамли ўтказгич ёйилмасига созланган дифракцион МДР-204 монохроматорнинг (М) кириш тирқишига йўналтирилди. Монохроматорнинг чиқиш тирқишига фотоэлектронларни кўпайткич ўрнатилди ва нурланишнинг спектрал характеристикаларини ўлчайдиган каналда сигналга ишлов берилади (1-расм, қайд этиш системасининг 2-канали). Бир пайтнинг ўзида нурланишнинг қутбланиш, энергетик ва спектрал характеристикаларини қайд этиш учун реал вақт режимида шахсий компьютер базасида тажриба маълумотларини йиғиш ва қайта ишловчи қўзғалувчан автоматлаштирилган системадан фойдаланилди. Компьютер базасида автоматлаштирилган қайд этиш қурилмасининг қўлланилиши нафақат ўлчаш жараёнларини тезлаштиришни, балки сигналларни йиғиш ва ўртачалашнинг махсус дастурларини ишлатиш ҳисобига нурланиш-

нинг энергетик ва қутбланиш характеристикаларини ўлчашлардаги нисбий хатоликларни  $5\div 7\%$  гача камайтириш имконини берди.

Диссертациянинг «**C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренлари молекулаларининг эритмаларда ўз-ўзидан агрегатланиш жараёнларини электрон ва атом-кучли микроскопия усулларида тадқиқ қилиш**» деб номланган учинчи бобида бир қатор органик эритувчиларда C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренлари молекулаларининг ўз-ўзидан йиғилиш ва ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнларини тўғридан-тўғри кузатиш усуллари – ЁЭМ ва АКМ усуллари ёрдамида тажрибада тадқиқ этиш натижаларини ёритишга бағишланган.

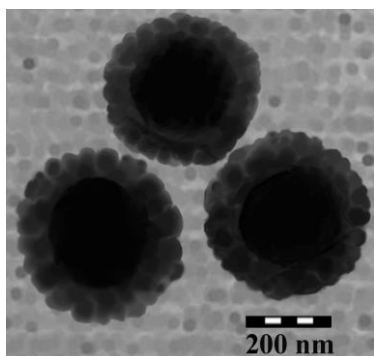
C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренларининг бошланғич «мувозанатли» эритмаларини тайёрлаш учун дастлаб органик эритувчига (масалан, толуолга, бензолга) миқдори ўлчанган кристаллсимон C<sub>60</sub> (ёки C<sub>70</sub>) фуллерети қўшилади. Кейинчалик олинган аралашма пробиркаларда ~14 сутка давомида хона ҳароратида (~25°C) қоронғу боксда сақланиб, бевосита ташқи механик таъсир кўрсатмасдан секинлик билан эритилади.

Худди шундай концентрациядаги C<sub>60</sub> (ёки C<sub>70</sub>) фуллеренининг мувозанатсиз эритмаси органик эритувчи (масалан, толуол, бензол) ва C<sub>60</sub> (ёки C<sub>70</sub>) фуллерети кукуни аралашмалари герметик ёпилган шиша колбада ~14 сутка мабойнида оддий механик аралаштириш йўли билан хона ҳароратида ҳосил қилинди. Эритмани даврий равишда аралаштириш «Multi RS-60» маркали («BioSan», Латвия) лаборатория ротатори ёрдамида 12 айл/мин частотада амалга оширилди.

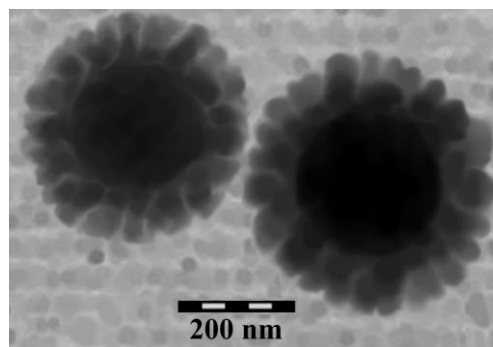
(C<sub>60</sub>)<sub>m</sub> ва (C<sub>70</sub>)<sub>m</sub> наноагрегатларининг ўлчамларини аниқлаш ва морфологик хусусиятларини ўрнатиш учун ўта юқори фазовий ажрата олиш кучи ~0.2 нм га эга бўлган LEO-912 AB маркали («ZEISS», Германия) ёритувчи электрон микроскопдан (ЁЭМ) фойдаланилди. Бунда ЁЭМ формвар пленкали мис тўри (тўрнинг стандарт диаметри 3.05 mm, 300 та ячейкали, Ted Pella Inc., АҚШ) сиртидаги тадқиқ этилаётган фуллеренлар эритмалари намуналари микрофотографиялари UTHSCSA Image Tool (UTHSCSA, АҚШ) махсус дастури ёрдамида рақамли форматда таҳлил қилинди.

Мувозанатсиз усулда тайёрланган C<sub>60</sub> фуллеренининг толуолли эритмасида биринчи 12÷14 кун ичида хона ҳароратида сақланишида фуллерен молекулаларининг ўз-ўзидан агрегатланиши ҳисобига диаметрдаги ўлчами  $d_0\approx 30\div 45$  нм бўлган нисбатан кичик, оралик “дискрет” C<sub>60</sub> агрегатларидан ташкил топган етарлича катта  $d\approx 380\pm 20$  нм диаметрдаги ғовак фрактал квазисферик шаклдаги (C<sub>60</sub>)<sub>m</sub> наноагрегатлар синтезланади (2а-расм).

Кучли мувозанатсиз усулда тайёрланган худди шундай эритмадаги бир хил шароит ва сақлаш муддатида C<sub>70</sub> молекулаларидан диаметрдаги ўлчами  $d_0\approx 35\div 45$  нм бўлган нисбатан кичик “дискрет” стабил C<sub>70</sub> агрегатларидан ташкил топган диаметри  $d\approx 280\div 350$  нм бўлган етарлича катта квазисферик шаклдаги ғовак (C<sub>70</sub>)<sub>m</sub> фрактал наноагрегатлар ҳосил бўлиши биз томонимиздан аниқланди (2б-расм). Дастлабки толуолдаги молекуляр эритмаларда C<sub>60</sub> ва C<sub>70</sub> фуллеренларнинг концентрациялари мос ҳолда ~2.2 ва ~1.0 г/л қилиб олинди.



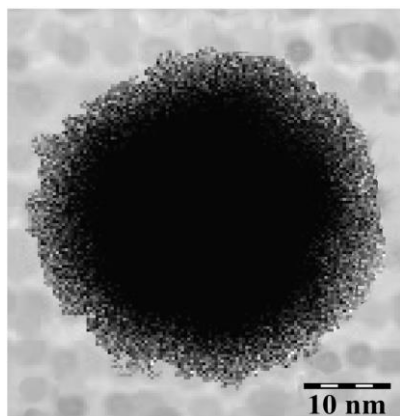
а – ғовак  $(C_{60})_m$  наноагрегатлари



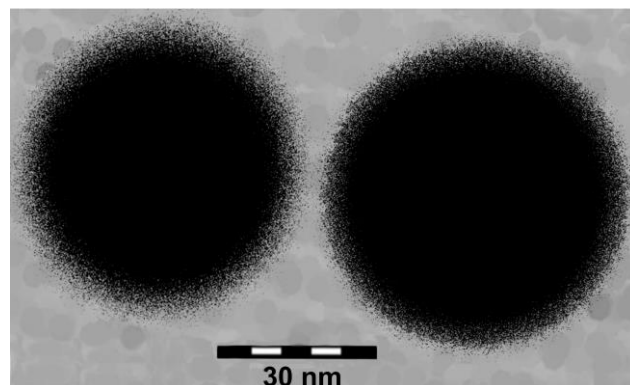
б – ғовак  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари

**2-расм. Фуллеренларнинг толуолдаги мувозанатсиз эритмаларида синтезланган катта  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатларининг электрон-микроскопик тасвирлари**

$(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  фрактал агрегатлари ички структурасининг аниқ ўлчамлари юқори аниқликдаги ЁЭМ методи ёрдамида ҳамда «UTHSCSA Image Tool» дастурини қўллаб таҳлил қилиниши, катта  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ичида жойлашган “кичик ўлчамли” кўшни дискрет структуравий бирликлар орасидаги қисқа масофа  $\Delta L \approx 1 \div 3$  нм га тенглигини ўрнатиш имконини берди.



а – мономолекуляр  $(C_{60})_m$  агрегатлари;

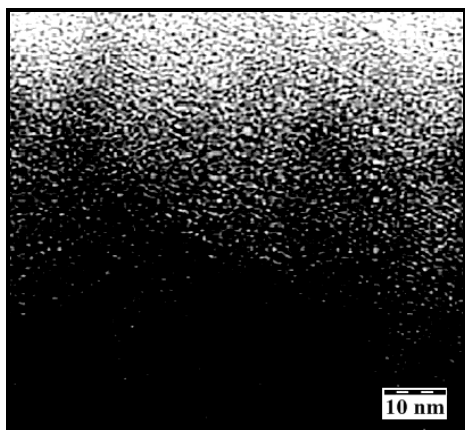


б – мономолекуляр  $(C_{70})_m$  агрегатлари

**3-расм.  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг мувозанатли усулда тайёрланган толуолдаги эритмаларида синтезланган зич тахланган  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатларининг ЁЭМ–тасвирлари**

3-расмда «мувозанатли» усулда тайёрланган  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг толуолдаги эритмаларида синтезланган  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатларининг ЁЭМ тасвири келтирилган. Кўриниб турибдики, концентрацияси  $\sim 2.2$  г/л бўлган дастлабки  $C_{60}$  эритмасини тайёрлашда “мувозанатли” усул қўлланилганда, мувозанатсиз усулга қараганда фуллерен молекулаларининг ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнлари бошқача физик механизмлар билан кечиб, натижада диаметрдаги ўлчами  $\sim 50$  нм бўлган зич тахланган  $(C_{60})_m$  агрегатлари синтезланди (3а-расм). 3б-расмда мувозанатли усулда тайёрланган дастлабки толуолли  $C_{70}$  эритмасини хона ҳароратида  $20 \div 25$  кун

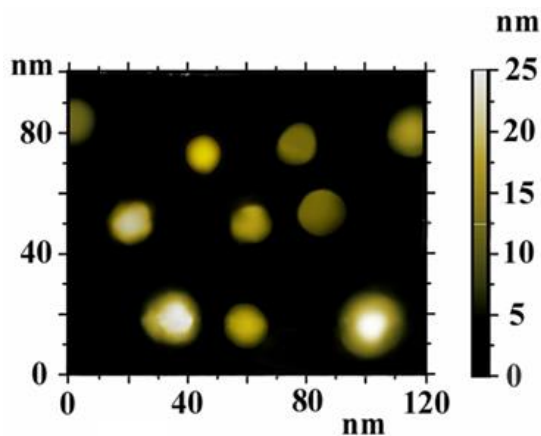
мабойнида сақлаганда синтезланган  $(C_{70})_m$  агрегатларининг ЁЭМ тасвири кўрсатилган. Бу ҳолда ҳам диаметрдаги ўлчами  $\sim 30\div 60$  нм бўлган зич тахланган  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ҳосил бўлади.



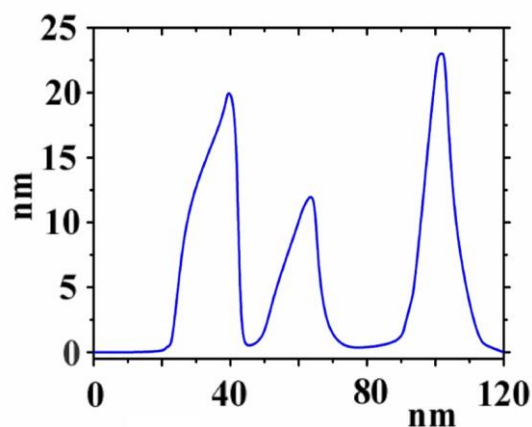
**4-расм.  $(C_{60})_m$  наноагрегати алоҳида ажратиб олинган чекка қисмининг юқори аниқликдаги ЁЭМ микротасвири**

Қайд этиш жоизки, мувозанатли усулда тайёрланган фуллерен эритмаларида синтезланган  $(C_{60})_m$  наноагрегатининг алоҳида олинган чекка қисмини юқори ажрата олиш кучига эга ЁЭМ методи билан қўшимча морфометрик тадқиқ этилганда  $(C_{60})_m$  наноагрегатлари монодисперс, зич тахланган кристаллсимон структурага эга бўлиб, мувозанатсиз эритмалардагидек  $C_{60}$  агрегатларидан эмас, балки фақат  $C_{60}$  молекулаларидан ташкил топиши аниқланди (4-расм).

5-расмда  $C_{60}$  фуллеренининг мувозанатли усулда тайёрланган бензолли дастлабки эритмасида синтезланган  $(C_{60})_m$  наноагрегатининг АКМ тасвири ва тасвирнинг пастки қисмида жойлашган учта наноагрегатларнинг профилограммаси тасвирланган.



а –  $(C_{60})_m$  наноагрегатлари сиртининг икки ўлчамли проекцияси



б – учта  $(C_{60})_m$  наноагрегатлари (5-расмнинг пастки қисмида жойлашган) сиртининг профили

**5-расм.  $C_{60}$  фуллеренининг мувозанатли усулда тайёрланган бензолдаги  $\sim 1.44$  г/л концентрациядаги молекуляр эритмасида синтезланган  $(C_{60})_m$  наноагрегатларининг АКМ тасвири**

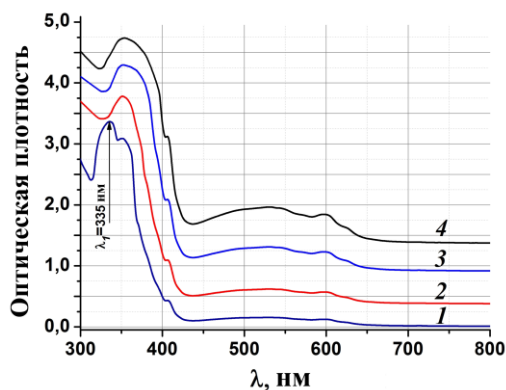
Ушбу расмдан кўришиб турибдики, ўта юқори ажрата олиш кучига эга бўлган атом кучли микроскопия методи нафақат эритмада синтезланган  $(C_{60})_m$  наноагрегатларининг шакли ва аниқ ўлчамли хусусиятларини ўрнатиш, балки сиртининг структуравий хоссаларини аниқлаш имконини беради. Бунинг учун АКМ нинг учли игнаси ҳар бир  $(C_{60})_m$  наноагрегатнинг ҳамма

сиртини ҳам бўйлама ( $x$  ўқи бўйича), ҳам кўндаланг ( $y$  ўқи бўйича) йўналишда сканерлаш орқали микроскоп шишаси сиртида жойлашган  $(C_{60})_m$  наноагрегатларининг аниқ профилини куриш имконини беради (5б-расм). Шундай қилиб, биз томонимиздан  $C_{60}$  фуллеренининг концентрацияси  $\sim 1.44$  г/л бўлган дастлабки мувозанатли усулда тайёрланган бензолли эритмасида синтезланган  $(C_{60})_m$  наноагрегатларининг АКМ тасвирини батафсил таҳлили амалга оширилганида, эритмада  $C_{60}$  молекулаларининг ўз-ўзидан агрегатланиши натижасида диаметрдаги ўртача ўлчами  $d \sim 20 \div 25$  нм бўлган зич тахланган мономолекуляр кристаллсимон наноагрегатлар синтезланади деб хулоса чиқариш имконини берди.

Диссертациянинг «**Фуллеренлар молекулаларининг эритмаларда ўз-ўзидан агрегатланишининг эритмалар оптик ва ночизик-оптик хоссаларига таъсирини тадқиқ этиш**» деб номланган тўртинчи бобида  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг турли органик эритувчиларда тайёрланган эритмалари электрон ютилиш спектрларининг ўзгариш қонуниятлари ҳамда эритмаларда лазер нурланиши эллипсли кутбланишининг ночизикли ўз-ўзидан бурилиш эффекти намоён бўлишининг хусусиятларига доир олинган тажриба натижалари келтирилган.

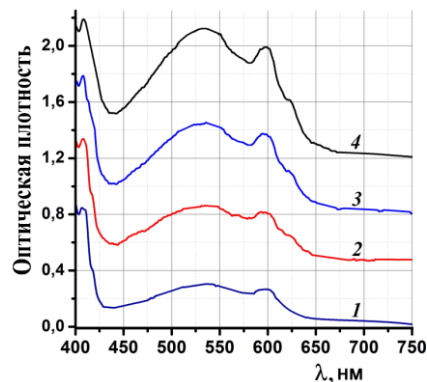
6-расмда  $C_{60}$  фуллеренининг кенг диапазондаги концентрацияларида ( $0.08 \div 0.96$  г/л) мувозанатли усул билан тайёрланган толуолли эритмасининг электрон ютилиш спектрлари келтирилган. Эритма электрон спектрларида ҳаммаси бўлиб олтига характерли ютилиш соҳалари кузатилиб, уларга мос максимумлар ва энергетик ўтишлар қуйидагича:  $\lambda_1 \approx 335$  нм ( $1^1A_g - 3^1T_{1u}$  рухсат этилган симметрик ўтиш),  $\lambda_2 \approx 351$  нм ( $9^1T_{1g} - 18^1T_{1u}$  триплет-триплет ўтиш),  $\lambda_3 \approx 407$  нм ( $1^1A_g - 1^1T_{1u}$  синглет-триплет ўтиш),  $\lambda_4 \approx 534$  нм ( $S_1 \rightarrow S_3$ ),  $\lambda_5 \approx 598$  нм ( $S_0 - S_1$ ) ва  $\lambda_6 \approx 625$  нм ( $h_u \rightarrow t_{1u} + T_u$ ).  $C_{60}$  фуллеренининг толуолдаги эритмалари электрон ютилиш спектридаги бу чизиклар бензолдаги эритмалари спектридаги максимумлари билан жуда яқин ва деярли мос тушади (7-расм). Олинган натижаларга кўра,  $C_{60}$  фуллеренининг толуолли ва бензолли эритмасининг электрон спектрлари ўзгариш эволюцияси фуллереннинг концентрациясига боғлиқ.  $\lambda_1 \approx 335$  ва  $\lambda_2 \approx 351$  нм тўлқин узунликлардаги максимумли ўзаро рақобатлашувчи иккита электрон ютилиш соҳаси (6-расм, 1-спектр) мос ҳолда «фуллерен-толуол («фуллерен-бензол»)» ва «фуллерен-фуллерен» орасидаги молекулалараро  $\pi - \pi^*$  дипол-диполли ўзаро таъсир жараёнлари билан асосланади. Бироқ  $\lambda_1 \approx 335$  нм даги ютилиш соҳаси толуолдаги  $C_{60}$  нинг концентрацияси  $\sim 0.08$  г/л бўлганда пайдо бўлади ва фуллереннинг  $0.32 \div 0.96$  г/л диапазондаги юқорироқ концентрацияларида йўқолади (6-расм, 2–4 спектрларга қаранг). Эритмада  $C_{60}$  концентрациясининг ошиши билан электрон ютилиш спектридаги бу ўзгаришлар « $C_{60} - C_{60}$ » орасидаги ўзаро таъсирнинг « $C_{60}$ -эритувчи» орасидаги ўзаро таъсир жараёнларидан устун келиши билан боғлиқ бўлиши мумкин. Шу билан бирга  $\lambda_2 \approx 351$  нм тўлқин узунликдаги ютилиш максимуми кенгайди ва спектрнинг узун тўлқинли қисмига томон  $\sim 2$  нм га силжийди, бу эса фикримизча фуллерен молекулаларининг толуолли эритмада ўз-ўзидан йиғилиши ва  $(C_{60})_m$  молекуляр нано-

агрегатларининг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Кейинчалик эритмада  $C_{60}$  концентрациясининг ошиши билан спектрнинг узун тўлқинли қисмидаги ( $\lambda_4 \approx 534$ ,  $\lambda_5 \approx 598$  и  $\lambda_6 \approx 625$  нм) электрон ютилиш соҳасида амплитудаси тез ўсади.  $\lambda_6 \approx 625$  нм максимумдаги кучсиз ютилиш соҳаси таъқиқланган молекуляр  $h_u \rightarrow t_{1u}$  ўтишда содир бўладиган  $\gamma$  гуруҳга мос келади.



$C_{60}$  нинг эритмалардаги бошланғич концен-  
трациялари: 1 эгри чизик – 0.08; 2 – 0.32;  
3 – 0.64; 4 – 0.96 г/л

**6-расм.  $C_{60}$  фуллеренининг янги тайёрланган толуолли эритмалари электрон ютилиш спектрлари**



$C_{60}$  нинг эритмалардаги бошланғич концен-  
трациялари: 1 эгри чизик – 0.18;  
2 – 0.36; 3 – 0.72 и 4 – 1,44 г/л

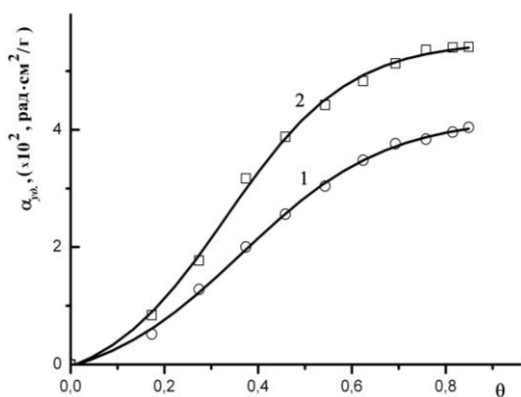
**7-расм.  $C_{60}$  фуллеренининг янги тайёрланган бензолли эритмалари электрон ютилиш спектрлари**

Шундай қилиб,  $C_{60}$  эритмалари электрон ютилиш спектрининг қисқа тўлқинли қисми (300÷410 нм соҳаси) эритмада  $C_{60} + C_{60} + \dots + C_{60} \rightarrow (C_{60})_m$  схема бўйича синтезланадиган мономер молекуляр  $(C_{60})_m$  наноагрегатлар ҳосил бўлишига жуда сезгир ҳисобланади. Электрон ютилиш спектрининг НОМО – ЛУМО электронли ўтишлар ҳисобига содир бўлувчи узун тўлқинли қисми (410÷700 нм соҳаси) эритмада  $(C_{60})_m$  агрегатларнинг ҳосил бўлишига юқори сезгирлигини сақлаган ҳолда эритмада  $C_{60}$  молекулалари орасидаги заряд алмашиниши йўли билан  $(C_{60})_m$  наноагрегатлари ҳосил бўлишини олдиндан айтиш имконини беради.

8-расмда иккита ароматик эритувчилардаги  $C_{70}$  фуллерени эритмаларидаги лазер нурланиши эллипсли кутбланиши солиштирма бурилиши ( $\alpha_{y.d.}$ ) нинг эллиптиклик даражаси ( $\theta$ ) га боғлиқлиги тасвирланган. 1 эгри чизик  $C_{70}$  фуллеренининг концентрацияси  $\sim 0.5$  г/л ли толуолдаги эритмасига ва 2 эгри чизик эса  $\sim 0.6$  г/л ли бензолдаги эритмасига мос келади. Тажрибада лазер нурланиши интенсивлиги  $I \approx 520$  кВт/см<sup>2</sup> га тенг бўлди. 8-расмдан кўришиб турибдики, иккала эритмада ҳам лазер нурланиши эллипсли кутбланишда бўлганда лазер импульсининг эллипсли кутбланиш текислигининг ўз-ўзидан бурилиш эффекти кузатилади, лазер нурланиши кутбланиши чизиқли бўлганда бурилиш эффекти кузатилмайди. Нурланишнинг эллиптиклик даражаси ошиб бориши билан солиштирма бурилиш қийматининг ошишига олиб келади ва  $\alpha_{y.d.}(\theta)$  боғлиқлик эгри чизиги доиравий кутбланишга яқинлашиб тўйинишга чиқади.  $C_{70}$  фуллеренининг эритмадаги концентрацияси нурла-

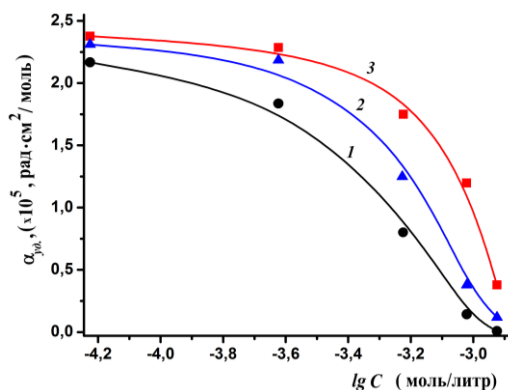


ниш интенсивлиги ва эллиптиклик даражаси бир хил бўлганда бензолда толуолга қараганда қутбланишнинг солиштирма бурилиш қиймати каттарок бўлади. Бу эса  $C_{70}$  молекуласининг турли эритувчилардаги спектрал ўзига хослиги билан боғлиқ бўлиб,  $C_{70}$  нинг бензолдаги ютилиш спектри максимуми ҳолатининг худди шундай толуол эритмаси билан солиштирилганда унча катта бўлмаган ( $\sim 30$  нм) батохром силжиши ва  $C_{70}$  нинг бензолдаги мавжуд оптик ўтишларида Керр қабул қилувчанлик  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  нинг резонансли ютилиши билан тушунтирилади.



1 эгри чизик – толуолда; 2 – бензолда

**8-расм.  $C_{70}$  фуллерени эритмаларида  $\lambda=532$  нм бўлган лазер нурланиши эллипси қутбланиши солиштирма бурилиши ( $\alpha_{y0}$ ) нинг эллиптиклик даражаси ( $\theta$ ) га боғлиқлиги**



Ацетонитрилнинг ҳажмий концентрацияси: 1 – 30%; 2 – 20%, и 3 – 10%

**9-расм. Лазер нурланиши эллипси қутбланиши солиштирма бурилишининг эритмадаги  $C_{70}$  концентрацияси ва «толуол+ацетонитрил» аралашмасидаги ацетонитрилнинг ҳажмий концентрациясига боғлиқлиги**

9-расмда  $C_{70}$  фуллеренининг толуол ва ацетонитрил аралашмали эритмасида  $C_{70}$  фуллерен концентрацияси ошиб бориши, «толуол+ацетонитрил» аралашмасида ацетонитрилнинг турли ҳажмий концентрацияларида, лазер нурланиши қутбланиши эллиптиклик даражаси ( $\theta=0.42$ ) ва интенсивлиги ( $I \approx 520$  кВт/см<sup>2</sup>) ўзгармас бўлгандаги эритмадан ўтувчи лазер нурланиши эллипси қутбланиш текислиги солиштирма бурилиши қийматларининг ўзгариши тасвирланган. 9-расм 1÷3 эгри чизиклар эритувчилар аралашмаларида ацетонитрил ҳажмий улушининг турлича (10÷30%) қийматларига мос келади. Кўришиб турибдики, аралашмадаги  $C_{70}$  концентрациясининг босқичма-босқич оширилиши лазер импульси эллипси қутбланишининг солиштирма бурилиш бурчаги қийматининг камайишига олиб келмоқда (9-расм, 1÷3 эгри чизикларга қаранг). Охирги фикр « $C_{70}$ +толуол+ацетонитрил» системанинг эриган модда эритмаларида алоҳида молекула ҳолида бўлиши керак, деган тасавурларга асосланган «ҳақиқий» молекуляр эритма мезонларидан оғишини билвосита кўрсатади. Бундай оғиш иккита сабаб билан асосланади: эриётган модда ( $C_{70}$ ) молекулалари билан эритувчилар (толуол+ацетонитрил) молекулалари ўртасидаги ўзаро таъсир ёки  $C_{70}$  молекулалари ўртасида моле-

кулалараро ўзаро таъсирлашиши натижасида фуллеренлар ҳосилаларининг вужудга келиши эритмада Бугер-Ламберт-Бер қонунининг бузилишига олиб келади. Агар ушбу «C<sub>70</sub>+толуол+ацетонитрил» системанинг хатти-ҳаракати «ҳақиқий» эритма хатти-ҳаракатига мос келганида эди, унда лазер нурланишининг берилган доимий интенсивлик ва эллиптиклик даражаси ҳамда C<sub>70</sub> фуллеренининг эритмадаги ўрнатилган концентрациясида эритувчилар аралашмаларида ацетонитрил ҳажмий улушининг ошиши лазер импульси эллипсли кутбланиши бурилиш бурчаги қиймати камайишига олиб келмаган бўлар эди. Бизнинг фикримизча, фуллерен эритмасида лазер нурланиши эллипсли кутбланиш ўз-ўзидан бурилиш эффектининг ноодатий кузатилиши, биринчи навбатда, C<sub>70</sub> фуллерен молекулаларининг «толуол+ацетонитрил» аралашмасида барқарор мономолекуляр (C<sub>70</sub>)<sub>m</sub> агрегатлари ҳосил қилишга мойиллиги билан асосланади.

8- ва 9-расмларда берилган тажриба натижаларини аппроксимациялаш йўли билан C<sub>70</sub> фуллеренининг толуол ва бензолдаги эритмаларида лазер нурланишининг турли кутбланишлари ҳамда «толуол+ацетонитрил» аралашмаларида фуллереннинг турли концентрацияларида муҳитлар ночизикли параметрлари  $n_2$  ва  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  нинг аниқ қийматлари аниқланди. Олинган натижалар 1- ва 2-жадвалларда келтирилган.

#### 1-жадвал

**C<sub>70</sub> фуллеренининг толуол ва бензолдаги эритмаларининг лазер нурланиши кутбланишининг турли эллиптиклик ( $\theta$ ) даражаларидаги ночизик оптик параметрлари  $n_2$  ва  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  нинг ўзгариши**

$\theta$	0.2	0.3	0.4	0.45	0.55	0.65	0.7	0.8
$n_2, (\times 10^{-13}, \text{см}^2/\text{Вт})$ (толуол/бензол)	$\frac{2.52}{4.88}$	$\frac{4.1}{6.8}$	$\frac{4.96}{9.4}$	$\frac{5.5}{10.1}$	$\frac{5.9}{10.4}$	$\frac{6.31}{10.5}$	$\frac{6.54}{10.7}$	$\frac{6.6}{10.8}$
$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega),$ ( $\times 10^{-11}, \text{СГСЭ}$ ), (толуол/бензол)	$\frac{1.41}{2.7}$	$\frac{2.29}{3.8}$	$\frac{2.78}{5.3}$	$\frac{3.1}{5.7}$	$\frac{3.3}{5.8}$	$\frac{3.53}{5.89}$	$\frac{3.66}{5.99}$	$\frac{3.69}{6.04}$

#### 2-жадвал

**C<sub>70</sub> фуллеренининг «толуол+ацетонитрил» аралашмаларида фуллереннинг турли концентрацияларидаги ночизик-оптик параметрлари**

C <sub>70</sub> концентрацияси, (г/л)	1.0	0.8	0.5	0.2	0.05	
$n_2, (\times 10^{-20}, \text{СГСЭ})$	10% ACE	2.1	5.2	5.36	2.48	0.65
	20% ACE	0.64	1.64	4.1	2.37	0.63
	30% ACE	0.05	0.62	2.62	2.05	0.59
$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega),$ ( $\times 10^{-11}, \text{СГСЭ}$ )	10% ACE	1.2	2.97	3.06	1.42	0.37
	20% ACE	0.37	0.94	2.34	1.35	0.36
	30% ACE	0.03	0.35	1.49	1.17	0.34

## ХУЛОСА

Олиб борилган тадқиқотлар асосида қўйидаги хулосалар қилинди:

1. Ёритувчи электрон ва атом-кучли микроскопия методлари ёрдамида  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг органик эритувчиларда (толуолда, бензолда) кучли мувозанатсиз усулда (механик ротатор билан аралаштириш) тайёрланган эритмаларида фуллеренлар молекулаларининг ўз-ўзидан агрегатланиши ҳисобига, асосан, диаметрдаги ўлчами  $\sim 400$  нм гача бўлган квазисферик шаклдаги катта фрактал  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлар ҳосил бўлиши ўрнатилди. Мувозанатли усулда (ташқи таъсир кўрсатмасдан) тайёрланган худди шундай  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  эритмаларида диаметрдаги ўлчами  $\sim 50$  нм бўлган зич тахланган мономолекуляр  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ҳосил бўлиши аниқланди.
2.  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  ларнинг дастлабки эритмалари тайёрланиш усулларига боғлиқ бўлмаган ҳолда синтезланган  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатларнинг охириги ўлчами фуллеренларнинг бошланғич концентрацияси ва молекулаларининг ўз-ўзидан йиғилиш вақтига тўғри пропорционал ҳолда ошиши ўрнатилди.
3.  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  молекулаларининг эритмаларда ўз-ўзидан ташкилланиш физикавий модели яратилган ва зич тахланган ҳамда фрактал наноагрегатлар ҳосил бўлиш шартлари таклиф этилди. Эритмалардан олинган фрактал  $(C_{60})_m$  ва  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ташқи механик ва ҳароратли таъсирга барқарорлиги кўрсатилди.
4.  $C_{60}$  ва  $C_{70}$  фуллеренларининг бир ва икки компонентли эритувчилардаги (толуол, бензол, бензол+этанол) эритмаларини тайёрлашдан сунг бирданига эритилган модда молекулаларининг ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнлари бошланиши ва бу жараён эритмалар электрон ютилиш спектрларининг бирданига ўзгаришлари – кенгайиш, ўзаро қўшилиш ва спектрнинг узун тўлқинли томонига аниқ силжишига олиб келиши ўрнатилди.
5.  $C_{70}$  фуллерени эритмаларида импульсли лазер нурланиши ( $\lambda \approx 532$  нм) эллипсли кутбланишининг ўз-ўзидан бурилиш эффекти тажрибада тадқиқ қилинди. Лазер нурланиши эллиптиклик даражасининг ошиши эллипсли кутбланиш солиштирма бурилиш қийматининг ошишига олиб келиши аниқланди.
6. Эритмаларда  $C_{70}$  фуллерен агрегатларининг ҳосил бўлиши ва ўлчамларининг ўсиши жараёнлари билан муҳитдан ўтаётган лазер нурланиши эллипсли кутбланиши ночизиқли бурилиш бурчаги қийматлари орасида ўзаро боғлиқликлар топилди.
7.  $C_{70}$  фуллеренининг бир (толуол, бензол) ва икки (толуол+ацетонитрил) компонентли эритувчилардаги эритмаларидаги  $C_{70}$  нинг турли концентрациялари ва лазер нурланиши кутбланишининг турли эллиптиклик даражаларида ночизиқли синдириш кўрсаткичи ( $n_2$ ) ва ночизиқли қабул қилувчанлик ( $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ) ларнинг аниқ қийматлари аниқланди. Эритмаларда синтезланган  $(C_{70})_m$  наноагрегатлари ўлчамларининг ошиши муҳит ночизиқли параметрлари  $n_2$  ва  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  нинг солиштирма қийматларининг камайишига олиб келади.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 27.06.2017. ФМ./Т.34.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ,  
ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,  
САМАРКАНДСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**  
**ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**МАХМАНОВ УРОЛ КУДРАТОВИЧ**

**КЛАСТЕРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЛЕГКИХ ФУЛЛЕРЕНОВ ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ) В  
РАСТВОРАХ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ И  
НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ**

**01.04.05 – Оптика**

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2017**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2017. 1. PhD/FM25.**

Диссертация выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий Академии Наук Республики Узбекистан.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета ([www.fti-kengash.uz](http://www.fti-kengash.uz)) и на Информационно-образовательном портале «Ziyonet» ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)).

**Научный руководитель:** **Коххаров Абдулмуталиб Мамаджанович,**  
доктор физико-математических наук

**Официальные оппоненты:** **Мукимов Камил Мукимович,**  
доктор физико-математических наук, академик

**Семенов Денис Иванович,**  
доктор физико-математических наук

**Ведущая организация:** **Ташкентский государственный технический университет**

Защита диссертации состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 года в \_\_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc. 27.06.2017. FM/T.34.01 при Физико-техническом институте. Адрес: 100084, г. Ташкент, ул. Бодомзор йули, дом 2б. Административное здание Физико-технического института, зал конференций. Тел. (+99871) 235-30-41, факс (+99871) 235-42-91, e-mail: [lutp@uzsci.net](mailto:lutp@uzsci.net).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Физико-технического института (зарегистрирована за № \_\_\_\_), по адресу: 100084, г. Ташкент, ул. Бодомзор йули, дом 2б. Тел./Факс: (+99871) 235-30-41.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.  
(протокол рассылки № \_\_\_\_ от « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.).

**С.Л. Лутпуллаев,**  
председатель Научного совета по присуждению  
ученых степеней, д. ф.-м. н., профессор

**А.В. Каримов**  
ученый секретарь Научного совета по присуждению  
ученых степеней, д. ф.-м. н., профессор

**С.А. Бахрамов**  
председатель научного семинара при Научном  
совете по присуждению ученых степеней,  
д. ф.-м. н., профессор

## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день, в мире, новые аллотропные формы углерода, в частности фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  играют важную роль в интенсивном развитии отрасли физики наноразмерных систем. Поведение изолированных молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных органических растворителях указывает на их склонность к самоорганизации и образованию наноагрегатов различных форм и размеров. Наноагрегаты фуллеренов обладают уникальными физическими свойствами, что делает их перспективными для использования в важнейших областях науки и техники в ближайшем будущем. В связи с этим исследование физических процессов, происходящих в этой направлении, является одной из важнейших задач современной физики.

В годы независимости уделяется большое внимание на развитие современной нанофизики и на проведение фундаментальных исследований по этим направлениям на мировом уровне. В этом плане удалось достичь значимых результатов в области синтеза и исследования, уникальных физических свойств различных наноструктурированных систем, к числу которых относятся атомные кластеры, нанотрубки, фуллерены, нанопленки, наногранулы, нанопоры, нанолокна. В соответствии со Стратегией действия для дальнейшего развития Республики Узбекистан содействие научно-исследовательской и инновационной деятельности, уделение особого внимания созданию эффективных механизмов для реализации научных и инновационных достижений, в этом аспекте в области современной нанофизики имеет важное значение установление основных физических закономерностей процессов самоорганизации и самосборки молекул наноразмерных частиц.

На сегодняшний день в мире исследование процессов самоорганизации молекул фуллеренов и образования кластеров фуллеренов в растворах, а также изучение влияния кластеризации на оптические и нелинейно-оптические свойства растворов фуллеренов открывает широкие возможности управления самоорганизующимися системами. В этой сфере реализация целевых научных исследований по следующим направлениям, является одним из важнейших задач: определение новых, ранее не установленных фундаментальных научных закономерностей об условиях зарождения и дальнейшего роста наноразмерных агрегатов фуллеренов в растворах; выявление конкретных физических механизмов самосборки и самоорганизации молекул фуллеренов в одно- и двухкомпонентных органических растворителях; разработка управляемых селективных методов синтеза как мономолекулярных плотноупакованных, так и пористых фрактальных наноагрегатов фуллеренов в растворах; исследование эволюции спектров электронного поглощения мономолекулярных растворов фуллеренов в широком интервале их концентраций; определение особенностей нелинейного взаимодействия лазерного излучения с наноагрегатами разных размеров в молекулярных растворах фуллеренов.

Научно-исследовательские работы, проводимые в вышеприведенных направлениях, указывают на актуальность темы данной диссертации.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан №-ПП-1442 «О приоритетных направлениях развития индустрии Республики Узбекистан на 2011-2015 гг.» от 15 декабря 2015 года, №-УП-4947 «О мерах по дальнейшей реализации Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» от 7 февраля 2017 года и №-ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Диссертация выполнена в рамках приоритетных направлений развития науки и технологий Республики Узбекистан – II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

**Степень изученности проблемы.** W.J.Blau, H.J.Byrne, H.W.Kroto и другие американские ученые проводили анализ влияния агрегации молекул фуллеренов в растворах на оптические свойства растворов. Н.О.Мчедлов-Петросян, В.Л.Аксенов и другие ученые СНГ в ряде работ исследовали размерные особенности синтезированных наноагрегатов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных органических растворителях методом малоуглового рассеяния нейтронов. Однако согласно литературным данным оставались полностью неизученными влияние процесса самоагрегации молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах на оптические и нелинейно-оптические свойства растворов.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа.** Работа выполнена по плану научно-исследовательских работ Института ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз. в рамках фундаментальных научных проектов: ФА-Ф2-Ф146 «Процессы кластерообразования, самосборки и самоорганизации фуллеренов в растворах» (2012-2016 гг.).

**Целью исследования** является определение основных физических закономерностей процессов самоагрегации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в ряде одно- и двухкомпонентных органических растворителях, а также их влияния на оптические и нелинейно-оптические свойства растворов.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

экспериментальное исследование процессов самоорганизации и самосборки молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных одно- (толуол, бензол) и двухкомпонентных (толуол+этанол, бензол+этанол и толуол+ацетонитрил) органических растворителях в широком интервале концентраций фуллеренов в растворах;

определение структурных особенностей и размерных характеристик наноагрегатов фуллеренов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  (где,  $m$  – количество молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в наноагрегате соответственно), синтезированных в равновесных и неравновесных растворах фуллеренов методами просвечивающей электронной и зондовой микроскопии высокого разрешения;

разработка управляемых селективных методов синтеза как мономолекулярных плотноупакованных кристаллических, так и пористых фрактальных наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  в растворах фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ;

установление общих закономерностей и особенностей поведения оптических спектров электронного поглощения мономолекулярных растворов фуллеренов в широком интервале концентраций  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ;

исследование эффекта самовращения эллипса поляризации (СВЭП) лазерных импульсов в растворах фуллерена  $C_{70}$  в одно- и двухкомпонентных органических растворителях;

определение конкретных значений нелинейного показателя преломления ( $n_2$ ) и кубической нелинейной восприимчивости ( $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ) растворов  $C_{70}$  в толуоле и смеси толуол+ацетонитрил.

**Объектом исследования** являются растворы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в одно- (толуол, бензол) и двухкомпонентных органических растворителях (толуол+ацетонитрил, толуол+этанол, бензол+этанол).

**Предметом исследования** являются закономерности и физические механизмы самоорганизации и самосборки молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , эффект нелинейного самовращения эллипса поляризации лазерных импульсов в растворах фуллерена  $C_{70}$ .

**Методы исследований.** В диссертации применялись метод просвечивающей электронной микроскопии, метод атомно-силовой микроскопии, метод электронной спектроскопии (получение спектров электронных поглощений растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ), методы нелинейной спектроскопии (самовращение эллипса поляризация лазерного импульса в растворах  $C_{70}$ ).

**Научная новизна** исследования заключается в следующем:

определены физические механизмы самосборки и самоорганизации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в одно- и двухкомпонентных органических растворителях. Показано, что в растворах, приготовленных сильно неравновесным способом (перемешивание раствора фуллерена механическим ротатором), синтезируются крупные пористые наноагрегаты  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  квазисферической формы с фрактальной размерностью  $D \approx 2.16 \pm 0.03$ ;

экспериментально показано образование плотноупакованных мономолекулярных наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  в растворах фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , приготовленных равновесным способом (т. е. без использования внешних механических воздействий на раствор);

выявлены точные геометрические размеры рыхлых фрактальных и плотноупакованных кристаллических наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$ , синтезированных в одно- и двухкомпонентных органических растворителей составляют  $\sim 400$  нм и  $\sim 50$  нм в диаметре, соответственно;



созданы физические модели самоагрегации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в органических растворителях. Выявлено, что чем выше начальная концентрация  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ) в растворе, тем больше количество итераций самосборки молекул фуллерена и размеры синтезированных наноагрегатов;

методом оптической спектроскопии выявлено синтез наноагрегатов  $(C_{60})_m$  (или  $(C_{70})_m$ ) непосредственно в процессе приготовления как толуольных, так и бензольных растворов  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ), приводит к резкому изменению (уширению и смещению) спектров электронных поглощений растворов. Экспериментально показано, что коротковолновые части спектров электронных поглощений растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  как в толуоле, так и в бензоле (область 300÷410 нм), очень чувствительны к формированию мономолекулярных агрегатов;

выявлено, что эффект СВЭП импульсного лазерного излучения ( $\lambda \approx 532$  нм) в растворах фуллерена  $C_{70}$  в одно- и двухкомпонентных органических растворителях (толуоле, бензоле, толуол+ацетонитриле, толуол+этаноле) наблюдается при эллиптической поляризации лазерного излучения и исчезает при линейной;

определены конкретные значения нелинейных показателей преломления  $n_2$  и нелинейных восприимчивостей  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  растворов фуллерена  $C_{70}$  в толуоле и смеси толуол+ацетонитрил в широком интервале концентраций  $C_{70}$  и при различных степенях эллиптичности лазерного излучения.

**Практические результаты исследования** заключается в следующем:

разработаны управляемые селективные методы получения как мономолекулярных плотноупакованных, так и фрактальных пористых наноагрегатов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах, различных форм и размеров;

разработаны косвенные оптические и нелинейно-оптические методы контроля степень агрегации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах.

**Достоверность результатов исследований** подтверждается применением современных высокоточных методов электронно-микроскопических исследований наноразмерных агрегатов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах, а также апробированных методик экспериментального исследования поляризационных характеристик лазерных импульсов, прошедших через растворы фуллеренов в органических растворителях, и высокой степенью воспроизводимости результатов экспериментов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов диссертационного исследования заключается в том, что они позволяют объяснить физические механизмы процессов самоорганизации и самосборки молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в органических растворителях, а также корреляцию самоагрегации молекул фуллеренов в растворах с изменениями оптических и нелинейно-оптических свойств растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Практическая значимость результатов исследований диссертации состоит в том, что методы синтеза как мономолекулярных кристаллических, так и пористых фрактальных наноагрегатов из молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах

могут быть использованы при получении новых микро- и наноразмерных структур, которые в ближайшей перспективе могут найти достойное практическое применение в современных нанотехнологиях, солнечной энергетике и современной медицине.

**Внедрение результатов исследований.** На основе результатов исследования кластеризации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных растворах и её влияние на оптические и нелинейно-оптические свойства растворов:

научные результаты, полученные в процессе проведения экспериментальных исследований эффекта нелинейного самовращения эллипса поляризации высокоинтенсивных световых импульсов в растворах фуллерена  $C_{70}$  в различных органических растворителях, которые были использованы для определения и сравнительного анализа точных расчетных теоретических значений нелинейных параметров конденсированных сред в рамках проекта гранта № Ф-2-49 на тему «Квазисинхронные взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов в средах с пространственной модуляцией квадратичной и кубической нелинейной восприимчивостей» (справка №ФТА-02-11/527 от агентства по науке и технологиям Республики Узбекистан от 23 августа 2017 года). Использованные научные результаты позволили установить вклады нелинейных добавок к показателю преломления, а также нелинейно-оптических восприимчивостей конденсированных сред;

научные результаты, полученные при изучении самосборки и самоагрегации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах высокочувствительными методами электронной микроскопии и оптической спектроскопии, которые были использованы при определении спектральной характеристики супрамолекулярного соединения «порфирина-фуллерен», а также при оценке энергетической эффективности разделения зарядов данного соединения в рамках проекта гранта № Ф2-ФА-Ф147+Ф139 на тему «Изучение физических механизмов высокоэффективного преобразования прямого и концентрированного солнечного излучения в первичных процессах фотосинтеза» (справка №ФТА-02-11/650 от агентства по науке и технологиям Республики Узбекистан от 14 сентября 2017 года). Использование научных результатов позволило оценить энергетическую эффективность потока фотоиндуцированных электронов в супрамолекулярных соединениях.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на 12 международных и 6 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследований.** Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 24 научных трудах, в том числе 6 научных статей опубликованы в журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертационных работ.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации включает 130 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

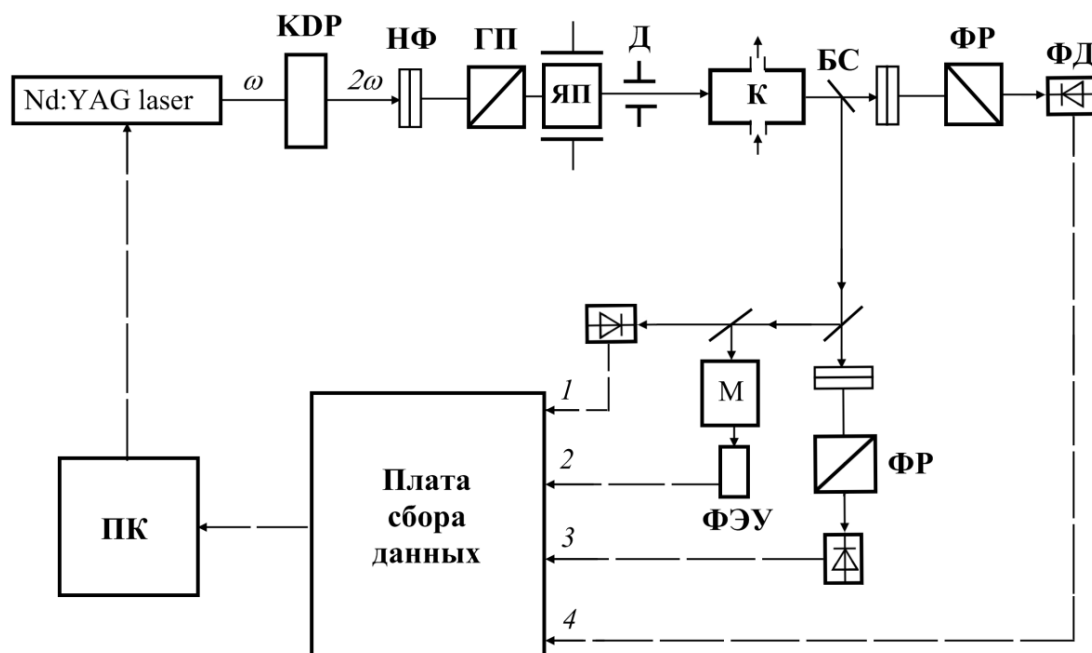
**Во введении** обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, приведены обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи, выявлены объекты, предметы и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе **«Современное состояние исследований фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в различных растворителях»** приведен обзор современного состояния теоретических и экспериментальных исследований молекул легких фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  как в органических, так и неорганических растворителях. На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи.

Во второй главе диссертации **«Использованные экспериментальные методы исследования процессов самоагрегации молекул фуллеренов в растворах»** описаны использованные методы исследования самоагрегации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах. Подробно описаны особенности и преимущества использования методов просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с атомарным разрешением для исследования структурных свойств синтезированных наноразмерных агрегатов фуллеренов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  (где  $m$  – число молекул фуллеренов  $C_{60}$  или  $C_{70}$  в наноагрегате, соответственно) в растворах. Описаны использованные методы регистрации спектров электронных поглощений растворов. Дано описание экспериментальной установки, использованной для проведения нелинейно-оптических исследований растворов фуллерена  $C_{70}$ .

Блок-схема экспериментальной установки, предназначенной для исследования нелинейно-оптических поляризационных эффектов в растворах фуллерена  $C_{70}$ , а также автоматизированной системы регистрации приведены на рис. 1. В качестве источника излучения использовался импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с модулированной добротностью и длительностью импульса 12÷15 нс. Энергия импульса излучения после преобразования во вторую гармонику в кристалле KDP составляла ~50 мДж. Далее излучение второй гармоники ( $\lambda=532$  нм) пропускалось через призму Глана (ГП) и линейно поляризованное излучение направлялось в ячейку Погкельса (ЯП). При этом плавное изменение величины импульса разности электрических потенциалов на ячейке Погкельса, синхронизованного с управляющим импульсом напряжения на электрооптическом затворе YAG:Nd-лазера, позволило нам плавно менять поляризацию прошедшего излучения в широком диапазоне – от линейной, вплоть до близкой к круговой поляризации.

Диаметр пучка в области взаимодействия с растворами фуллеренов составлял  $\sim 3.5$  мм. В ходе экспериментов для варьирования энергии излучения использовались калиброванные нейтральные светофильтры (НФ). Анализ изменения ориентации эллипса поляризации излучения лазера на выходе кюветы (К) с раствором  $C_{70}$  производился по двухканальной схеме с использованием двух взаимно скрещенных анализаторов поляризации (призм Франка-Риттера ФР) и калиброванных фотодиодов ФД-24 (ФД).



КДР – нелинейный оптический кристалл ( $1064 \text{ нм} \rightarrow 532 \text{ нм}$ ); НФ – нейтральные светофильтры; ГП – Глан поляризатор; ЯП – ячейка По克尔са; Д – диафрагма; К – кювета с раствором фуллерена; БС – светоделительные пластины; ФР – призма Франка-Риттера; ФД – фотодиоды; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; ПК – персональный компьютер

**Рис. 1. Схема экспериментальной установки**

Часть лазерного пучка, прошедшего сквозь кювету с растворами  $C_{70}$ , при помощи светоделительной пластинки (БС) отводилась для контроля энергетических и спектральных характеристик излучения. Половина этого излучения направлялась на ФД, который использовался в качестве датчика в канале измерения и контроля энергетических характеристик лазерной системы (рис. 1, 1-канал системы регистрации). Другая половина направлялась на входную щель дифракционного монохроматора МДР-204 со встроенным шаговым приводом развертки спектра (М). За выходной щелью монохроматора устанавливался фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), сигнал с которого обрабатывался в канале измерения спектральных характеристик излучения (см. рис. 1, 2-канал системы регистрации). Для одновременной регистрации поляризационных, энергетических и спектральных характеристик светового импульсов в режиме реального времени была использована автоматизированная система сбора и обработки экспериментальных данных на базе персонального компьютера (ПК). Использование автоматизированной системы

регистрации на базе компьютера и плат сбора данных позволило не только значительно ускорить процесс измерения, но и минимизировать относительную погрешность измерений энергетических и поляризационных характеристик излучения до  $\sim 5\div 7\%$  за счет использования специальных алгоритмов накопления и усреднения сигналов.

В третьей главе «Исследование процессов самоагрегации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах методами электронной и атомно-силовой микроскопии» представлены результаты экспериментального исследования процессов самоорганизации и самосборки молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в ряде органических растворителей прямыми методами наблюдения – методом ПЭМ ВР и методом АСМ.

Для приготовления исходных «равновесных» растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  сначала, навески кристаллического фуллерита  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ) медленно добавлялись в органический растворитель (например, в толуол, в бензол). Далее, полученные смеси в пробирках хранились в темном боксе в течение  $\sim 14$  суток при комнатной ( $\sim 25^\circ\text{C}$ ) температуре без оказания на них прямых внешних механических воздействий.

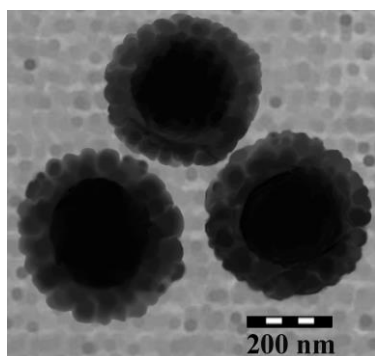
Неравновесные растворы фуллерена  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ) аналогичных концентраций получали путем простого механического перемешивания смеси порошка фуллерита  $C_{60}$  (или  $C_{70}$ ) и органического растворителя (например, толуола, бензола) в герметично закрытой стеклянной колбе в течение  $\sim 14$  суток при комнатной температуре. Периодическое перемешивание раствора осуществлялось при помощи лабораторного ротатора марки «Multi RS-60» («BioSan», Латвия) с частотой 12 об/мин.

Для установления морфологических особенностей и определения размерных характеристик наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$ , синтезированных в растворах, был использован просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (ПЭМ ВР) со сверхвысоким разрешением  $\sim 0.2$  нм марки LEO-912 AB (ZEISS, Германия). При этом микрофотографии исследованных образцов растворов фуллеренов на поверхности медных сеточек ПЭМ ВР с формваровой пленкой в цифровом формате (стандартный диаметр сетки 3.05 mm, 300 ячеек, Ted Pella Inc., США) анализировались с помощью специальной программы UTHSCSA Image Tool (UTHSCSA, США).

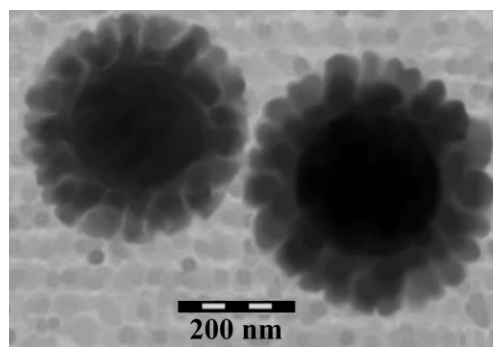
В растворе  $C_{60}$ , приготовленном неравновесным способом, в течение первых 12÷14 дней его хранения при комнатной температуре за счет процессов самоагрегации молекул фуллерена  $C_{60}$  синтезировались достаточно крупные фрактальные наноагрегаты  $(C_{60})_m$  квазисферической формы с диаметрами  $d \approx 380 \pm 20$  нм, состоящие из более мелких промежуточных «дискретных» агрегатов  $C_{60}$  с размерами в диаметре  $d_0 \approx 30 \div 45$  нм (см. рис. 2а).

В случае раствора  $C_{70}$  в толуоле, приготовленного тем же неравновесным способом, в аналогичных условиях и сроках хранения раствора было обнаружено образование более крупных фрактальных наноагрегатов  $(C_{70})_m$  с диаметрами  $d \approx 280 \div 350$  нм. В этом случае наноагрегаты также состояли из меньших по размерам промежуточных агрегатов фуллерена  $C_{70}$  с размерами

в диаметре  $d_0 \approx 35 \div 45$  нм (см. рис. 2б). Концентрации фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в исходных молекулярных толуольных растворах составляли  $\sim 2.2$  и  $\sim 1.0$  г/л, соответственно.



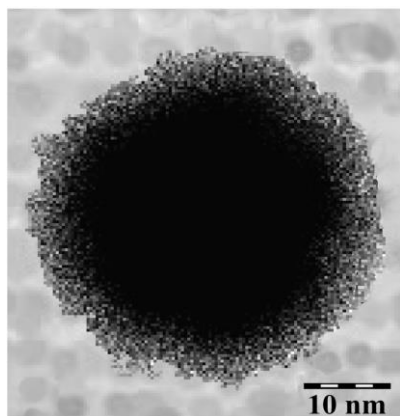
а – рыхлые наноагрегаты  $(C_{60})_m$ ;



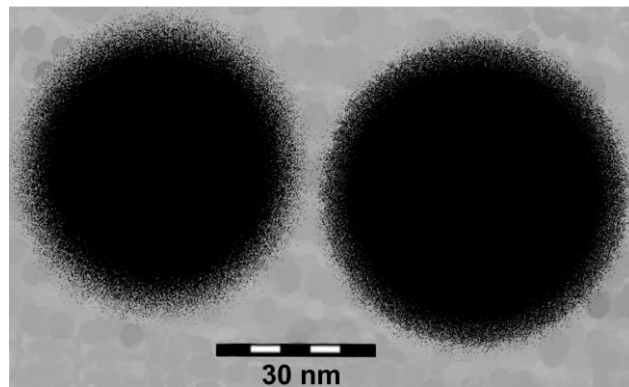
б – рыхлые наноагрегаты  $(C_{70})_m$

**Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки крупных наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$ , синтезированных в неравновесных растворах фуллеренов в толуоле**

Точные измерения размерных характеристик внутренней структуры синтезированных фрактальных агрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  методом ПЭМ ВР, а также проведенный анализ с использованием программы «UTHSCSA Image Tool» позволили нам установить, что кратчайшее расстояние между двумя соседними дискретными структурными единицами, находящимися внутри крупных наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  составляет  $\Delta L \approx 1 \div 3$  нм.



а – мономолекулярные агрегаты  $C_{60}$

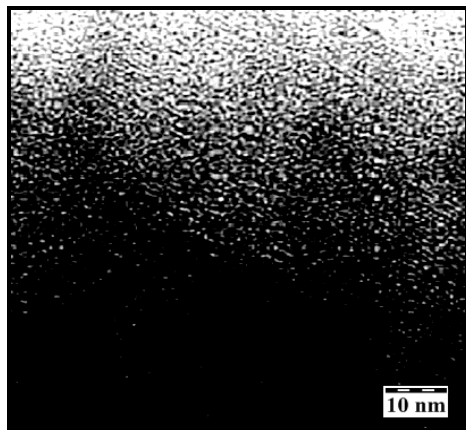


б – мономолекулярные агрегаты  $C_{70}$

**Рис. 3. ПЭМ–снимки плотноупакованных наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$ , синтезированных в толуольных растворах  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , приготовленных равновесным способом**

На рис. 3 приведены ПЭМ–снимки наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$ , синтезированных в толуоле, но при использовании «равновесного» способа приготовления исходных растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Легко можно заметить, что при использовании «равновесного» способа приготовления исходного раствора  $C_{60}$  с концентрацией  $\sim 2.2$  г/л, процессы самоорганизации молекул  $C_{60}$  во времени протекают по несколько иному физическому механизму, чем в случае неравновесного раствора, а именно, синтезируются

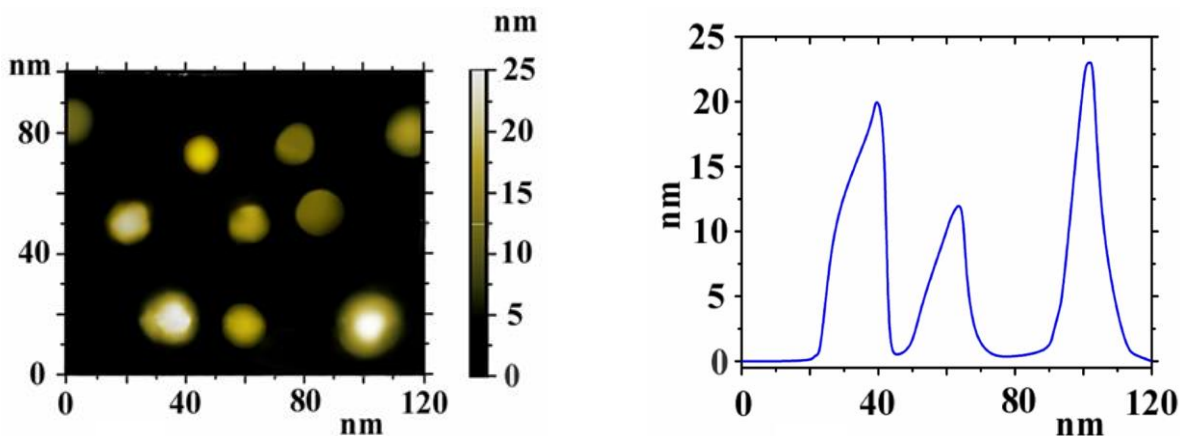
только плотноупакованные агрегаты  $(C_{60})_m$  с размерами в диаметре  $\sim 50$  нм (рис. 3а). На рис. 3б представлены ПЭМ–снимки наноагрегатов  $(C_{70})_m$ , синтезированных в толуольном растворе, приготовленном равновесным способом в течение первых 20÷25 дней хранения раствора при комнатной температуре. В этом случае также формируются плотноупакованные наноагрегаты  $(C_{70})_m$  с размерами в диаметре  $\sim 30\div 60$  нм.



**Рис. 4. ПЭМ-ВР микроснимки периферийной части отдельно взятого наноагрегата  $(C_{60})_m$**

Отметим, что дополнительные морфометрические исследования периферийной части отдельно взятого наноагрегата  $(C_{60})_m$  методом ПЭМ ВР позволили нам установить, что наноагрегаты монодисперсны, имеют плотноупакованную кристаллическую структуру, и состоят не из агрегатов  $C_{60}$  как в случае неравновесного раствора, а исключительно из молекул  $C_{60}$  (рис. 4).

На рис. 5 приведены АСМ–снимки наноагрегатов  $(C_{60})_m$ , синтезированных в бензольном растворе фуллерена  $C_{60}$  при равновесном способе приготовления исходного раствора (а), а также профилограммы наноагрегатов (б), находящихся в нижней части снимка.



а – двумерная проекция поверхности наноагрегатов

б – профиль поверхностей трех нижних наноагрегатов  $(C_{60})_m$ , расположенных в нижней части рис. 5а

**Рис. 5. АСМ–снимок наноагрегатов  $(C_{60})_m$ , синтезированных в молекулярном растворе  $C_{60}$  в бензоле, приготовленном равновесным способом**

Как видно из данного рисунка, метод атомно-силовой микроскопии высокого разрешения позволяет не только установить точные размерные характеристики и форму синтезированных в растворе наноагрегатов  $(C_{60})_m$ , но и также определить структурные особенности их поверхности. Для этого

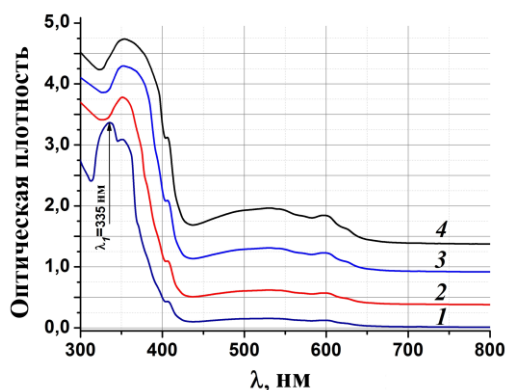
тончайшая игла АСМ проводит полное сканирование всей поверхности каждого из наноагрегатов  $(C_{60})_m$  как в продольном (по оси  $x$ ), так и в поперечном (по оси  $y$ ) направлениях, что позволяет построить точный профиль поверхности наноагрегатов  $(C_{60})_m$ , находящихся на предметном стекле микроскопа (рис. 5б). Таким образом, проведенный нами подробный анализ АСМ-изображений наноагрегатов  $(C_{60})_m$ , синтезированных в бензоле при равновесном способе приготовления исходного раствора  $C_{60}$  (см. рис. 5) с концентрацией  $\sim 1.44$  г/л позволяет сделать вывод о том, что в результате самоагрегации молекул  $C_{60}$  в растворе синтезировались исключительно плотноупакованные мономолекулярные кристаллические наноагрегаты со средним размером в диаметре  $d \sim 20 \div 25$  нм.

В четвертой главе диссертации, названной «**Исследование влияния процессов самоагрегации молекул фуллеренов в растворах на оптические и нелинейно-оптические свойства растворов**» приведены результаты экспериментального изучения закономерности изменения электронных спектров поглощений растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , а также особенности проявления эффекта нелинейного самовращения эллипса поляризации (СВЭП) лазерного излучения в растворах, приготовленных в различных органических растворителях.

На рис. 6 показана эволюция изменения спектров электронных поглощений четырёх различных свежеприготовленных «равновесным» способом растворов  $C_{60}$  в толуоле с концентрацией фуллерена  $0.08 \div 0.96$  г/л. При этом наблюдались всего шесть характерных полос электронного поглощения растворов фуллерена с максимумами при длинах волн  $\lambda_1 \approx 335$  нм (разрешенный по правилам симметрии переход  $1^1A_g - 3^1T_{1u}$ ),  $\lambda_2 \approx 351$  нм (триплет-триплетный переход  $9^1T_{1g} - 18^1T_{1u}$ ),  $\lambda_3 \approx 407$  нм (синглет-триплетный переход  $1^1A_g - 1^1T_{1u}$ ),  $\lambda_4 \approx 534$  нм ( $S_1 \rightarrow S_3$  переход),  $\lambda_5 \approx 598$  нм (переход колебательной структуры  $S_0 - S_1$ ), и  $\lambda_6 \approx 625$  нм (переход  $h_u \rightarrow t_{1u} + T_u$ ). Эти уширенные полосы электронного поглощения растворов  $C_{60}$  в толуоле очень близки по частотам к аналогичным спектрам поглощения растворов  $C_{60}$  в бензоле (см. рис. 7). Согласно полученным экспериментальным результатам, характер изменения и форма электронных спектров поглощения растворов  $C_{60}$  в толуоле и бензоле сильно зависит от исходной концентрации  $C_{60}$  в растворе. Природа возникновения первых двух, взаимно конкурирующих полос оптического поглощения растворов  $C_{60}$  с максимумами при  $\lambda_1 \approx 335$  нм и  $\lambda_2 \approx 351$  нм (спектр 1 на рис. 6), связана с процессами межмолекулярных диполь-дипольных  $\pi - \pi^*$  взаимодействий «фуллерен-толуол» (или «фуллерен-бензол»), а также «фуллерен-фуллерен» соответственно. Однако полоса поглощения с максимумом на  $\lambda_1 \approx 335$  нм проявляется только при низкой концентрации  $C_{60}$  в растворе ( $\sim 0.08$  г/л) и исчезает при более высоких концентрациях фуллерена  $0.32 \div 0.96$  г/л (рис. 6, спектры 2-4). Такое поведение спектров электронных поглощений с ростом концентрации  $C_{60}$  в растворе, возможно, объясняется усилением межмолекулярных взаимодействий  $C_{60} - C_{60}$  и ослаблением аналогичных взаимодействий между молекулами « $C_{60}$ -растворитель».

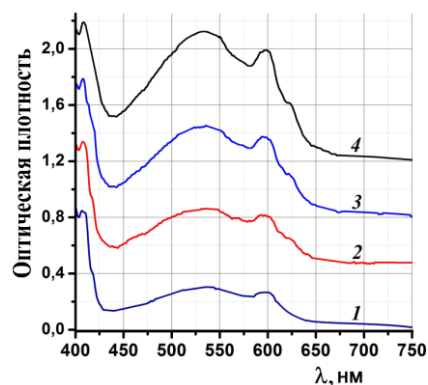


Полоса с максимумом на длине волны  $\lambda_2 \approx 351$  нм в электронном спектре также уширяется и смещается в длинноволновую часть спектра на  $\sim 2$  нм, что типично для самоагрегации молекул фуллерена  $C_{60}$  в толуоле, приводящей к образованию молекулярных нанонагрегатов  $(C_{60})_m$ . Далее, с ростом концентрации  $C_{60}$  в растворе (область  $0.32 \div 0.96$  г/л, спектры 2÷4) амплитуды электронных полос поглощения растворов в длинноволновой части спектра ( $\sim 534$ ,  $\sim 598$  и  $\sim 625$  нм) быстро растут. Слабая полоса поглощения с максимумом на  $\sim 625$  нм соответствует т.н.  $\gamma$ -группе запрещенных по правилам отбора для чисто молекулярных переходов  $h_u \rightarrow t_{1u}$ .



1 – 0.08; 2 – 0.32; 3 – 0.64; 4 – 0.96 г/л

**Рис. 6. Спектры электронных поглощений свежеприготовленных растворов  $C_{60}$  в толуоле при различных исходных концентрациях фуллерена**



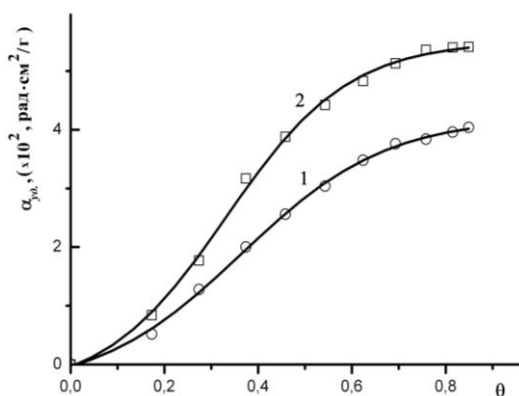
1 – 0.18; 2 – 0.36; 3 – 0.72; 4 – 1,44 г/л

**Рис. 6. Спектры электронных поглощений свежеприготовленных растворов  $C_{60}$  в бензоле при различных исходных концентрациях фуллерена**

Таким образом, коротковолновая часть спектра поглощения раствора  $C_{60}$  (область  $\lambda \approx 300 \div 410$  нм) очень чувствительна к образованию в растворе мономолекулярных агрегатов  $(C_{60})_m$ , синтезируемых по схеме  $C_{60} + C_{60} + \dots + C_{60} \rightarrow (C_{60})_m$ . Длинноволновая же часть спектра поглощения (область  $410 \div 700$  нм), возникающая за счет электронных переходов НОМО–ЛУМО, сохраняя высокую чувствительность к формированию нанонагрегатов  $(C_{60})_m$  в растворе, позволяет также прогнозировать синтез нанонагрегатов  $(C_{60})_m$  за счет переноса заряда между молекулами  $C_{60}$ .

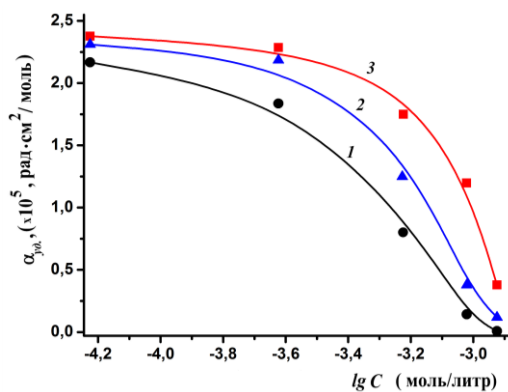
На рис. 8 представлены зависимости удельного вращения эллипса поляризации ( $\alpha_{уд.}$ ) от степени эллиптичности лазерного излучения ( $\theta$ ) в растворах фуллерена  $C_{70}$  в двух органических растворителях. Кривая 1 соответствует концентрации фуллерена  $C_{70} \sim 0.5$  г/л в толуоле, а кривая 2 концентрации  $\sim 0.6$  г/л в бензоле. Из рис. 8 видно, что в обоих растворах  $C_{70}$  эффект СВЭП лазерного излучения наблюдается только при эллиптической поляризации лазерного излучения и отсутствует при линейной. Увеличение степени эллиптичности излучения приводит к росту величины удельного вращения, и кривые зависимости  $\alpha_{уд.}(\theta)$  выходят на насыщение по мере приближения к

круговой поляризации. При одинаковых концентрациях  $C_{70}$  в растворах, а также при фиксированной интенсивности и степени эллиптичности лазерного излучения величина удельного СВЭП больше в бензоле. Это объясняется спектральными особенностями молекул  $C_{70}$  в различных растворителях, а именно, небольшим ( $\sim 30$  нм) длинноволновым сдвигом положений максимумов спектра поглощения  $C_{70}$  в бензоле (по сравнению с аналогичным раствором в толуоле), и более выгодными резонансными выигрышами керровской восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega, \omega, \omega, -\omega)$  на существующих оптических переходах  $C_{70}$  в бензоле.



кривая 1 – в толуоле; 2 – в бензоле

**Рис. 8. Зависимость величины угла удельного вращения эллипса поляризации  $\alpha_{yд}$  от степени эллиптичности лазерного излучения  $\theta$  в растворе  $C_{70}$  при  $\lambda=532$  нм**



Объемная концентрация ацетонитрила: спектр 1 – 30%, 2 – 20% и 3 – 10%

**Рис. 9. Изменение величины удельного вращения ( $\alpha_{yд}$ ) эллипса поляризации лазерного излучения при различных исходных концентрациях фуллерена  $C_{70}$  и объемных долях ацетонитрила в смеси «толуол+ацетонитрил»**

На рис. 9 показано изменение величины удельного СВЭП лазерного излучения ( $\alpha_{yд}$ ) с ростом концентрации фуллерена  $C_{70}$  в растворе, при различных объемных концентрациях «ацетонитрила» в «толуол+ацетонитрильной» смеси растворителей и при фиксированной интенсивности и степени эллиптичности лазерного излучения. Кривые 1÷3 на рис. 9 соответствуют разным (10÷30.%) объемным содержаниям ацетонитрила в смеси растворителей. Постепенно увеличение концентрации  $C_{70}$  в растворе приводит к уменьшению значений углов удельного СВЭП лазерных импульсов (рис. 9, кривые 1÷3). Последнее указывает на то, что система « $C_{70}$ +толуол+ацетонитрил» отклоняется от критериев «истинных» молекулярных растворов, в которых, согласно существующим представлениям растворенное вещество должно находиться в виде отдельных изолированных молекул. Такое отклонение может быть обусловлено двумя причинами – образованием производных фуллеренов в результате взаимодействия молекул растворяемого вещества ( $C_{70}$ ) с молекулами растворителей (толуол+ацетонитрил), или межмолекулярными взаимодействиями молекул  $C_{70}$ , приводящим к нарушению

закона Бугера-Ламберта-Бера в растворе. Если бы поведение системы «C<sub>70</sub>+толуол+ацетонитрил» соответствовало поведению «истинных» молекулярных растворов, то при фиксированной интенсивности и степени эллиптичности лазерного излучения, а также концентрации C<sub>70</sub> в растворе, увеличение объемной доли ацетонитрила в смеси растворителей не приводило бы к уменьшению величины углов СВЭП. По нашему мнению наблюдаемое аномальное поведение эффекта СВЭП лазерного излучения в растворе обусловлено ярко выраженной склонностью молекул фуллерена C<sub>70</sub> к образованию устойчивых мономолекулярных агрегатов (C<sub>70</sub>)<sub>m</sub> в смеси растворителей «толуол+ацетонитрил».

Путем аппроксимации экспериментальных данных, представленных на рис. 8 и 9 нами были определены конкретные значения нелинейных характеристик  $n_2$  и  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  для растворов C<sub>70</sub> в толуоле и бензоле при различных поляризациях лазерного излучения, а также в смеси «толуол+ацетонитрил» при различных концентрациях фуллерена. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1**

**Изменение нелинейно-оптических параметров  $n_2$  и  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  растворов фуллерена C<sub>70</sub> в толуоле и бензоле при различных значениях степени эллиптичности ( $\theta$ ) поляризации лазерного излучения**

$\theta$	0.2	0.3	0.4	0.45	0.55	0.65	0.7	0.8
$n_2, (\times 10^{-13}, \text{см}^2/\text{Вт})$ (толуол/бензол)	$\frac{2.52}{4.88}$	$\frac{4.1}{6.8}$	$\frac{4.96}{9.4}$	$\frac{5.5}{10.1}$	$\frac{5.9}{10.4}$	$\frac{6.31}{10.5}$	$\frac{6.54}{10.7}$	$\frac{6.6}{10.8}$
$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega),$ ( $\times 10^{-11}, \text{СГСЭ}$ ), (толуол/бензол)	$\frac{1.41}{2.7}$	$\frac{2.29}{3.8}$	$\frac{2.78}{5.3}$	$\frac{3.1}{5.7}$	$\frac{3.3}{5.8}$	$\frac{3.53}{5.89}$	$\frac{3.66}{5.99}$	$\frac{3.69}{6.04}$

**Таблица 2**

**Нелинейно-оптические характеристики фуллерена C<sub>70</sub> в смеси «толуол+ацетонитрил» при различных концентрациях фуллерена**

C <sub>70</sub> концентрацияси, (г/л)	1.0	0.8	0.5	0.2	0.05	
$n_2, (\times 10^{-20}, \text{СГСЭ})$	10% ACE	2.1	5.2	5.36	2.48	0.65
	20% ACE	0.64	1.64	4.1	2.37	0.63
	30% ACE	0.05	0.62	2.62	2.05	0.59
$\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega),$ ( $\times 10^{-11}, \text{СГСЭ}$ )	10% ACE	1.2	2.97	3.06	1.42	0.37
	20% ACE	0.37	0.94	2.34	1.35	0.36
	30% ACE	0.03	0.35	1.49	1.17	0.34

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Методами просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии высокого разрешения установлено, что в растворах фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , приготовленных в органических растворителях (толуоле, бензоле) сильно неравновесным способом (перемешивание механическим ротатором) за счет процессов самоагрегации молекул фуллеренов преимущественно образуются крупные фрактальные наноагрегаты  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  квазисферической формы с размерами в диаметре вплоть до  $\sim 400$  нм. В то же время, в аналогичных растворах, приготовленных равновесным способом (т.е. без оказания внешних механических воздействий на раствор), формируются плотноупакованные мономолекулярные наноагрегаты  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  с размерами в диаметре  $\sim 50$  нм.

2. Установлено, что независимо от способа приготовления исходных растворов фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  конечные геометрические размеры синтезированных в растворах наноагрегатов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  растут прямо пропорционально исходной концентрации фуллеренов и времени самосборки.

3. Предложена физическая модель самоорганизации молекул фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в растворах, а также условия образования как плотноупакованных, так и фрактальных наноагрегатов. Показано, что полученные в растворах фрактальные наноагрегаты фуллеренов  $(C_{60})_m$  и  $(C_{70})_m$  устойчивы к внешним механическим, а также температурным воздействиям.

4. Показано, что сразу же после приготовления растворов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в органических растворителях (толуол, бензол, бензол+этанол) начинаются процессы самоагрегации молекул растворенного вещества, приводящие к резкому изменению спектров электронных поглощений растворов – уширению, взаимному сливанию, а также к ярко выраженному смещению в длинноволновую сторону.

5. Экспериментально исследован эффект самовращения эллипса поляризации импульсного лазерного излучения ( $\lambda \approx 532$  нм) в растворах  $C_{70}$ . Выявлено, что увеличение степени эллиптичности лазерного излучения приводит к росту величины удельного вращения эллипса поляризации в растворах  $C_{70}$ .

6. Найдена корреляция между процессами формирования, роста размеров наноагрегатов молекул  $C_{70}$  в растворах и величиной углов СВЭП проходящего через среду лазерного излучения.

7. Определены конкретные значения нелинейных показателей преломления  $n_2$  и нелинейных восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  растворов фуллерена  $C_{70}$  в одно- (толуол, бензол) и двухкомпонентных (толуол+ацетонитрил) растворителях в широком интервале концентраций  $C_{70}$  и при различных степенях эллиптичности лазерного излучения.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017.FM/T.34.01 ON AWARD OF  
SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES AT THE PHYSICAL  
AND TECHNICAL INSTITUTE, INSTITUTE OF ION-PLASMA AND  
LASER TECHNOLOGIES, SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

---

**INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES**

**MAKHMANOV UROL KUDRATOVICH**

**CLUSTERIZATION OF MOLECULES OF LIGHT FULLERENES ( $C_{60}$ ,  
 $C_{70}$ ) IN SOLUTIONS AND ITS INFLUENCE ON OPTICAL AND  
NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS**

**01.04.05 – Optics**

**ABSTRACT OF DISSERTATION OF THE DOCTOR OF  
PHILOSOPHY (PhD) ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES**

**TASHKENT – 2017**

**The theme of the dissertation of the doctor of philosophy (PhD) on physical and mathematical sciences was registered by the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under No. B2017.1. PhD/FM25.**

The dissertation was carried out at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Academy of Sciences of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation was posted in three (Uzbek, Russian, English (resume)) languages on the website of the Scientific Council at [www.fti-kengash.uz](http://www.fti-kengash.uz) and on the website of “ZiyoNet” information-educational portal at [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:** **Kokhkharov Abdulmutallib Mamadjanovich**  
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

**Official opponents:** **Mukimov Kamil Mukimovich**  
Doctor of Physical and Mathematical Sciences,  
Academician

**Semenov Denis Ivanovich**  
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

**Leading organization:** **Tashkent State Technical University**

The defence of the dissertation will be held on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2017, at \_\_\_ at the meeting of the Scientific Council number Dsc.27.06.2017.FM/T.34.01 at the Physical and Technical Institute, Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Samarkand State University (Address: 2B Bodomzor yuli str., 100084 Tashkent. Tel./Fax: (+99871) 235-42-91, e-mail: [lutp@uzsci.net](mailto:lutp@uzsci.net)).

The dissertation can be looked through in the Information Resource Centre of the Physical and Technical Institute (registered under No \_\_\_\_). Address: 2B Bodomzor yuli str., 100084 Tashkent. Tel.: (+99871) 235-42-91.

The abstract of dissertation was distributed on “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2017 year  
(Registry record No \_\_\_\_\_ dated “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2017)

**S.L.Lutpullaev**  
Chairman of the scientific Council  
on award of scientific degrees,  
D.F.-M.S., professor

**A.V.Karimov**  
Scientific Secretary of the scientific Council  
on award of scientific degrees,  
D.F.-M.S., professor

**S.A.Bakhramov**  
Chairman of the scientific Seminar of the Scientific  
Council on Award of scientific degrees,  
D.F.-M.S., professor

## Introduction (abstract of the PhD dissertation)

**The aim of the research** is to find the basic physical regularities of self-aggregation of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes molecules in a number of organic solvents, as well as their influence on optical and nonlinear optical properties of solutions.

**The scientific novelty of the research** consists of the following:

Structural and dimensional features of nanoaggregates  $(C_{60})_m$  and  $(C_{70})_m$  in solutions prepared in two different ways – equilibrium and strongly non-equilibrium – were studied by high-resolution transmission electron microscopy and atomic-force microscopy methods;

The most likely models of self-aggregation molecules of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  in organic solvents were proposed;

Correlations between the processes of nonlinear rotation of polarization ellipse, change of electronic absorption spectra of solutions of fullerenes and processes of self-aggregation molecules of  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  in solutions were demonstrated;

**Implementation of the research results.** On the basis of the results of a study of the clusterization of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerenes molecules in solutions, as well as their influence on optical and nonlinear optical properties of solutions:

scientific results obtained in the course of experimental studies of the effect of nonlinear self-rotation of the ellipse of polarization of high-intensity light pulses in solutions of  $C_{70}$  fullerene in various organic solvents that were used to determine and compare the exact calculated theoretical values of the nonlinear parameters of condensed matter within the framework of the grant project No F-2-49 on the topic “Quasisynchronous interactions of ultra-short laser pulses in media with spatial modulation of quadratic and cubic nonlinear susceptibilities” (Reference No. FTA-02-11/527 of Agency for Science and Technology the Republic of Uzbekistan dated August 23, 2017). The use of scientific results made it possible to establish contributions of nonlinear additives to the refractive index, as well as nonlinear optical susceptibilities of condensed media;

scientific results obtained in the study of the self-assembly and self-aggregation of fullerene  $C_{60}$  and  $C_{70}$  molecules in solutions by high-sensitivity electron microscopy and optical spectroscopy methods that were used in determining the spectral characteristics of the "porphyrin-fullerene" supramolecular compound, and also in evaluating the energy efficiency of charge separation of a given compound within the framework of the grant project No F2-FA-F147+F139 on the topic “The study of the physical mechanisms of highly efficient conversion of direct and concentrated solar radiation in the primary processes of photosynthesis” (Reference No. FTA-02-11/650 of Agency for Science and Technology the Republic of Uzbekistan dated September 14, 2017). The use of scientific results made it possible to estimate the energy efficiency of the flux of photo induced electrons in supramolecular compounds.

**The structure and volume of the dissertation.** The dissertation is presented on 130 pages consisting of an introduction, four chapters, a conclusion and a list of references.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I часть, Part I)**

1. Makhmanov U.K., Ismailova O.B., Kokhkharov A.M., Zakhidov E.A., Bakhramov S.A. Features of self-aggregation of C<sub>60</sub> molecules in toluene prepared by different methods // Physics Letters A. –USA, 2016, – Vol. 380, No. 24, pp. 2081-2084 (№40. ResearchGate, IF:1.76).
2. Kokhkharov A.M., Zakhidov E.A., Gofurov Sh. P., Bakhramov S.A., Makhmanov U.K. Clusterization of fullerene C<sub>70</sub> molecules in solutions and its influence to optical and nonlinear optical properties of solutions // International Journal of Nanoscience. –USA, 2013, – Vol. 12, No.4, – pp.1350027 (9 pages) (№40. ResearchGate, IF:0.27).
3. Bakhramov S.A., Kokhkharov A.M., Makhmanov U. K., Kokhkharov R. Self-induced polarization rotation of laser beam in fullerene (C<sub>70</sub>) solutions // Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering. –USA, 2011. – Vol. 7993, –pp.79930B (9 pages) (№40. ResearchGate, IF:0.46).
4. Bakhramov S.A., Ischenko A.A., Kokhkharov A.M., Makhmanov U.K., Parpiev O.R. Investigation of extended pulse trains formation in Nd:YAG laser with nonlinear optical feedback and dye-activated polyurethane thin film // Proceedings of SPIE. –USA, 2007. – Vol. 6731, – pp. 127–132 (№40. ResearchGate, IF:0.4).
5. Makhmanov U.K., Ismailova O.B., Kokhkharov A.M., Bakhramov S.A. Analysis of clusterization of C<sub>70</sub> molecules in benzene solutions prepared by various methods // Ўзбекистон миллий университети хабарлари. –Ташкент, 2016, – №2/2. – С. 112-118 (01.00.00, №8).
6. Бахрамов С.А., Коххаров А.М., Махманов У.К., Парпиев О.Р., Хабибуллаев П.К. Индуцированная лазерным излучением эффект нелинейной гиротропии в растворах фуллеренов // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2008. – Т. 10, № 2, – с. 95-101. (01.00.00; № 5).

**II бўлим (II часть; Part II)**

7. Бахрамов С.А., Коххаров А.М., Махманов У.К., Парпиев О.Р. Генерация удлиненных цугов пикосекундных импульсов в YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазере с полимерным пассивным затвором и нелинейно-оптической обратной связью // В книге: Голография: фундаментальные исследования, инновационные проекты и нанотехнологии. Издательство «Папирус» Иркутск, 2008. 468 стр. – С.442–448.
8. Коххаров А.М., Бахрамов С.А., Захидов Э.А., Махманов У.К. Механизмы синтеза зольей фуллерена C<sub>60</sub> в толуоле // Журнал химия и химическая технология. –Ташкент, 2016. – Т. 53, №3, – с.15-19.



9. Бахрамов С.А., Ваганов Е.В., Коххаров А.М., Махманов У.К., Парпиев О.Р. Получение лазерной плазмы при резонансной накачке водородоподобных атомов / III Международная конференция по молекулярной спектроскопии. – 2006. Май. – Самарканд. – С.38.
10. Бахрамов С.А., Ваганов Е.В., Коххаров А.М., Махманов У.К., Парпиев О.Р. Генерация удлиненных цугов пикосекундных импульсов в YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазерах с тонкой полиуретановой пленкой / III Международная конференция по молекулярной спектроскопии. – 2006. Май. – Самарканд. – С. 49.
11. Бахрамов С.А., Коххаров А.М., Махманов У.К., Парпиев О.Р. Светоиндуцированная нелинейная гиротропия в растворах фуллеренов / Республиканская конференция «Оптические методы в современной физике». –2008. Май. –Ташкент. – С.74-75.
12. Бахрамов С.А., Коххаров А.М., Махманов У.К. Исследование нелинейно-оптических характеристик растворов фуллерена C<sub>70</sub> и его молекулярных ассоциатов / V Международная конференция по физической электронике. UzPES-5, –2009. Октябрь. –Ташкент. –С.27.
13. Бахрамов С.А., Коххаров А.М., Махманов У.К., Хабибуллаев П.К. Нелинейное самовращение поляризации лазерного излучения в растворах фуллерена C<sub>70</sub> / Республиканская научно-практическая конференция «Современная физика и ее перспективы». –2009. Ноябрь. –Ташкент. – С.66-70.
14. Bakhramov S. A., Kokhkharov A. M., Makhmanov U.K., Kokhkharov R. Polarization rotation of laser beam in fullerene (C<sub>70</sub>) solutions / IV–международной конференции посвященной 80-летию академика М.С. Саидова. –2010. Ноябрь. –Ташкент. –С.403-405.
15. Bakhramov S. A., Kokhkharov A. M., Makhmanov U.K., Kokhkharov R. Cluster formation of fullerene (C<sub>70</sub>) in two component solutions / IV–международной конференции посвященной 80–летию академика М.С. Саидова. –2010. Ноябрь. –Ташкент. –С. 405-407.
16. Bakhramov S.A., Kokhkharov A.M., Makhmanov U.K., Zakhidov E.A. Self-induced polarization rotation of laser beam in fullerene (C<sub>70</sub>) solutions / The 9<sup>th</sup>–Joint Uzbek-Korea Symposium NANOSCIENCE: Problems and Prospects Quantum Functional Materials and Devices. – 2010. November. –Tashkent. –P.19.
17. Болоберников А.В., Гапдулхаков И.Р., Махманов У.К., Гафуров Ш.П. Исследование кинетики агрегации молекул фуллеренов в толуоле / Республиканской научно-практической конференции «Проблемы физики и роль одаренной молодежи в ее развитии». –2011. –Тошкент. – С. 61-63.
18. Бахрамов С.А., Болоберников А.В., Гафуров Ш.П., Коххаров А.М., Махманов У.К. Исследование кинетики агрегации и сольюбиляции молекул фуллеренов в толуоле / Международная конференция «Актуальные проблемы физической электроники». –2012. Ноябрь. –Ташкент. – С.126.
19. Bakhramov S.A., Kokhkharov A.M., Zakhidov E.A., Makhmanov U.K., Gofurov Sh.P. Clusterization of fullerene C<sub>70</sub> molecules in solutions and its

influence to optical and nonlinear optical properties of solutions / The 16<sup>th</sup>–International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications (ISPSA–2013). –2013. July. –Jeju, Korea. – P.243.

20. Bakhramov S.A., Kokhkharov A.M., Makhmanov U.K., Bolobernikov A.V., Gofurov Sh.P. Clusterization of fullerene C<sub>70</sub> molecules in solutions and its influence to optical and nonlinear optical properties of solutions / IV–Международная конференция «Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». –2013. Май. Самарканд. – P.23.

21. Bakhramov S.A., Kokhkharov A.M., Zakhidov E.A, Makhmanov U.K., Gofurov Sh.P. Nonlinear ellipse rotation of laser pulses in fullerene (C<sub>70</sub>) solutions. II–международной конференции "Оптика и фотоника–2013". –2013. Сентябрь. –Самарканд. –С.139-140.

22. Коххаров А.М., Бахрамов С.А., Махманов У.К., Гафуров Ш.П., Ахмедов Ж.Г. Самоагрегация молекул фуллерена C<sub>60</sub> в толуольном растворе и синтез коллоидных частиц / VIII Республиканской научно-практической конференции «Проблемы физики и роль одаренной молодежи в ее развитии». –2015. Апрель. –Тошкент. –С. 149-151.

23. Коххаров А.М., Бахрамов С.А., Махманов У.К., Исмаилова О.Б., Гафуров Ш.П., Коххарова М.У. Самоорганизация молекул фуллерена C<sub>60</sub> в бензольном растворе / IX Республиканской. научно-практической конференции «Проблемы физики и роль одаренной молодежи в ее развитии». –2016. Май. –Тошкент, НУУз. – С. 329-331.

24. Махманов У.К., Исмаилова О.Б., Коххаров А.М., Бахрамов С.А., Гафуров Ш.П., Коххарова М.У. Самоорганизация молекул фуллерена C<sub>60</sub> в бинарной смеси «этанол+бензол» / V–Международная конференция «Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». –2016. Сентябрь. Самарканд. –С. 59-60.

Авторефератнинг ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги нусхалари  
«Тил ва адабиёт таълими» таҳририятида таҳрирдан ўтказилди  
(04.09.2017 йил)

Босишга рухсат этилди: \_\_\_\_\_.\_\_\_\_.2017  
Бичими 60x84 1/6, «Times New Roman»  
гарнитураси. Офсет усулида босилди.  
Шартли босма табағи 3.25 нашр босма табағи 3.0  
Тиражи 100 Буюртма: № 65  
«Алоқачи» босмахонасида чоп этилди.  
Тошкент шаҳри, А. Темур кўчаси 108