

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

ҚУВОНДИҚОВ ВАҲОБЖОН ОРТИҚОВИЧ

**ТАБИИЙ ВА СУНЪИЙ ФОТОСИНТЕЗЛОВЧИ СУПРАМОЛЕКУЛЯР
ТИЗИМЛАРИДА ЗАРЯДЛАР ТАШИЛИШ ЖАРАЁНИНИНГ
ФЛУОРЕСЦЕНТ НАЗОРАТИ**

01.04.05 – Оптика

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

Тошкент – 2018

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

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

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

Кувондиқов Ваҳобжон Ортиқович

Табиий ва сунъий фотосинтезловчи супрамолекуляр тизимларида
зарядлар ташилиш жараёнининг флуоресцент назорати.....3

Кувондиков Вахобжон Ортикович

Флуоресцентный контроль процессов переноса зарядов
в супрамолекулярных системах природного
и искусственного фотосинтеза.....21

Kuvondikov Vakhobjon Ortikovich

Fluorescent monitoring of charge transfer processes in supramolecular
systems of natural and artificial photosynthesis39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....43

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ

ҚУВОНДИҚОВ ВАҲОБЖОН ОРТИҚОВИЧ

ТАБИИЙ ВА СУНЪИЙ ФОТОСИНТЕЗЛОВЧИ СУПРАМОЛЕКУЛЯР
ТИЗИМЛАРИДА ЗАРЯДЛАР ТАШИЛИШ ЖАРАЁНИНИНГ
ФЛУОРЕСЦЕНТ НАЗОРАТИ

01.04.05 – Оптика

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

Тошкент – 2018

Физика-математика фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/FM67 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ион-плазма ва лазер технологиялари институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.iplt.uz) ва «ZiyoNet» Ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: **Нематов Шерзод Қаландарович**
физика-математика фанлари доктори

Расмий оппонентлар: **Юсупов Джавдат Бакиджанович**
физика-математика фанлари доктори

Трунилина Ольга Викторовна
физика-математика фанлари номзоди

Етакчи ташкилот: **Ўзбекистон Миллий университети**

Диссертация химояси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.30.05.2018.FM/Т.65.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2018 йил «___» _____ соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./факс: (+99871) 262-32-54, e-mail:info@iplt.uz, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).

Диссертация билан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100125, Тошкент шаҳри, Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел: (+99871) 262-31-69.

Диссертация автореферати 2018 йил «___» _____ куни таркатилди.

(2018 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси)

Х.Б.Ашуров
илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
раиси, т.ф.д., катта илмий ходим

Д.Т.Усманов
илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
илмий котиби, ф.-м.ф.н.

Б.Е.Умирзаков
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. Бугунги кунда жаҳонда қайта тикланувчи энергетикани ривожлантириш муҳим иқтисодий ва экологик вазифа сифатида қаралмоқда. Унинг истиқболли йўналишларидан бири бу зарядларнинг фотоиндуцирланган ташилиши асосида ишлайдиган янги авлод юқори самарадорликли органик фотовольтаик қурилмаларни яратиш ҳисобланади. Бу жараён фотосинтезловчи тизимлар ва кимёвий реакциялар фотокатализаторлари ишлаш принципининг асоси ҳисобланади. Шу жумладан органик фотовольтаик қурилмаларнинг асосини ташкил қилувчи органик моддалар ва углерод нанозарраларининг оптик ҳамда электрон хусусиятларини тадқиқ қилиш ҳамда уларнинг бирикмасидан ҳосил бўлган элементларда зарядлар ташилишининг юқори самарадорлигига эришиш муқобил энергетиканинг асосий вазифалардан бири бўлиб ҳисобланади.

Ҳозирги кунда дунёнинг нуфузли илмий марказларида зарядларнинг фотоиндуцирланган бўлиниши ва кейинги босқичга узатилиши учун қулай физик шароит бўла оладиган органик молекулалар ҳамда углерод нанозарраларидан ҳосил бўлган супрамолекуляр бирикмалар физикасини ўрганишга катта эътибор қаратилмоқда. Бунга асос бўлган сабаб бир томондан қуёш нурининг кенг спектрал соҳада интенсив ютилиши ва органик молекулаларнинг яққол донорлик хусусияти бўлса, бошқа томондан углерод нанозаррачалари электронлар учун кучли акцептор бўлишидир. «Органик молекула – углерод нанозарраси» бирикмаларида зарядларнинг фотоиндуцирланган ажралишида 100% га яқин самарадорликка эришиш, шунингдек бу каби бирикмаларга иккиламчи донор ёки акцептор молекуласини «боғлаш» ҳисобига ажралган зарядларнинг яшаш вақтини бир неча баробарга ошириш бу соҳанинг долзарб муаммоларидан биридир.

Ўзбекистон Республикасида сўнгги йилларда физиканинг ушбу йўналишда долзарб муаммоларидан бирига айланган органик супрамолекуляр бирикмаларга асосланган янги авлод қуёш элементларини яратиш борасида жадал илмий тадқиқот ва инновацион ишлар олиб борилмоқда. Жумладан, табиий ва сунъий фотосинтезловчи супрамолекуляр тизимларда зарядларнинг фотоиндуцирланган ажралиш жараёнлари самарадорлигига таъсир қилувчи омилларни тадқиқ қилишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида илмий-тадқиқот ва инновацион фаолиятларни рағбатлантириш, илмий-инновацион ютуқларни амалиётга тадбиқ этишнинг самарали механизмларини ишлаб чиқиш вазифалари кўрсатиб ўтилган. Шунга кўра келажақда яратилиши кутилаётган юқори самарадорликли, арзон ва рақобатбардош органик фотовольтаик қурилмаларнинг асосини ташкил қилувчи табиий ва сунъий супрамолекуляр тизимларидаги зарядларнинг фотоиндуцирланган ажралиш жараёнларининг физик – кимёвий ва электрон характеристикаларини ўрганиш бу соҳадаги муҳим вазифалардан бири ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ–4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича

ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ва 2017 йил 17 февралдаги ПҚ–2789-сонли «Фанлар академияси фаолияти, илмий-тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорида ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий – ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялари ривожланишининг: Ш. «Энергетика, энергоресурс тежамкорлиги, транспорт, машина ва асбобсозлик, замонавий электроника, микроэлектроника, фотоника ва электрон асбобсозлиги ривожланиши» ва II. «Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Турли хорижий илмий марказлар томонидан фотосинтезловчи тизимларнинг ёруғлик майдонидаги флуоресцент хоссаларини ўрганишга бағишланган бир қатор илмий тадқиқотлар бажарилган. Турли “органик молекула – углерод нанозарраси” супрамолекуляр бирикмаларининг физик–кимёвий ва электрон характеристикалари таҳлили шуни кўрсатдики, бундай тизимлар асосида кўёш энергияси ўзгартиргичларини яратиш улкан истиқболга эгадир. Ушбу йўналишда хорижлик олимлар Ж.Норрис, Х. Имахори, Д.Гаст, Й.Лейпнер изланишлар олиб боришган. Россиялик олимлар А.В.Рубин, А.Миронов ҳамда мамлакатимиз олимларидан Э.А.Захидов, Ш.Қ.Нематов ва бошқалар бу соҳада муҳим аҳамиятли натижаларни кўлга киритган.

Ҳозирги кунда бу каби супрамолекуляр бирикмаларда зарядларнинг ташилиш жараёни физик механизмларини тушунтиришнинг юқори даражасига эришилди ва улардаги зарядлар ташилиши самарадорлиги ҳамда флуоресцент параметрлар орасида тўғридан – тўғри ўзаро боғлиқлик борлиги тадқиқотларда кўрсатиб берилган. Лазер спектроскопияси ва микроэлектрониканинг замонавий усуллариининг кенг қўлланилиши бу каби фотосинтезловчи тизимларда фотоиндуцирланган ажралиш ва зарядлар узатилиши жараёнларининг бир қатор физик–кимёвий характеристикаларини юқори аниқликда тавсифлаш имконини берган.

Ушбу диссертация иши бошланишидан олдин бу каби тизимларда энергия алмашилиш ва алмаштирилган энергияни барқарорлаштириш учун оптимал шароитларни таъминловчи, оптик, электрон ва энергетик жиҳатдан тавсифловчи асосий талаблар тўғрисида тизимли маълумотлар мавжуд эмас эди. Бу каби тизимларни ташкил этувчи материаллар орасида кучли электрон боғланиш ва мос ҳолда электронларни тезкор узатилишини таъминлайдиган физик жараёнлар ва тадқиқот шартларини аниқлаб олиш ўта муҳимдир.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасаси илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг ОТ-Ф2-05 «Сунъий фотосинтез тизимларида ёруғлик уйғонишлари ва зарядларнинг кўчиш жараёнлари» (2017–2020), Ф2-ФА-Ф147 «Фотосинтезнинг бирламчи

жараёнларида қуёш энергиясини юқори самарали ўзлаштирилишининг физикавий механизмларини ўрганиш» ва ФА-А4-Ф047 «Қишлоқ хўжалиги экинларида фотосинтез самарадорлигини мониторинглаш учун флуоресцент услублари ва асбоб-ускуналарни ишлаб чиқиш» (2015–2017) лойиҳалари ҳамда Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси Генетика ва экспериментал биология институти билан ҳамкорликда CRDF №3377 «Трансгеномиканинг замонавий инструментларини қўллаган ҳолда пахтанинг сувсизликка ва тузга чидамлилигини ошириш» (2011-2012) ҳалқаро лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тақиқотнинг мақсади табиий ва сунъий фотосинтезловчи супрамолекуляр тизимларида зарядларнинг фотоиндуцирланган ташилиш жараёнларининг физик параметрларини флуоресценция маълумотлари асосида аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

табиий ва сунъий фотосинтезловчи супрамолекуляр тизимларда энергия сарфланишининг энергетик баланси ва ўзаро рақобатлашувчи йўллари ҳамда зарядларнинг фотохимёвий ажаралиш самарадорлигини уларнинг флуоресценцияси интенсивлиги ва иссиқлик диссипацияси тезлигига қараб таҳлил қилиш;

ютилган ёруғлик энергияси диссипациясини альтернатив йўли сифатидаги фотосинтезловчи тизимларнинг фотоакустик жавоби параметрларини ўлчаш учун юқори сезгирликка эга метод ва тадқиқот қурилмасини ишлаб чиқиш;

қуёш фотосинтетик фаол радиациясини (350–750 нм) порфирин (Por) C60 билан супрамолекуляр бирикмалари: «Por-C60» диад ва каротиноид (Car) иштирокидаги «Car-Por-C60» триаднинг зарядларини ажралиш энергиясига қайта ўзгартирилиши, энергетик ва квант самарадорлигини уларнинг ютилиш спектрига қараб ҳисоблаш методларини ишлаб чиқиш;

концентрланган ультрабинафша (325 нм) лазер нурланишининг «Рух оксиди (ZnO) сиртидаги C60 молекуляр қавати» гетероген тизимининг структуравий, тебраниш ва флуоресцент хусусиятларга таъсирини ўрганиш ва бундай структурани фотолюминесценцияси сўниши ва комбинацион сочилиш спектрларига қараб C60-ZnO кучли электрон боғлари шаклланиш имкониятларини аниқлаш;

Тадқиқотнинг объекти сифатида ўсимликларнинг интакт барглари, турли фотосинтезловчи мажмуалар ва «Por-C60», «Car-Por-C60» супрамолекуляр бирикмалари ҳамда C60 молекулалари қавати ётқизилган ZnO юпқа плёнкаси қўлланилган.

Тадқиқотнинг предмети табиий ва сунъий фотосинтезловчи тизимлардаги зарядларнинг фотомажбурий ажралиши ва ташилиши жараёнлари ҳамда энергия сарфланишининг унга рақобатлашувчи бошқа жараёнлари – флуоресценция ва иссиқлик диссипацияси ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда адсорбцион, флуоресцент, фотоакустик ва комбинацион сочилиш спектроскопияси усуллари, Қуёш фотосинтетик фаол радиациясини қайта самарадор алмаштирилишини ҳисоблашнинг энергетик ва квант усуллари, юқори аниқликли электрон микроскопия усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор фотоакустик спектрофотометрда нурланиш манбаи сифатида оптик йўллари бир хил бўлган, учта мустақил тўлқин узунликда ёруғлик нурлатувчи RGB (Red-қизил, Green-яшил, Blue-кўк) – ёруғлик диод қўлланилиб, ўсимлик баргининг кўндаланг кесими бўйича фотосинтез фаоллиги профили аниқланган;

ўсимлик баргларидаги хлорофилл флуоресценциясининг 685/730 нмлардаги интенсив полосалари нисбатини *in vivo* режимда ўлчаган ҳолда, ўсимликдаги фотосинтез самарадорлигини аниқловчи портатив АЭФ-1 флуорометри яратилган;

«Por-C60» ва «Car-Por-C60» супрамолекуляр бирикмаларида қуёш фотосинтетик фаол радиациясини (350–750 нм), зарядларнинг ажралиш энергиясига қайта ўзгартирилишининг энергетик ва квант самарадорлигини уларнинг ютилиш спектрига қараб ҳисобланганда, ушбу бирикмаларда фотосинтетик фаол радиациянинг қайта ўзгартирилиш самарадорлиги 60–80% га тенг бўлиб, ўсимлик баргларидаги табиий фотосинтез самарадорлиги қийматларига мослиги аниқланган;

сирти наноструктурали рельефга эга ZnO юпқа плёнкасини C60 молекуласидан электронларни иккиламчи қабул қилувчи (акцептор) сифатида фойдаланганда, C60 иштирокидаги супрамолекуляр тизимларида ажралган зарядларнинг барқарорлашиши ҳисобига худди табиий фотосинтездаги каби ажралган зарядларнинг яшаш вақтини кескин ошиши аниқланган;

гетероген «наноструктурали рельефга эга ZnO юпқа плёнка сиртидаги C60 молекулалар қатлами» тизимини концентрланган ультрабинафша (325 нм) лазер нури билан узоқ нурлантирилганда, бундай тизимнинг структуравий, тебраниш ва фотолюминесцент хусусиятларида сезиларли ўзгаришлар ҳосил бўлиши, шунинг билан бирга C60 молекуласи ва ZnO сирти ўртасида кучли электрон боғланиш ҳосил бўлиши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

табиий фотосинтез оксил-пигмент молекуляр комплекслари ҳамда «Por-C60» ва «Car-Por-C60» супрамолекуляр бирикмаларидаги зарядларнинг ажралиш ва ташилиш жараёнларини характерлаш учун энергия қайта алмаштирилиши жараёнлари самарадорлигини физик шароитлар, ташкил этувчи материаллар ва уларнинг таъсирлашиши характерига боғлиқ равишда баҳолаш имконини берувчи усул ва қурилмалари ишлаб чиқилган;

хлорофилл флуоресценциясининг 685/730нм лардаги интенсив полосалари нисбатини ўлчовчи портатив флуорометр ишлаб чиқилган ва дала шароитида ноинвазив ҳолда ўсимлик баргларидаги фотосинтетик фаолликни аниқлаш мумкинлиги кўрсатилган ҳамда ишлаб чиқилган паст частотли фотоакустик спектрометр ёрдамида ўсимлик баргидаги фотоакустик сигналнинг фототермик ва фотобарик ташкил этувчиларининг хусусиятлари шунингдек фотосинтез тезлигини миқдорий қийматлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги абсорбцион, флуоресцент ҳамда комбинацион сочилиш спектроскопиясининг замонавий, юқори аниқликка эга ҳамда ўта сезгир метод ва қурилмаларидан фойдаланилганлиги

билан асосланган. Иккиламчи уйғонишнинг турли каналлари, улар тезлиги ва тадқиқот шартларига боғлиқлигининг мукамал таҳлили фотоиндуцирланган зарядлар ташилиши жараёнини ҳар томонлама тадқиқ қилиш ва ўрганилаётган объектларнинг муҳим физик характеристикаларини юқори аниқликда аниқлаш имконини берган. Олинган тадқиқот натижаларини таҳлил қилиш натижасида чиқарилган хулосалар қаралаётган объектлар бўйича назарий тадқиқотларнинг асосий қоидаларига асосланган ва бошқа муаллифлар олган натижаларга мос келган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти табиий ва сунъий фотосинтезловчи тизимларда кечадиган зарядларнинг фотоиндуцирланган ажралиши ва ташилиши жараёнларини назорат қилиш концепциясининг ишлаб чиқилганлиги билан асосланган, бунда рақобатлашувчи жараёнлар асосан, улар флуоресценциясини ўлчаш ҳамда бундай жараёнлар самарадорлигини ушбу объектлар таркибий материаллари ва интерфейслари физик-кимёвий ва электрон характеристикаларига боғлиқлиги орқали ўрганиш имконини яратади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, таклиф қилинган илмий-техник ечимлар органик фотовольтаик қурилмалар ҳамда табиий ва сунъий фотосинтезловчи тизимлар самарадорлигини флуоресцент мониторингининг самарали усуллари ва қурилма воситаларини яратишда қўллаш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Фотосинтез жараёнида ўсимлик баргидаги хлорофилл флуоресценциясини ва сунъий фотосинтезловчи системалар учун муҳим элемент сифатида таклиф қилинган «P680-C60» ва «C60-P680» супрамолекуляр бирикмалардаги электронларнинг ташилиш жараёнлари тадқиқотларининг натижалари асосида:

ўсимлик баргларидаги хлорофилл флуоресценциясининг 685/730 нмлардаги интенсификатсияланган полсалари нисбатини ўлчовчи ишлаб чиқилган портатив АЭФ-1 флуорометри дала шароитида ген-модификацияланган пахтанинг (Геномика ва биоинформатика маркази) фотосинтез самарадорлигини ва ташқи муҳит стрессларига чидамлилигини тадқиқ қилиш учун қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2018 йил 18 июндаги 2/1255-1620-сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш ген-модификацияланган пахтадаги фотосинтез самарадорлигини ва ташқи муҳит стрессларига чидамлилигини тадқиқ қилиш имконини берган;

наноструктурали релеефга эга ZnO юпка плёнкасини C60 молекуласидан электронларни иккиламчи акцептор сифатида фойдаланганда улар орасидаги ажралган зарядларнинг яшаш вақти, ташилиш тезлиги ва интенсификатсиясининг ташқи таъсирларга боғлиқлигини ўрганишдан олинган илмий натижалар Ф2-ФА-Ф146 рақамли «Фуллеренлар эритмаларида кластер ҳосил бўлиш, ўз-ўзидан йиғилиш ва ўз-ўзидан ташкилланиш жараёнлари» фундаментал лойиҳасида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2018 йил 18 июндаги 2/1255-1619-сон маълумотномаси). Илмий натижалардан фойдаланиш фуллерен молекулаларининг абсорбцион-флуоресцент

спектроскопик хоссаларининг муҳим параметрларини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Диссертация ишининг натижалари 11 та халқаро ва республика анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилаган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 21 та илмий иш чоп этилган. Шулардан 2 та хорижий монография ва Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган нашрлардаги 8 та мақолада нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати, 44 та расм ва 5 та жадвалдан иборат. Диссертациянинг ҳажми 132 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация иши мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқот мақсади ва вазифалари шакллантирилган, тадқиқот объекти, предмети ва усуллари аниқланган, тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги, илмий янгилиги кўрсатилган, олинган натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, улардан амалда фойдаланилганлиги, чоп этилганлиги ва апробацияси ҳамда диссертациянинг ҳажми ва тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Қуёш энергиясининг супрамолекуляр фотосинтезловчи тизимларда ўзгартирилиш жараёнлари: флуоресценция – зарядларнинг фотохимёвий ажралиш муқобили сифатида»** деб номланган биринчи бобида қуёш нурланишини юқори қийматли самарадорлик билан ўзгартирилишини таъминловчи фотосинтезловчи тизимларнинг структуравий-функционал ва оптик хоссалари, ҳамда ўсимлик баргларида энергияжамланиш ва кислород ажралиши жараёнларини миқдорий тавсифлай оладиган фотоакустик (ФА) спектроскопия имкониятлари кўриб чиқилди. Табиий ва сунъий фотосинтез супрамолекуляр (СМ) тизимларида зарядлар ажралиши, улардаги ёруғлик уйғонишлари диссипациясининг турли механизмлари, шунингдек бир томондан бундай тизимлардаги флуоресцент ва ФА характеристикалари орасидаги ўзаро боғлиқлик, бошқа томондан эса зарядлар ажралиш ва ташилишининг фотохимёвий самарадорлиги бўйича адабиётлар шарҳи келтирилган. Сунъий фотосинтез тизимлар ва органик фотовольтаик (ФВ) элементларда «Pog-C60» ва бу каби СМ боғланишларни молекуляр донор-акцептор жуфтлик сифатида кенг истиқболли қўлланилиши кўрсатилган.

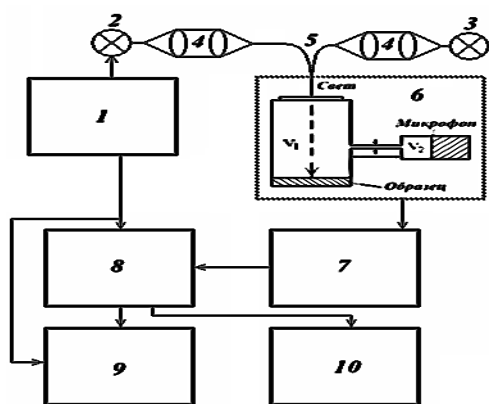
Диссертациянинг **«Фотосинтетик жараёнларни фотоакустик спектроскопия ёрдамида тадқиқ қилиш»** деб номланган иккинчи бобида фотосинтезловчи тизимларнинг фотоакустик (ФА) хоссаларини ўрганиш учун ишлаб чиқилган тажриба қурилмаси ва методлари ёзилган, умумий ФА сигналдан фототермик (ФТ) ва фотобарик (ФБ) ташкил этувчиларини ажратиш

олиш методлари ишлаб чиқилган, шунингдек ФА сигналнинг ўсимлик барги ёритилаётган ёруғликнинг частота модуляциясига, ёритилиш интенсивлигига, температурасига ва сув билан таъминланганлик даражасига боғлиқлик тадқиқот натижалари ифодаланган.

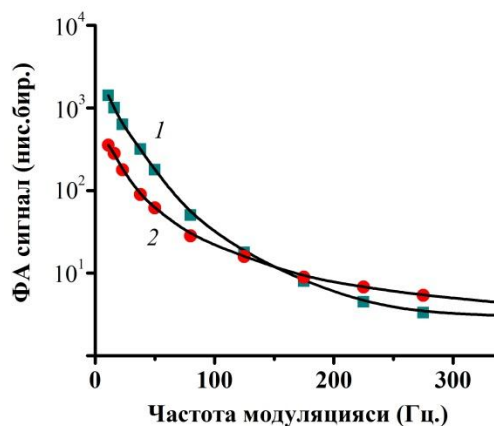
Ўсимлик барги модуляцияланган ёруғликни ютганда, унда иссиқлик тўлқинлари ҳосил бўлади, яқин атрофидаги ҳаво термоэластик эффект ҳисобидан мос ҳолдаги частотада оддий микрофон ёрдамида қайд қилиш мумкин бўлган товуш тўлқини – ФА тўлқинларнинг ФТ компонентасини ҳосил қилади. Ўсимлик барги даврий модуляцияланган ёруғлик билан ёритилганда айнан шу частотада кислород ажралиши, ФА тўлқинларнинг ФБ компонентасини ҳосил қилувчи бошқа механизмни юзага келтиради.

Ўсимлик баргида ҳосил бўлувчи ФА сигналларнинг хоссаларини ўрганиш учун схемаси 1-расмда кўрсатилган ФА қурилма ишлаб чиқилди. (1 – пастчастотали генератор ($6 \div 275$ Гц); 2 – ёруғлик диоди (650 нм); 3 – чўғланма лампа, 4 – конденсор, 5 – тармоқланган оптик нуртола, 6 – ФА камера-резонатор, 7 – кучайтиргич; 8 – синхрон кучайтиргич; 9 – осциллограф; 10 – қайд қилгич).

Ўрганилаётган намунадаги фотосинтетик жараён модуляциясининг қисқа вақтли сўндирилиши чўғланма лампадан ($P=300$ Вт) узлуксиз тўйинтирувчи ёруғлик бериш орқали амалга оширилади. Тўйинтирувчи ёруғликнинг ўчирилиши ва ёқилиши ФА сигналнинг кўрсатиб ўтилган икки компонентаси табиатини ўрганиш имкониятини берувчи ФА сигналнинг частотага боғлиқлигини ўлчашда муҳим инвазив усул ҳисобланади. Тўлиқ кундузги ёритилиш шароитида ўстирилган пахта баргида ўлчанган частота боғлиқлиги 2-расмда кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, ёруғликнинг модуляция частотаси ортганда айниқса, 6 дан 150 гц частота оралиғида ортганда, умумий ФА сигнал 2 тартибдан кўпроқ мартага камаяди. Частота ортиши билан ФА сигналнинг камайиши ФБ ва ФТ компоненталарида ҳам ўз аксини топади. Бу биринчи галда фақат энергетик жиҳатдан боғлиқ бўлиб, частотанинг ортиши билан ёритилиш даври камаяди ва иссиқлик тўлқинларини кичик чуқурликка эга соҳалар генерация қилишни бошлайди.



1-расм. Ўсимлик баргининг ФА хоссаларини ўрганиш учун тажриба қурилмаси схемаси



2-расм. Ўсимлик баргидаги ФА сигналнинг тўйинтирувчи ёруғлик ўчирилган (1) ва ёқилган (2) даги частотага боғлиқлик графиги

Ҳисоблашларга биноан, бундай термик-фаол қатлам қалинлиги $f^{1/2}$ боғлиқликка яқин, яъни 32гц да 237 мкм дан 1024 гц да 42 мкм гача камаяди. Иккинчи ҳолатда эса жараён анча мураккаб характерга эга бўлиб, кислород ажралишнинг ўзи маълум давомийликдаги мураккаб кетма-кет биокимёвий реакцияларнинг кечиши билан боғлиқ. Шунингдек, фотосинтетик кислород ажралувчи комплексда молекуляр килород ажралишнинг бутун цикли 10^{-2} с ни ташкил қилади.

Фотосинтетик мембраналарнинг ясси структуралари соддалаштирилган моделидан ФБ (A_{OX}) ва ФТ (A_{PT}) компоненталар амплитудаларининг нисбатини қуйидаги формула орқали ёзиш мумкин:

$$A_{OX}/A_{PT} = a \cdot \exp \left[-\sqrt{\pi} \times (D_{OX}^{-1/2} - D_{TH}^{-1/2}) f^{1/2} \cdot l \right] \quad (1)$$

Бу ерда a – тажриба қурилмаси характеристикаларига боғлиқ коэффицент, D_{OX} ва D_{TH} – намунадаги кислород диффузия ва термик тўлқин коэффиценти, l – фотосинтетик мембрана ва тўқима чегараси оралиғидаги масофа, f – ёруғликнинг модуляция частотаси. Пахта барги учун бизнинг тажрибада олган (2-расм) умумий ФА сигналнинг частотага боғлиқлигидаги кўрсатилган катталикларнинг қийматлари 1-формуладан олинган мос қийматлар билан бир хил бўлиб чиқди. Пахта баргидаги ФА сигнал ФТ ва ФБ компоненталарининг температурага боғлиқлиги тадқиқ қилинганда кўрсатилдики, бундай графиклар орқали фотосинтез фаоллиги учун оптимал шароитни ва унинг юқори температураларда чекланишидаги физик механизмларни намоён қилишини аниқлаш мумкин. Турли ўсимликлар учун бундай параметрларни аниқлаш қишлоқ хўжалиги амалиётида қўлланилганда муҳим амалий аҳамият касб этади.

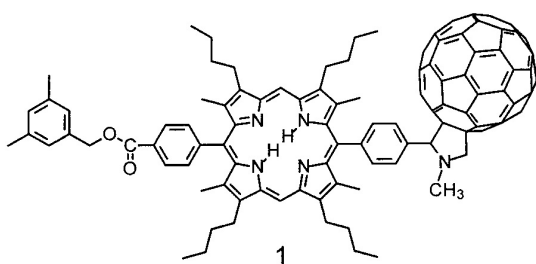
Хлорофилл флуоресценциясининг максимумлари 685 нм ва 730 нмларда жойлашган икки полосасининг нисбати, олдиндан ўсимлик баргидаги бундай пигментлар таркибини миқдорий таҳлил қилиш учун ишлатилган бўлиб, адабиётлардан олинган маълумотларнинг тасдиқлашича маълум шартларда фотосинтез фаоллиги билан тўғридан тўғри боғлиқ бўлиши мумкин экан. Шуларни эътиборга олган ҳолда, дала шароитида турли ғўза навларидаги бу нисбатни қайд қилиб юқори самарадорликни кўрсатувчи хусусиятларини қиёсий ўрганиш учун фотосинтез эффективлигини таҳлил қилувчи АЭФ-1 қурилмаси ишлаб чиқилди.

Ўсимлик баргида ёруғлик ютилишининг спектрал боғлиқлиги (спектрал соҳада кўк нур <480 нм ва қизил нур >630 нм кучли ютилади, яшил нур 500 – 550 нм эса нисбатан камроқ ютилади) турли тўлқин узунлиқдаги ёруғлик баргнинг турли қатламли чуқурликларигача кириб боришига ва мос равишда унинг кўндаланг кесими бўйича турли профиллардаги фотосинтетик фаоллигини намоён қилишга хизмат қилади. Ушбу жиҳатни ҳисобга олган ҳолда, учта, қизил (640 нм), яшил (525 нм), ва кўк (465 нм) ёруғликлари ўзаро бир бирига боғлиқ бўлмаган, бир хил оптик йўлларга эга, ёриткичларга эга RGB- ёруғликдиоди асосида яратилган ФА спектрометрини қўллаш ўсимлик барги профилларидаги фотосинтез фаолликларини аниқлаш имконини берди. Ўсимлик баргидаги турли профилларда жойлашган фотосинтезнинг

функционал қисмларига ёруғликнинг самарали кириб бориш чуқурлиги ҳисоблаб топилган қийматлари ва RGB- ёруғликдиоди асосида яратилган ФА спектрометрдан фойдаланиб тажрибада ўлчанган турли частотадаги товуш тўлқинларининг тарқалиш масофаси етарлича аниқликда мос келди.

Диссертациянинг «Супрамолекуляр донор-акцептор бирикмалари – сунъий фотосинтез тизимларининг асосий элементи» деб номланган учинчи бобида қуёш энергиясини ўзгартирувчиларининг фаол элементи сифатида қўлланиладиган «Por-C60» ва «Car-Por-C60» донор-акцептор жуфтликлари энергетикаси тадқиқ этилган.

Ўсимлик баргларидаги фотосинтезнинг бирламчи жараёнларида қуёш нури энергиясини кенг спектрал соҳада ўзлаштириш ва юқори квант самарадорликка эришиш имкониятлари унинг муқобили бўлган сунъий фотосинтез тизимларини яратиш бўйича тадқиқотлар ривожланишига туртки бўлди. Сунъий фотосинтез тизимларида бу каби юқори самарадорликни таъминлаш учун уларнинг асосий элементи, донор-акцепторли жуфтлик сифатида органик молекулалар ва углеродли нанозаррачалардан иборат супрамолекуляр бирикмалар муҳим ўрин эгаллади. Бу каби тизимларнинг муҳим намоёндаси бу «Por-C60» бирикмаси ҳисобланади. Бу бирикмаларнинг муҳим афзалликлари қуйидагилар: (i) бу каби бирикмаларда заряд ажралишининг квант самарадорлиги 100% га яқин бўлиши мумкин; (ii) Por бу π-боғли мукамал тизимли тетрапирол молекула булиб, қуёш нури спектрининг кўринувчи соҳасида интенсив ютилиш полосаларига эгадир ва унинг структурасидаги марказий макроцикл яққол донорлик хоссасини таъминлайди; (iii) 60 углерод атомлари ва уч ўлчамли структурага эга полиэдрик шаклли C60 молекуласи самарали электрон акцептор бўлиши мумкин; унинг ютилиш спектри эса бутун кўзга кўринувчи соҳани қоплайди. Бу каби жуфт молекулага учинчи молекуланинг, Car, бирлашиши, CM бирикмаси соҳасида катта узунлик ва ютилиш полосаси қўшимча кенгайган узун молекулани ҳосил қилади (3-расм).



3-расм. Супрамолекуляр «Por-C60» бирикма структураси

Концентрацияси толуол эритмасида 10^{-5} – 10^{-3} М/л бўлган Car, Por ва C60 молекулаларининг ютилиш спектрлари ўрганилди (тадқиқотларга C60 эритмалари ЎЗР ФА ИПВАЛТИ КИХ У.Махманов томонидан тайёрлаб берилган). Эритмаларни тайёрлашда асосий эътибор улардаги биржинслиликни таъминлашга қаратилди. Кўрсатиб ўтилган

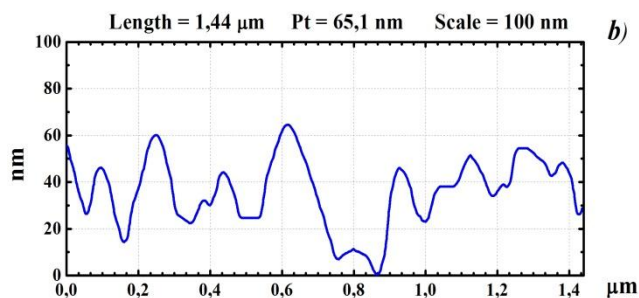
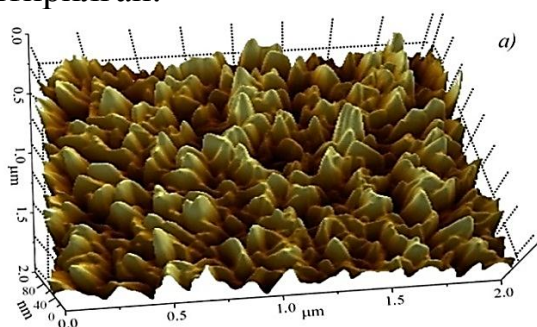
супрамолекуляр бирикмаларда қуёш нури ФАРининг ажралган зарядлар энергиясига ўзгартирилиши самарадорлигини сон жиҳатидан характерлаш учун фотосинтетик тадқиқотларда қабул қилингани каби қуёш нури шу соҳасининг ажралган зарядлар энергиясига ўзгартирилишининг квант ва энергетик самарадорлиги баҳоланган. Бунда ўзгартирилишнинг квант самарадорлиги, қуёш энергиясининг умумий қийматидан CM бирикмалар томонидан ютиладиган ва зарядлар ажралишини келтириб чиқарадиган квантлар миқдори сифатида аниқланади ва бу вақтда энергетик самарадорлик ушбу параметрлар

билан бир қаторда ҳар бир фотон энергиясининг қанча қисми зарядлар ажралиш энергиясига ўзгартирилишига ҳам боғлиқ бўлади (фотонлар энергиясининг иссиқликка сарфланадиган қисмини ҳам ҳисобга олган ҳолда). Бироқ бу каби СМ бирикмаларни ФВ қурилмаларда донор-акцептор жуфтлик сифатида қўллаш ҳолида уларнинг якуний самарадорлигини баҳолашда, улар электродларига зарядлар ташувчиларнинг йиғиш самарадорлигини ҳам ҳисобга олиш зарур.

Ёруғлик энергияси ўзлаштирилишининг квант самарадорлигини бутун СМ бирикмалар ёки уларни ташкил этувчи молекулалар оптик ютилиш спектрларидан асосий ютилиш полосасининг ФАР спектрига нисбатини ҳисоблаш орқали аниқланиши мумкин.

Электродларда ажралган зарядлар йиғиш самарадорлигининг юқори қийматларига эришиш, уларни паст даражада йўқотиш билан бир қаторда улар рекомбинациясининг узок вақтга эга бўлишини талаб қилади. СМ «Pog - C60» бирикмада зарядлар ажралиши, табиий фотосинтездаги каби жуда юқори $\sim 0,96$ квант самарадорлик ва зарядларнинг пикосекундли ажралиш ва рекомбинация вақти билан характерланади.

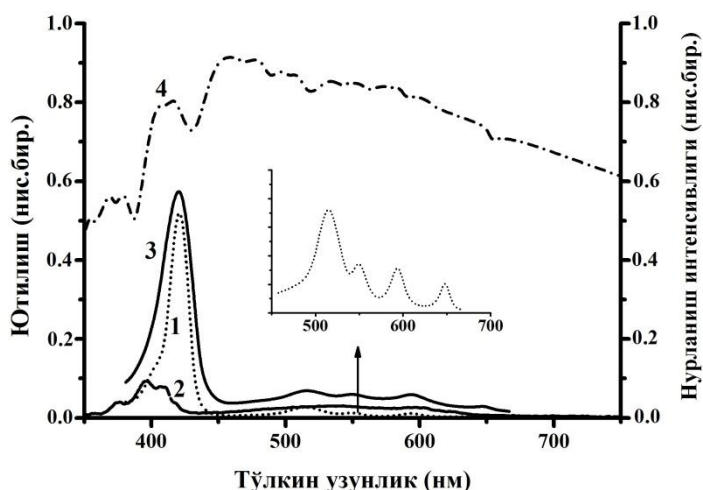
Ҳақиқий куёш нури энергияси ўзгартирувчи қурилмаларида ёруғлик энергиясини ажралган зарядлар энергиясига ўзгартириш самарадорлиги билан бир қаторда фотоиндуцирланган зарядлар оқимини самарали йиғиш муҳим аҳамият касб этади. Ушбу ҳолда ажралган зарядлар йўқотилишини камайтириш учун ажралган зарядлар яшаш вақтини узайтириш орқали муқобил жараёнларни бостириш муҳим аҳамиятга эга. ZnO юпка плёнкалари электронларни (C60 дан) иккиламчи қабул қилиш мумкинлиги билан бир қаторда ва зарядлар рекомбинация вақтини узайтириш хусусиятига эга бўлиб, ФВ қурилмалар электроди сифатида ушбу электронларни самарали йиғиши мумкин. Ушбу ҳолатни ҳисобга олган ҳолда биз томонимиздан ZnO ни наноструктурали рельефли юзага эга юпка плёнка сифатида қўллаш таклиф этилган. 4 – (а) расмда бу каби юзанинг атом кучли микроскоп ёрдамида олинган тасвири кўрсатилган. Юзада ~ 100 нм характерли ўлчамга эга пирамида кўринишли нотекис шаклларни кўриш мумкин. Муҳими шундаки, плёнкаларни ётқизиш технологик режимга боғлиқ ҳолда ўлчамлар ва бир жинслилик характери умуман турлича бўлиши мумкин. 4 – (б) расмда ушбу плёнка юзасидаги рельеф чуқурлигининг кўндаланг координата бўйича боғлиқлиги келтирилган.



4-расм. (а) ZnO плёнка юзасининг атом кучли микроскопда олинган тасвири;
(б) ZnO плёнка юзасидаги рельеф чуқурлигининг кўндаланг координата бўйича боғлиқлиги

Рельеф графиги характеридан кўриниб турибдики, наноструктурали юза ҳақиқий майдони, идеал текис юза майдонини кўп мартаба оширади. 5 – расмда паст концентрацияли ($2,4 \cdot 10^{-5}$ М/л) толуолдаги порфирин ва С60 эритмаларининг ютилиш спектрлари кўрсатилган. Порфирин ютилиш спектрлари қисқа тўлқин узунликли спектрал соҳасида 420 нм максимум ва 50 нм кенгликка эга интенсив Core полосаларидан ва яна 500 – 650 нм соҳадаги бир нечта алоҳида бир мунча кучсиз (Q_x - ва Q_y) полосалардан ташкил топган. Худди шу концентрациядаги С60 ютилиш спектри 370–420 нм соҳадаги бир мунча паст интенсивликли қисқа тўлқин узунликли ва 440 – 630 нм соҳани ёпадиган интенсивлиги пастлигича қоладиган кенг полосага эга.

Порфириннинг қаралаётган концентрацияларида Core полосаларидаги маълум экстинкция коэффиценти қийматидан $4 \cdot 10^5$ см⁻¹/М аниқлаш мумкинки, эритманинг амалий жиҳатдан муҳим бўлган 1 мм дан кўп бўлмаган қалинлигида порфирин томонидан ёруғликни сезиларли ютиш фақат қисқа тўлқин узунлик полосасида содир бўлади. С60 учун эса қисқа тўлқин узунлик ютилиш полосаси экстинкция коэффиценти $0,54 \cdot 10^5$ см⁻¹/М қийматни ташкил қилади, яъни $2,4 \cdot 10^{-5}$ М/л концентрацияларда ва фақат унинг бу полосаси сезиларли ютилиш келтириб чиқаради. Шундай қилиб, «Por-C60» СМ бирикмасининг ҳақиқий ютилиш полосаси 370 – 445 нм соҳадан ташкил топади. Адабиётлардан олинган «Por-C60» бирикмасининг ютилиш спектри (5 – расм, 3 график) унинг икки ташкил этувчилари спектрларининг йиғиндисига тенг. Ушбу ҳолат СМ бирикма ҳосил бўлганида порфирин ва С60 электрон хоссалари сезиларли ўзгаришларга учрамаслигини кўрсатади. Шунинг учун бу каби донор-акцепторли жуфтликдаги зарядлар ташилиши спектроскопик характеристикаларини уларнинг алоҳида молекулаларидан иборат эритмалар спектри ёрдамида ҳам ўрганиш мумкин. Соддалаштирилган тарзда қараганда 350 – 750 нм соҳадаги ФАР ёруғлик энергиясинининг тенг спектрал тақсимотидан (5 – расм, 4 график) Por ва С60 паст концентрацияли эритмалари томонидан ютиладиган қисмини қуйидаги муносабат орқали аниқлаш мумкин: $(445 \text{ нм} - 365 \text{ нм}) / (750 \text{ нм} - 350 \text{ нм}) = 0,20$. Яъни қуёш ФАРининг 20% квант оқими ютилади ва зарядлар ажралишини келтириб чиқаради. Лекин, ушбу оқим фотонларининг ҳамма энергияси ҳам ажралган зарядлар энергиясига айланмайди: спектрнинг кўрсатилган соҳасидаги ютилиш натижасида юзага келадиган ёруғлик уйғонишлари, деярли бир зумда спектрнинг узун тўлқин узунлик соҳасида, порфириннинг тўлқин узунлиги 650 нм бўлган Q_y ютилиш полосасига мос келувчи энг қуйи уйғонган соҳагача релаксация бўлади ва С60 молекуласига электрон узатиш содир бўлади, шундай қилиб ютилган фотонлар бутун энергиясидан (3 эВ гача) бир қисми, 1,9 эВ зарядлар ажралишига сарф қилинади ва қолган қисми эса, (1,1 эВ гача) иссиқликка айланади. Унда, қуёш ФАри ўзгартирилиши энергетик самарадорлиги $0,20 \times 1,9 \text{ эВ} / 3,0 \text{ эВ} = 0,13$ ни ташкил этади, яъни бу каби нурланишнинг 13% энергияси зарядлар ажралиш энергиясига ўзгартирилади. Por ва С60 концентрацисининг ошиши билан ютилиш интенсивлигининг ортиши ва уларнинг узун тўлқин узунлик соҳасида С60 молекулаларининг кластер ҳосил қилиши натижасида С60 ютилиш спектрининг «қизилга силжиши» кузатилади.



5-расм. Por (1), C60 (2), CM «Por-C60» бирикма (3) ларининг толуолдаги ютилиш спектри ва ер юзига тушадиган куёш нури ФАР спектри (4)

Порфирин ва асосан C60 ютилиш спектрал соҳасининг ортиши куёш нури ФАРи ўзгартирилиши самарадорлигининг ошишига олиб келади. $7,6 \cdot 10^{-4}$ М/л концентрацияли CM «Por-C60» бирикмасида куёш нури ФАРи ютилиш спектрининг бу каби кенгайишини ҳисобга олган ҳолда олиб борилган ҳисоб китоблар шуни кўрсатдики, бунда ўзгартиришнинг квант самарадорлиги 60%ни, энергетик самарадорлиги эса 44%ни ташкил этади.

Триад «Car-Por-C60» CM бирикмасида умумий ютилиш спектри янада кенгайди. Триаднинг эритмадаги $2,4 \cdot 10^{-5}$ М/л концентрациясида ўзгартириш квант самарадорлиги 33%ни, энергетик самарадорлик эса 23%ни ташкил этади ва бир вақтнинг ўзида юқори $7,6 \cdot 10^{-4}$ М/л концентрацияда квант ва энергетик самарадорликларнинг мос равишда 80% ва 60% гача ошиши кузатилади.

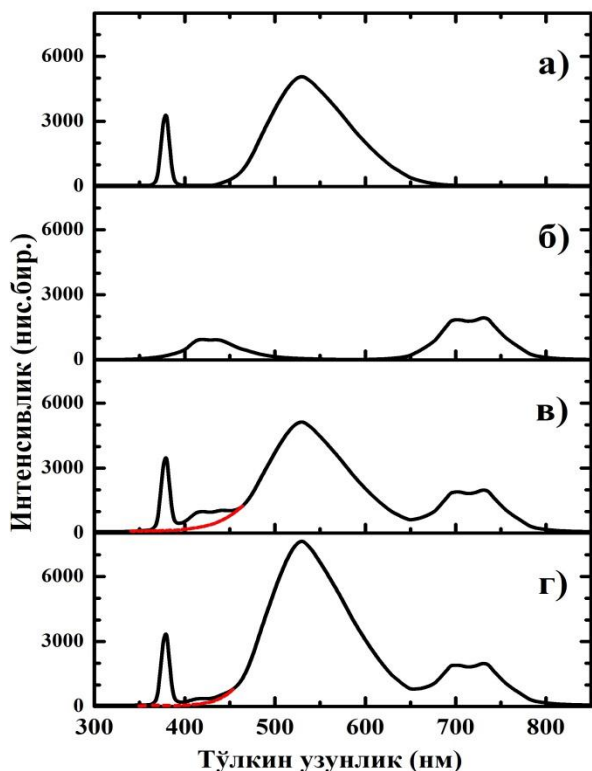
Шундай қилиш, қаралаётган CM бирикмаларда куёш нури ФАРини ажралган зарядлар энергиясига ўзгартириш самарадорлигини, натижасида умумий ютилиш спектри кенгайишига олиб келадиган ташкил этувчи материаллар ютилиш спектрал кенглигини кенгайтириш ва улар концентрациясини кўтариш йўли билан ошириш мумкин.

Диссертациянинг «Супрамолекуляр тизимлардаги электронлар ташилиш самарадорлигини флуоресцент ва тебраниш спектрлари орқали баҳолаш» деб номланган тўртинчи бобида эритмадаги «Por-C60» CM бирикмаси ва юзаси наноструктурали рельефли ZnO плёнкаси сиртида C60 нинг қатлам кўринишидаги гетерогенли структуралари турли компонентлар орасидаги электрон боғланишларни баҳолаш имкониятларини очиб бериш нуқтаи назаридан флуоресцент характеристикалар ва КС спектрларидан фойдаланган ҳолда тадқиқ этилди.

Концентрланган УБ лазер нури таъсирида C60 молекуласининг ZnO плёнкаси сирти билан бирикиши ва C60-ZnO интерфейсида электрон боғланишнинг ҳосил бўлишини ўрганиш учун ZnO плёнкаси сиртига C60 юпқа қатлами толуолда эритилган эритмани томизиш ва бевосита пуркаш методи ёрдамида ётқизилди.

Бу каби гетерогенли C60-ZnO структурада юқори интенсивликли лазер нури билан нурлантирилганда флуоресценциянинг характерли ўзгаришлари аниқланди. 6-расмда C60-ZnO бутун гетериогенли структураси ва уни алоҳида ташкил этувчиларининг бир хил шароитларда уйғотилган флуоресценция спектрлари кўрсатилган: а – нур таъсир этирилмаган ZnO плёнкасининг C60 утқазилгунча бўлган; б – C60нинг толуолдаги эритмаси; в ҳамда г – мос равишда C60-ZnO структуранинг лазер нури ($\lambda=325$ нм, нурлантириш

давомийлиги 20 минут) таъсир этгунча ва таъсир этгандан кейинги спектрлари. Ушбу спектрларни солиштириш шуни кўрсатадики, ZnO плёнкаси сиртига C60 қатламини, лазер нури билан нурлантиришсиз оддий томизиш ёрдамида ҳосил қилинган C60-ZnO гетероген структуранинг флуоресценция спектри C60 эритмаси ва ZnO плёнкасининг алоҳида ўлчанган флуоресценция спектрлари йиғиндисини касб этади. Бу шуни билдирадики, C60 молекуласи ва ZnO плёнкаси лазер нурларини ютишда ўзаро рақобат қилишини ҳисобга олмаганда бир – бирлари билан ўзаро таъсирлашмайди. Қаралаётган C60-ZnO гетериогенли структурани фокусланган лазер нури билан нурлантириш, 420 нмда C60 бинафша соҳа флуоресценциясининг деярли уч карра пасайишини (тушение) келтириб чиқарди, бунда C60 қизил флуоресценцияси ва ZnO плёнкаси флуоресценцияси умуман ўзгаришсиз қолди (бв ва бг спектрлар). C60 флуоресценциясининг бу каби ўзгаришлари мантиқан C60 молекуласининг ZnO плёнкаси сирти билан бирикишини кўрсатади ва бунинг натижасида пайдо бўладиган кучли электрон боғланиш C60-ZnO, электронларнинг C60 S₂ уйғонган ҳолатидан ZnO ўтқазувчанлик зонасига фотоиндуцирланган



6-расм. Бир хил ҳолатда ўлчанган бир бутун C60-ZnO гетероген структура ва унинг ташкил этувчи-ларининг фотолюминесценция спектрлари

ташилиши самарадорлигини оширади.

Бунда C60 бинафша соҳа флуоресценцияси бу каби электрон ташилишига тескари жараён сифатида сўнади. Аҳамият берадиган бўлсак, суниш фақат C60 бинафша соҳасида кузатилган, S₁ → S₀ ўтиш билан вужудга келган қизил соҳа эса ҳеч қандай ўзгаришларга учрамаган. C60-ZnO нинг λ=325 нм тўлқин узунликли лазер билан нурлантирилганда ҳосил бўладиган самарали электрон боғланиши, C60нинг ёруғлик таъсирида оксидланиши ва кейинчалик ушбу радикалларнинг ZnO решёткаси билан боғланиши орқали тушунтирилиши мумкин: адабиётлар маълумотларига кўра ҳатто кўзга кўринувчи спектрал соҳада лазер нурланиши таъсирида оксидланиш металл оксидлари нанозаррачалари юзасида юқори самарадорликка эга бўлиши мумкин. Бунда ҳосил бўлган C60 оксиди молекулалари ZnO

панжарасига ўрнашади ва УБ нурланишни ютиш натижасида электронларни C60 уйғонган ҳолатидан ZnO ўтқазувчанлик зонасига ташилишини таъминловчи кучли электрон боғланишни ҳосил қилади.

Наноўлчамли рельефга эга сиртли ZnO плёнкаси сиртига ўтқазилган C60 молекуласи КС спектрларни ўрганиш, тебраниш спектрларнинг сезиларли ўзгаришлари имкониятларини кўрсатди: бу каби нанозарралар атрофидаги

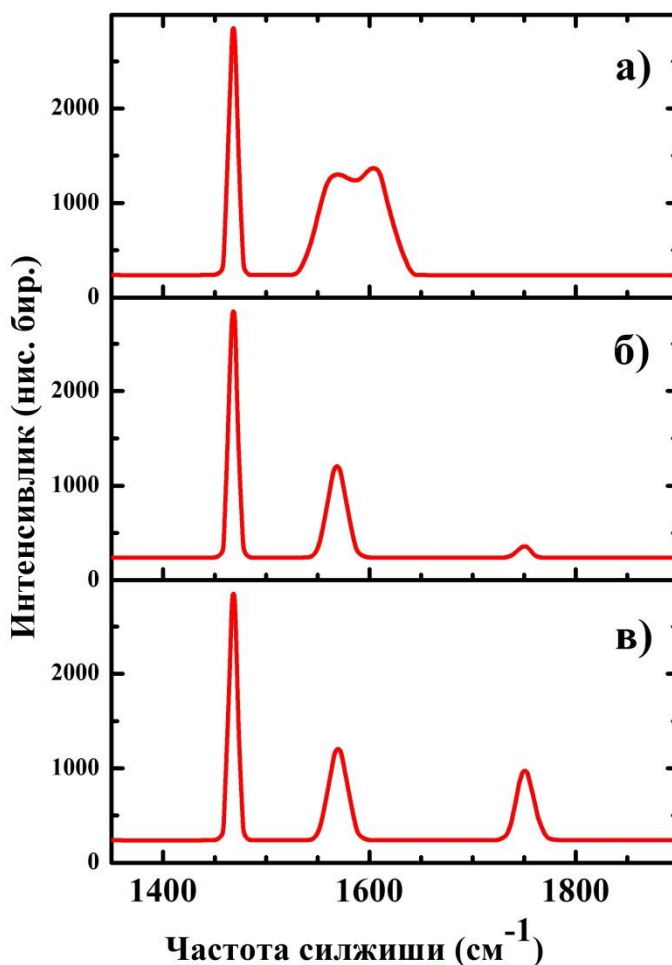
физик шароитларнинг сифат жиҳатидан ўзгаришлари билан боҳлиқ бўлган 1080 см^{-1} даги кучсиз линияларнинг кучайиши ва 1467 см^{-1} даги кучли линияларнинг сусайиши. УБ лазер нури (325 нм) билан узоқ вақт нурлантирганда, юзасида С60 қатлам мавжуд бўлган ZnO плёнкаси, С60-ZnO интерфейси юқори частота соҳасидаги КС спектри, юқори сезгирликда ўлчанганда (аммо спектрал имконият ёмонлашиб боради) нурлантирганда қатор ўзгаришларга учраган интенсивлиги жиҳатидан кучсиз бўлган сочилиш полосалари аниқланди.

7-расмда ZnO плёнкасига С60 эритмаси қатламининг ётқизигандан сўнг (а), толуол парлангандан кейинги (б), ва бу гетериогенли структурани қуввати 4 мВт УБ ёруғлик $\lambda=325\text{ нм}$ билан узоқ муддат (30 минут) нурлантиргандан кейинги (в) КС спектри кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, С60 эритма қатламли намуна сочилиш спектрида С60 нинг 1467 см^{-1} даги интенсив сочилиш полосаси билан бирга, толуолга тегишли бўлган максимумлари $\sim 1575\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ га тенг спектр бўйича қисман бир бирини қопловчи иккита максимум полосалар мавжуд. Толуол парланиб кетганда бу полосалардан биринчиси қисман, иккинчиси эса умуман йўқ бўлиб кетган, максимуми $\sim 1575\text{ см}^{-1}$ га тенг полоса қолган қисми эса С60 нинг H_g линиясига тегишлидир. Шу билан бирга, ўрганилаётган наъмунанинг толуол буғланишидан сўнг КС спектри (яъни ZnO плёнкаси сиртида молекуллар адсорбциясидан сўнг) паст интенсивли максимуми 1750 см^{-1} да жойлашган максимум ҳосил бўлди.

Бу максимумнинг амплитудаси узоқ муддатли УБ нурланиш билан нурлантириш натижасида кўп маротаба ортди, ушбу соҳа интенсивлиги нурлантириш вақти ва интенсивлигига пропорционал равишда ортди.

Қайд этиш лозим, бу соҳа ZnO плёнка сиртида С60 молекулалар қатлами бўлмаганда хаттоки юқори интенсив УБ нурлантиришдан кейин ҳам кузатилмади. Частота силжишига кўра, бу соҳа C-O тебранишлари тегишли бўлиши мумкин. Айниқса, кислород атоми бир вақтнинг ўзида металл атомлари билан боғланган бўлса, айнан шундай частоталар билан характерланади.

Фотооксидланиш ҳисобига ҳосил бўлган С60 молекула оксиди (эпоксиди), ZnO кристалл панжарасини шакллантиради ва С60-ZnO орасида кучли электрон



7-расм. Толуолдаги С60 эритма қатламли ZnO плёнкасининг КС спектри

боғланишини вужудга келтириб, нурланиш кванти ютилганда С60 молекуласининг кўзғатилган ҳолатидан ZnO нинг ўтказувчанлик соҳасига самарали электрон ташиш имконини беради.

ХУЛОСА

1. Флуоресцент ва ФА спектроскопия методлари фотосинтезнинг бирламчи жараёнларида ёруғлик энергиясининг фотохимий ўзгартирилишини ўрганишда кўп маълумотлар берувчи восита бўлиб хизмат қилади: фотомажбурий зарядлар ажралишига муқобил бўлган, ютилган ёруғлик энергияси диссипациясининг қўшимча йўли сифатида намоён бўлиб, улар амплитудаларининг ўзгариши орқали фотосинтез самарадорлиги ва тезлигининг ўзгаришларини кузатиш имконини яратади.

2. Нурланиш тўлқин узунлиги фотосинтетик фаол радиация спектридаги турли соҳаларини қамраб олувчи учрангли RGB–ёруғлик диоди асосидаги фотоакустик спектрометри билан ўсимлик баргининг кўндаланг кесими профили бўйича фотосинтез фаоллиги, шунингдек умумий фотоакустик сигналда фототермик ва фотобарик компоненталарининг улушлари биринчи бўлиб аниқланди.

3. Биринчи бўлиб «Por-C60» «Car-Por-C60» супрамолекуляр бирикмаларнинг ютилиш спектридан фойдаланиб ёруғлик фотосинтетик фаол радиацияси (350-750 нм) нинг бундай системаларда зарядлар ажралиши энергияси квант ва энергетик ўзгартирилиши эффективлик қиймалари ҳисобланди: табиий фотосинтезловчи тизимларнинг самарадорлигига солиштирганда унинг юқори ўзгартирилиш самарадорлиги 80% гача етиши, қаралаётган супрамолекуляр бирикмаларни органик фотовольтаик қурилмлар ва сунъий фотосинтезловчи тизимларнинг фаол элементи сифатида юқори истиқболлари кўрсатилди.

4. Кўрсатиб ўтилдики, наноструктурали рельефга эга бўлган ZnO плёнка сиртига ётқизилган фуллерен С60 молекуласидан электрон қабул қилиб олишда самарали акцептор ҳисобланиб, бундай структурали С60-ZnO интерфейс янги типдаги органик фотовольтаик қурилмалар ва сунъий фотосинтезловчи тизимлар яратишда асос бўлиб хизмат қилади.

5. «Por-C60» ёки «Car-Por-C60» СМ бирикмалар ZnO юпқа плёнкаси сиртига ётқизилганда, С60 дан ZnO га электрон ташилиш ҳисобига зарядлар ажралишидаги барқарорлик сезиларли ошиши тажрибада кўрсатиб берилди.

6. Юқори интенсивликли УБ лазер билан С60-ZnO гетероген структурасини маълум вақт нурлатилганда С60 флуоресценциясининг 420 нм соҳасида иккинчи синглет ҳолатдан ўтиш билан боғлиқ флуоресценция пасайиши аниқланди; бундай флуоресценция пасайиши С60-ZnO орасида пайдо бўлган кучли электрон боғланиш ҳисобига электронларнинг С60 молекуласидан ZnO нинг ўтказувчи зонасига фаол ташилиши билан боғлиқ.

7. Наноўлчамли рельефга эга ZnO юпқа плёнкаси $\lambda=325$ нм тўлқин узунликли резонансли лазер нурланиши билан кўзғатилиб кўпфононли РКС спектрлари ўрганилди, резонансли нурланиш соҳасининг интенсивлиги ва

частота силжиши плёнка материали структуравий хоссаларини баҳолаш имконини берди.

8. Узоқ муддат концентранган УБ ёруғлик билан нурлантирилган C60-ZnO гетероген структуранинг оптик ютилиш, КС ва флуоресценция спектрларини ўрганиш кўрсатдики, бундай таъсир унинг структурасини ўзгартириши мумкин, тебраниш хусусиятлари шунингдек ZnO сирти ва C60 молекулалари ўртасида кучли электрон боғланишлар ҳосил бўлишини кўрсатди, C60 ва наноструктурали ZnO интерфейсини органик ФВ элементларда ва сунъий фотосинтез системаларида қўлланилиши мумкин.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.30.05.2018.FM/Т.65.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И
ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

ИНСТИТУТ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

КУВОНДИКОВ ВАХОБЖОН ОРТИКОВИЧ

**ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДОВ
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ ПРИРОДНОГО И
ИСКУССТВЕННОГО ФОТОСИНТЕЗА**

01.04.05 – Оптика

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

Ташкент – 2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) по физико-математическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2017.2.PhD/FM67.

Диссертация выполнена в Институте ионно-плазменных и лазерных технологий.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета по адресу www.iplt.uz и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель: **Нематов Шерзод Каландарович**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Юсупов Джавдат Бакиджанович**
доктор физико-математических наук

Трунилина Ольга Викторовна
кандидат физико-математических наук

Ведущая организация: **Национальный университет Узбекистана**

Защита диссертации состоится «___» _____ 2018г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий по адресу: 100125, г.Ташкент, ул.Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (+99871) 262-32-54, e-mail:info@iplt.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за № ___), по адресу: 100125, г.Ташкент, ул.Дурмон йули, 33. Тел.: (+99871) 262-31-69.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 года.

(реестр протокола рассылки _____ от «___» _____ 2018 года).

Х.Б.Ашуров
председатель Научного совета по присуждению
учёных степеней, д.т.н., старший научный сотрудник

Д.Т.Усманов
учёный секретарь Научного совета по присуждению
учёных степеней, к.ф.-м.н.

Б.Е.Умирзаков
председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению учёных степеней, д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (Аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время, во всем мире развитие возобновляемой энергетики рассматривается как важнейшая экономическая и экологическая задача. Одним из перспективных его направлений является создание новых типов высокопроизводительных органических фотовольтаических (ФВ) устройств, работающих на основе фотоиндуцированного переноса зарядов. Такой процесс является основой работы и фотосинтезирующих систем, а также фотокатализаторов химических реакций. При этом изучение оптических и электронных свойств органических веществ и углеродных наночастиц, составляющих основу органических фотовольтаических устройств, а также достижение высокой эффективности переноса зарядов в элементах на их основе является одной из основных задач альтернативной энергетики.

В последние годы, во многих научных центрах мира особое внимание уделяется изучению супрамолекулярных (СМ) соединений органических молекул с углеродными наночастицами, как среды, в которых реализуются благоприятные физические условия для фотоиндуцированного разделения и последующего переноса зарядов. Основопологающими причинами этого являются, с одной стороны, широкие спектральные полосы интенсивного поглощения солнечного света и выраженное донорное свойство органических молекул, а с другой стороны – склонность углеродных наночастиц к акцептированию электронов. Достигать близкой к 100% ной эффективностью фотоиндуцированного разделения зарядов в соединениях «органическая молекула – углеродная наночастица», а также увеличение на несколько раз время жизни разделённых зарядов за счёт «пристыкованию» к такому соединению молекулу вторичного донора и/или акцептора является одним из актуальных проблем данной области.

В последнее время, в Республике Узбекистан активно проводятся научно-исследовательские и инновационные работы по актуальным проблемам физики, связанным с созданием нового поколения ФВ солнечных элементов на основе органических СМ соединений. В частности, пристальное внимание исследователей привлекает влияние внешних факторов на эффективности фотоиндуцированного разделения зарядов в естественных и искусственных фотосинтезирующих СМ системах. В Программе-движении дальнейшего развития Республики Узбекистан поставлены задачи поддержки научно-исследовательской и инновационной деятельности, а также эффективных механизмов реализации научных и инновационных разработок. Одной из важнейших научно-технических задач, в этом плане, является изучение физико-химических и электронных характеристик процессов фотопреобразования в естественных и искусственных супрамолекулярных системах, являющихся основой будущих высокоэффективных, доступных по цене и конкурентоспособных органических ФВ устройств.

Данное диссертационное исследование, в определённой степени, соответствует задачам, предусмотренным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года и № УП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, а также в других нормативно-правовых документах, имеющих отношение к данной области деятельности.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Исследовательская работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан: III. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение, транспорт, машино- и приборостроение; развитие современной электроники, микроэлектроники, фотоники, электронного приборостроения» и II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Степень изученности проблемы. Ряд важнейших научных исследований, выполненных в различных зарубежных научных центрах, были посвящены изучению флуоресцентного отклика фотосинтезирующих систем на приложенное световое поле. Анализ физико-химических и электронных свойств различных СМ соединений «органическая молекула – углеродная наночастица» показал, что такие системы могут иметь большие перспективы для создания преобразователей солнечной энергии на их основе. Наиболее значительные результаты в указанной области были достигнуты зарубежными учеными Дж.Норрис, Д.Гаст, Х.Имахори, Й.Лейпнер. Были получены весомые научные результаты учеными Российской Федерации А.В.Рубином, А.Мироновым и учеными наших стран Э.А.Захидовым, Ш.К.Нематовым и др.

К настоящему времени достигнут высокий уровень понимания физических механизмов процессов переноса зарядов в таких СМ соединениях и экспериментально показано наличие прямой взаимосвязи между параметрами флуоресценции и эффективностью переноса зарядов в таких системах. Широкое использование современных методов лазерной спектроскопии и микроэлектроники позволили определить с высокой точностью ряд важнейших физико-химических характеристик процессов фотоиндуцированного разделения и переноса зарядов в фотосинтезирующих системах.

Однако, до начала работ по настоящей диссертации не было систематической информации о главных требованиях к оптическим, электронным и энергетическим характеристикам таких систем, обеспечивающим оптимальные условия для энергопреобразования и стабилизации преобразованной энергии в них. Необходимо было выявить физические процессы и экспериментальные условия, в которых реализуется сильная электронная связь и, соответственно, быстрый перенос электронов между составными материалами в таких системах.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований следующих проектов Института Ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз: № ОТ-Ф2-05 «Процессы переноса светового возбуждения и зарядов в системах искусственного фотосинтеза» (2017-2020), № Ф2-ФА-Ф147 «Изучение физических механизмов высокоэффективного преобразования солнечной энергии в первичных процессах фотосинтеза» (2012-2016) и № ФА-А4-Ф047 «Разработка флуоресцентных методов и приборных средств мониторинга эффективности фотосинтеза в селхозкультурах» (2015-2017), а также международного проекта CRDF №3377 «Улучшение засухо- и солеустойчивости хлопчатника путем использования современных инструментов трансгеномики», совместно с Институтом генетики и экспериментальной биологии растений АН РУз (2011-2012).

Целью исследования является определение физических параметров процессов фотоиндуцированного переноса зарядов в СМ системах природного и искусственного фотосинтеза на основе данных по их флуоресценции.

Задачи исследования:

проанализировать энергетический баланс и взаимную конкуренцию различных путей де-возбуждения в СМ системах природного и искусственного фотосинтеза, а также возможности определения эффективности фотохимического разделения зарядов в них по интенсивности флуоресценции и скорости тепловой диссипации;

разработать высокочувствительный метод и экспериментальное устройство для измерения параметров фотоакустического (ФА) отклика фотосинтезирующих систем, как альтернативной пути диссипации поглощенной световой энергии;

разработать методы вычисления квантовой и энергетической эффективности преобразования солнечной фотосинтетически-активной радиации (ФАР, 350-750 нм) в энергию разделенных зарядов в СМ соединениях: в диаде порфирина (Por) и С60 - «Por-C60» и триаде каротиниода (Car), Por и С60 - «Car-Por-C60» по спектрам их поглощения;

изучить воздействие концентрированного УФ (325 нм) лазерного излучения на структурные, колебательные и флуоресцентные свойства гетерогенной системы «слой молекул С60 на поверхности ZnO» и выявить возможность формирования сильной электронной связи С60-ZnO по спектрам тушения фотолюминесценции и комбинационного рассеяния такой структуры.

Объектом исследования служили интактные листья растений, различные фотосинтезирующие комплексы, а также СМ соединения «Por-C60», «Car-Por-C60», тонкая пленка ZnO с нанесенным слоем молекул С60.

Предметом исследования являлись процессы фотоиндуцированного разделения и переноса зарядов в системах природного и искусственного фотосинтеза, а также конкурирующие им процессы де-возбуждения: флуоресценция и термическая диссипация энергии светового возбуждения.

Методы исследования. Методы адсорбционной, флуоресцентной и ФА спектроскопии. Методы КР спектроскопии, методы вычисления квантовой и энергетической эффективностей преобразования солнечной ФАР, электронная микроскопия высокого разрешения.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определен профиль фотосинтетической активности по поперечному сечению листа, используя ФА спектрометр с RGB-светодиодом, излучающим три независимые, идентичные по оптическому пути, луча с длинами волн 465 нм, 525 нм и 640 нм;

разработан портативный флуорометр АЭФ-1 для определения эффективности фотосинтеза растений в режиме *in vivo*, работающий на основе измерения отношения интенсивности полосы флуоресценции на длинах волн 685/730 нм;

вычислены квантовая и энергетическая эффективности преобразования солнечной ФАР в энергию разделенных зарядов в СМ соединениях «Pog-C60» и «Car-Pog-C60» по измеренным спектрам их поглощения, рассчитанные таким образом показатели эффективности преобразования ФАР в таких соединениях могут составить 60-80%, что близко к эффективности природного фотосинтеза в листьях растений;

установлено, что применение в качестве вторичного акцептора тонкой пленки из ZnO с наноструктурным рельефом поверхности, принимающей электроны от молекул C60, за счет дальнейшей стабилизации разделенных зарядов, как в природном фотосинтезе, может сильно увеличить время жизни разделенных зарядов в СМ с участием C60;

выявлено, что длительное облучение гетерогенной системы «молекулы C60 на поверхности пленки ZnO с наноструктурным рельефом» концентрированным УФ (325 нм) лазерным излучением вызывает значительные изменения структурных, колебательных и фотолюминесцентных свойств такой системы и стимулирует образование сильной электронной связи между молекулами C60 и поверхностью ZnO.

Практические результаты исследования. Разработаны методы и приборные средства для характеристики процессов разделения и переноса зарядов в пигмент-белковых молекулярных комплексах природного фотосинтеза и в СМ соединениях «Pog-C60» и «Car-Pog-C60», позволяющие оценивать эффективность процессов энергопреобразования в зависимости от физических условий, составных материалов и характера их взаимодействия. Создан портативный флуорометр, который инвазивно определяет фотосинтетическую активность в листьях растений через отношение интенсивностей полос флуоресценции хлорофилла 685нм/735 нм в полевых условиях. Скорость фотосинтеза в листьях растений можно количественно определять с помощью ФА спектрометра низких частот, разработанного с учетом установленных свойств фототермического (ФТ) и фотобарического (ФБ) компонент ФА сигнала.

Достоверность результатов исследований обосновывается применением современных высокоточных и сверхчувствительных методов и приборных средств абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии, а также спектроскопии КР. Тщательный анализ различных каналов де-возбуждения, их скорости, а также зависимости от условий эксперимента, позволил всесторонне исследовать фотоиндуцированные процессы переноса зарядов и определить важнейшие физические характеристики изучаемых объектов с высокой точностью. Выводы, полученные из экспериментальных результатов и их анализа, основываются на базовых положениях теоретических исследований рассматриваемых объектов и согласуются с результатами других авторов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований настоящей диссертации заключается в разработке концепции контроля протекающих в системах природного и искусственного фотосинтеза процессов фотоиндуцированного разделения и переноса зарядов по изменениям конкурирующих процессов, главным образом, флуоресценции в них, а также в проведении численного анализа зависимости эффективности такого процесса от физико-химических и электронных свойств составных материалов и их интерфейса.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что предложенные научно-технические решения могут быть применены для создания эффективных методов и приборных средств флуоресцентного мониторинга эффективности органических ФВ устройств и систем природного и искусственного фотосинтеза.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов исследования флуоресцентных свойств природных фотосинтезирующих систем и процессов переноса электронов в СМ соединениях «Por-C60» и «Car-Por-C60», как ключевых элементов систем искусственного фотосинтеза:

разработан флуорометр для анализа эффективности фотосинтеза, АЭФ-1 работающих на основе измерения отношения двух полос флуоресценции 685/730, который применен в изучении воздействия внешних стрессов на сельхозкультуры (Центр геномики и биоинформатики АН РУз), в том числе, на генно-модифицированный хлопчатник (Справка № 2/1255-1620 Академии наук Республики Узбекистан от 18 июня 2018 года). Применение научных результатов диссертации позволило определить эффективность фотосинтеза в генно-модифицированном хлопчатнике и оценить его устойчивость к стрессам окружающей среды;

полученные научные результаты по изучению зависимости влияния внешних факторов на время жизни, скорость и интенсивность разделенных зарядов при применении в качестве вторичного акцептора тонкой пленки из ZnO с наноструктурным рельефом поверхности, принимающей электроны от молекул C60, использовалось при выполнении фундаментального проекта Ф2-ФА-Ф146 на тему: «Процессы кластерообразования, самосборки и самоорганизации фуллеренов в растворах» (Справка № 2/1255-1619 Академии наук Республики Узбекистан от 18 июня 2018 года). Использование научных

результатов позволило определить важные абсорбционно-флуоресцентные спектральные характеристики молекул фуллерена.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 11 международных и республиканских конференциях.

Публикации результатов исследования. Результаты, полученные по теме диссертации, опубликованы в 21 научном труде, в том числе в 2 зарубежных монографиях, 8 статьях 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 литературы включая 44 рисунка и 5 таблиц. Текст диссертации изложен на 132 страницах текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, определены объект, предмет и методы исследования, а также связь исследований с приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены данные о внедрении результатов, апробации работы и объёме, и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Процессы преобразования солнечной энергии в супрамолекулярных фотосинтезирующих системах: флуоресценция – как альтернатива фотохимическому разделению зарядов»** рассмотрены структурно-функциональные и оптические свойства фотосинтезирующих систем, обеспечивающие предельно высокие значения эффективности преобразования солнечного излучения, возможности ФА спектроскопии для количественной характеристики процессов энергонакопления и выделения кислорода в листьях растений. Проанализированы литературные данные по СМ системам природного и искусственного фотосинтеза с разделением зарядов, различные механизмы диссипации светового возбуждения в них, а также взаимосвязь между флуоресцентными и ФА характеристиками таких систем с одной стороны и эффективностью фотохимического разделения и переноса зарядов, с другой стороны. Показаны широкие перспективы применения СМ соединений, подобных «Pog-C60», в качестве молекулярной донор-акцепторной пары в органических ФВ элементах и системах искусственного фотосинтеза.

Во второй главе **«Исследование фотосинтетических процессов с помощью фотоакустической спектроскопии»** описаны экспериментальные методы и установки, разработанные для изучения ФА свойств фотосинтезирующих систем, методы выделения ФТ и ФБ компонент из общего ФА сигнала, а также результаты исследований зависимости ФА сигнала от

частоты модуляции света, интенсивности освещения, температуры и водной обеспеченности листа растения. При поглощении листом растения модулированного света, в нем образуются тепловые волны, которые за счет термоупругого эффекта в ближайшем воздушном окружении генерируют звуковые колебания – ФТ компоненту ФА волны с соответствующей частотой, что можно регистрировать обычным микрофоном. Другим механизмом возникновения ФА волны, при периодической модуляции интенсивности освещения, является модулированное той же частотой выделение листом растения кислорода, вызывающее ФБ компоненту.

Для изучения ФА свойств листьев растений было разработано ФА устройство, схема которого показана на рис. 1 (1 – низкочастотный (6÷275 Гц) генератор; 2 – светодиод (650 нм); 3 – лампа накаливания; 4 – конденсоры; 5 – разветвленный световодный жгут; 6 – ФА камера-резонатор; 7 – предусилитель; 8 – синхронный усилитель; 9 – осциллограф; 10 – регистратор).

Кратковременное подавление модуляции фотосинтетической активности в изучаемых образцах осуществлялось путем их освещения непрерывным насыщающим светом от лампы накаливания (P=300 Вт). Важнейшим инвазивным способом, позволяющим изучить природу двух указанных компонент ФА сигнала, является измерение частотной зависимости ФА сигнала в присутствии и отсутствии насыщающего света. На рис. 2 показаны частотные зависимости, измеренные в листе хлопчатника, выращенного при полном дневном освещении. Как видно из рисунка, при увеличении частоты модуляции света от 6 до 150 Гц общий ФА сигнал уменьшается более чем на два порядка. Такое уменьшение сигнала с увеличением частоты претерпевают как ФТ, так и ФБ компоненты. В первом случае это связано только с энергетическими соображениями: с увеличением частоты уменьшается период освещения, и тепловая волна начинает генерироваться в области все меньшей глубины.

Согласно расчетам, толщина такого термически-активного слоя уменьшается с 237 мкм при 32 Гц до 42 мкм при 1024 Гц, т.е. зависимость близка к $f^{1/2}$. А во втором случае, процесс имеет более сложный характер, т.к. само выделение кислорода связано со сложной последовательностью биохимических реакций с определенными длительностями. Так как полный цикл образования молекулярного кислорода в фотосинтетическом кислород-выделяющем комплексе составляет 10^{-2} с, то резкий спад ФБ компоненты наблюдается при соответствующих частотах ФА сигнала.

В упрощенной модели плоской структуры фотосинтетической мембраны, отношение амплитуд ФБ (A_{OX}) и ФТ (A_{PT}) компонент можно описать формулой:

$$A_{OX} / A_{PT} = a \cdot \exp \left[-\sqrt{\pi} \times (D_{OX}^{-1/2} - D_{TH}^{-1/2}) f^{1/2} \cdot l \right] \quad (1),$$

где a – коэффициент, зависящий от параметров экспериментальной установки, D_{OX} и D_{TH} – коэффициенты диффузии кислорода и термической волны в образце, l – расстояние от фотосинтетической мембраны до границы клетки, f – частота модуляции света. Частотные зависимости ФА сигнала, измеренные

нами в эксперименте (рис. 2), хорошо совпадают с расчетными, полученными из формулы (1), используя соответствующие значения указанных параметров для листа хлопчатника.

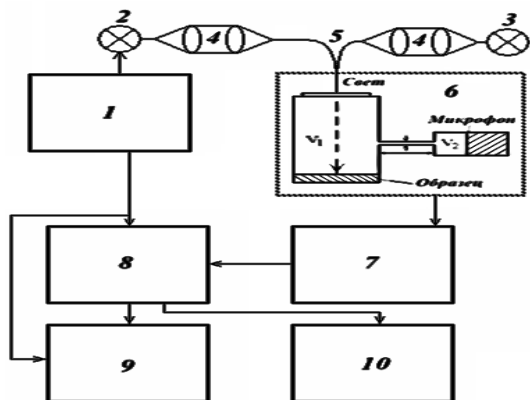


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для изучения ФА свойств листьев растений

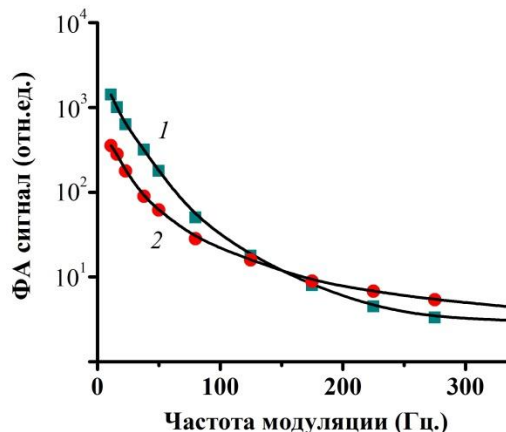


Рис. 2. Кривые частотной зависимости ФА сигнала листа растения при отсутствии (1) и присутствии (2) насыщающего света

Температурные зависимости ФТ и ФБ компонент ФА сигнала показали, что по ним можно выявить оптимальные для фотосинтетической активности окружающие условия и установить физические механизмы ее ограничения при высоких температурах. Определение таких параметров для различных растений может иметь практическое значение при применении в сельскохозяйственной практике.

Отношение двух характерных полос флуоресценции хлорофилла с максимумами 685 нм и 735 нм, ранее используемое для количественного анализа содержания такого пигмента в листе растения, согласно литературным данным в определенных условиях может быть напрямую связан с фотосинтетической активностью. Учитывая сказанное выше, разработано устройство, регистрирующее это отношение в полевых условиях – анализатор эффективности фотосинтеза АЭФ-1, которое показало высокую эффективность, в особенности при сравнительном изучении различных генотипов хлопчатника.

Выраженная спектральная зависимость поглощения света в листьях растений (сильное поглощение в синей, <480 нм, красной, >630 нм, областях спектра, и относительно невысокое поглощении в зеленой, 500–550 нм, области) обуславливает различную степень проникновения во внутрь листа света различных длин волн и, соответственно, разные профили фотосинтетической активности по его поперечному сечению. Учитывая такое обстоятельство, применение ФА спектрометра на основе RGB-светодиода с тремя независимыми излучателями, красного (640 нм), зеленого (525 нм) и синего (465 нм) света, имеющих идентичные оптические пути, позволило определить профили фотосинтетической активности листа растения. Рассчитанные значения эффективной глубины проникновения света в листья растений с различным профилем расположения функциональных единиц фотосинтеза и длины распространения акустических волн на различных

частотах с достаточной точностью совпадает с измеренными в эксперименте, используя ФА спектрометр на основе RGB-светодиода.

В третьей главе «Супрамолекулярные донорно–акцепторные соединения – ключевые элементы систем искусственного фотосинтеза» исследована энергетика донорно-акцепторных молекулярных соединений «Por-C60» и «Car-Por-C60» в качестве активного элемента преобразователей солнечной энергии.

Возможность усвоения энергии солнечного излучения в широком спектре и высокая квантовая эффективность первичных процессов фотосинтеза в листьях растений стимулировали интенсивные исследования по созданию их аналогов, систем искусственного фотосинтеза. Для обеспечения таких же высоких эффективностей в системах искусственного фотосинтеза, в качестве активного элемента перспективными оказались СМ соединения органических молекул и углеродных наночастиц. Важнейшим представителем таких соединений является соединение «Por-C60». Принципиальными преимуществами такого соединения являются: (i) квантовая эффективность разделения зарядов в таких соединениях может быть близкой к 100%; (ii) Por, тетрапиррольная молекула с развитой системой π -связей, обладает интенсивными полосами поглощения в видимой области спектра солнечного излучения, а центральный макроцикл в ее структуре обеспечивает выраженное донорное свойство; (iii) C60 – как молекула полиэдрической формы, с 60-ю атомами углерода и с трехмерной структурой, может быть эффективным акцептором электронов; а его электронный спектр поглощения покрывает практически всю видимую область. Присоединение к такой паре молекул третьей, Car, образует длинное СМ соединение, сильно простирающееся в пространстве (рис. 3) в котором имеет место также дополнительное уширение полосы поглощения. Были изучены спектры поглощения молекул Car, Por и C60 в толуоле, при концентрациях 10^{-5} – 10^{-3} М/л (растворы C60 для наших экспериментов были приготовлены СНС ИИПиЛТ АН РУз, У.Махмановым). При приготовлении растворов особое внимание обращалось на обеспечение их однородности.

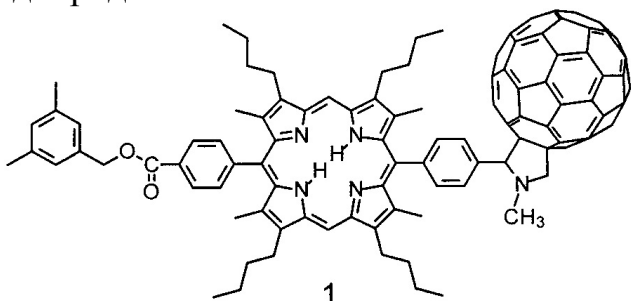


Рис.3. Структура СМ соединения «Por-C60»

Для количественной характеристики эффективности преобразования солнечной ФАР в энергию разделенных зарядов в указанных СМ соединениях, как это принято в фотосинтетических исследованиях, оценивается квантовая и энергетическая эффективность

преобразования только этой части солнечного излучения в энергию разделенных зарядов. При этом квантовая эффективность преобразования определяется как доля квантов солнечной ФАР, поглощаемых СМ соединением и вызывающая разделение зарядов, а энергетическая эффективность – наряду с этим параметром также учитывает, какая часть энергии каждого фотона

преобразуется в энергию разделенных зарядов (остальная часть преобразуется в тепло).

Квантовую эффективность усвоения световой энергии в виде энергии разделенных зарядов в СМ соединениях можно вычислить из спектров их поглощения в целом и/или составных его молекул, путем вычисления отношения ширин полос поглощения к спектру ФАР.

В СМ соединении «Pog-C60» разделение зарядов характеризуется очень высокой, $\sim 0,96$, квантовой эффективностью и пикосекундными временами разделения и рекомбинации зарядов, т.е. как и в природном фотосинтезе.

Наряду с эффективностью преобразования световой энергии в энергию разделенных зарядов, в реальных устройствах преобразования солнечного излучения важное значение имеет эффективность сбора фотоиндуцированного потока зарядов. В этом случае для минимизации потерь разделённых зарядов принципиальное значение имеет подавление конкурирующих процессов путём увеличения времени жизни разделённых зарядов. Тонкие плёнки ZnO наряду с возможностью вторичного (от C60) акцептирования электронов и, соответственно, увеличения время рекомбинации зарядов, могут также эффективно собирать эти электроны в качестве электрода в ФВ устройствах. Учитывая эту возможность, нами предложено использовать ZnO в виде тонкой плёнки с наноструктурным рельефом поверхности. На рис. 4(а) показано изображение такой поверхности, полученное с помощью атомного силового микроскопа. На поверхности можно видеть неровности пирамидальной формы с характерными размерами ~ 100 нм.

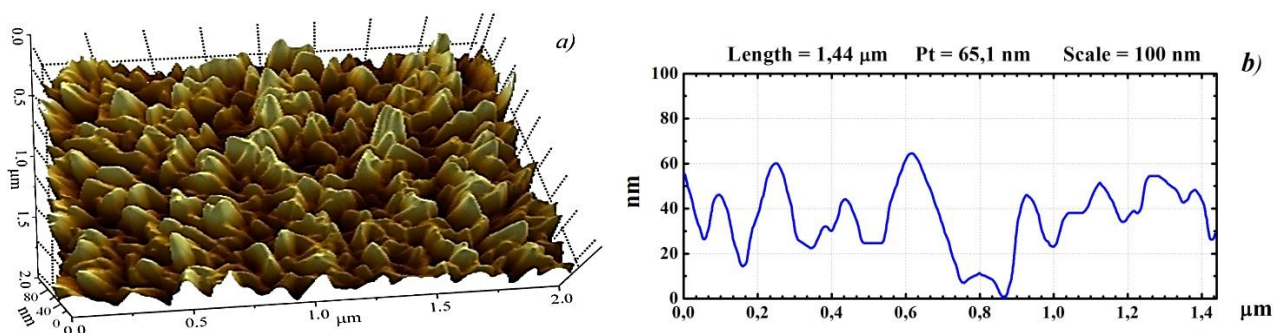


Рис. 4. (а) изображение атомного силового микроскопа поверхности пленки ZnO; (б) зависимость глубины рельефа поверхности пленки ZnO от поперечной координаты

Важно, что в зависимости от технологического режима нанесения пленки, размеры и характер неоднородностей могут быть существенно разными. На рис. 4(б) представлена зависимость глубины рельефа поверхности такой пленки от поперечной координаты. Как видно из характера кривой рельефа, площадь реальной наноструктурной поверхности может многократно превысить площадь идеально ровной поверхности.

На рис.5 показаны спектры поглощения растворов Pog и C60 в толуоле при низкой концентрации ($2,4 \cdot 10^{-5}$ М/л). Спектр поглощения Pog состоит из интенсивной полосы Core в коротковолновой части спектра с максимумом при 420 нм и шириной около 50 нм, а также нескольких отдельных, значительно

более слабых полос (Q_x - и Q_y -полосы) в области 500–650 нм. А спектр поглощения С60 такой же концентрации имеет менее интенсивную коротковолновую полосу в области 370–420 нм и широкую полосу с еще меньшей интенсивностью, простирающуюся в области 440–630 нм. При рассматриваемой концентрации Рор, из известного значения коэффициента экстинкции полосы Соре, $4 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{М}$, можно определить, что для практически важных значений толщины растворов не более 1 мм, заметное поглощение света Рор происходит только на коротковолновой полосе. А для С60 коэффициент экстинкции коротковолновой полосы поглощения составляет $0,54 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{М}$, т.е. при концентрации $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ М/л}$ только самая сильная его полоса вызывает заметное поглощение. Таким образом, полоса реального поглощения СМ соединения «Рор-С60» состоит из области 370–445 нм. Кривая «3», соответствующая спектру поглощения соединения «Рор-С60» и взятая из данных литературы, равна сумме спектров поглощения двух его составляющих.

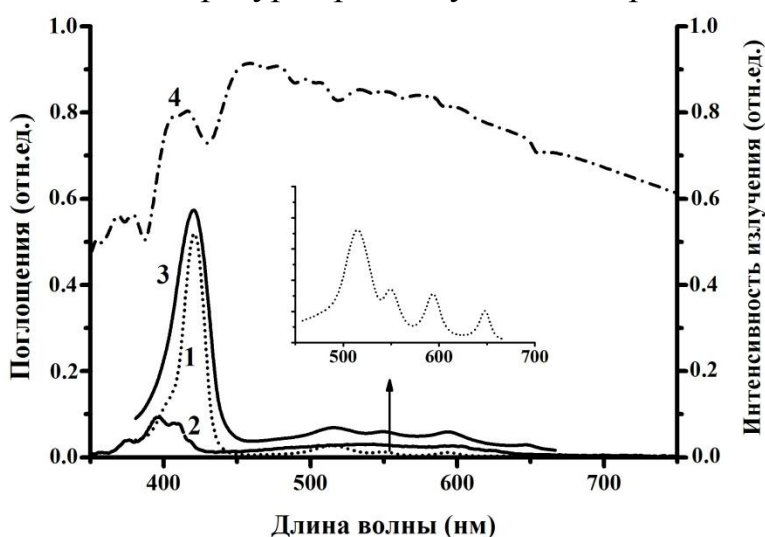


Рис. 5. Спектры поглощения растворов Рор (1), С60 (2), СМ соединения «Рор-С60» (3) в толуоле и (4) спектр солнечной ФАР, падающей на Землю

поглощаемая низкоконцентрированным раствором Рор и С60, можно определить в виде отношения: $(445 \text{ нм} - 365 \text{ нм}) / (750 \text{ нм} - 350 \text{ нм}) = 0,20$. Т.е. 20% потока квантов солнечной ФАР поглощается и инициирует разделение зарядов. Но, не вся энергия каждого фотона этого потока преобразуется в энергию разделенных зарядов: световое возбуждение, вызванное поглощением в указанной части спектра практически мгновенно релаксирует до самого низкого возбужденного уровня на длинноволновой части спектра, соответствующего Q_y полосе поглощения Рор с длиной волны 650 нм, с которого индуцируется перенос электрона на молекулу С60, т.о. из всей энергии поглощенных фотонов (до 3 эВ), часть, с энергией 1,9 эВ расходуется на разделение зарядов, а оставшая часть (до 1,1 эВ) преобразуется в тепло. Тогда, энергетическая эффективность преобразования солнечной ФАР

Это обстоятельство указывает, что при образовании СМ соединения, электронные свойства Рор и С60 не претерпевают значительные изменения. Следовательно, спектроскопические характеристики переноса зарядов в такой донорно-акцепторной паре можно изучать и по спектрам растворов отдельных молекул. В упрощенном рассмотрении равномерного спектрального распределения световой энергии ФАР в области 350–750 нм (кривая «4», Рис. 4), ее часть,

составляет $0,20 \times 1,9 \text{ эВ} / 3,0 \text{ эВ} = 0,13$, т.е. только 13% энергии такого излучения преобразуется в энергию разделенных зарядов.

С увеличением концентрации Pоg и С60 постепенно увеличивается интенсивность поглощения и на длинноволновых их полосах, происходит также «красный сдвиг» полосы поглощения С60 за счет образования кластеров молекул С60. Увеличение спектральных областей поглощения Pоg и, особенно, С60 вызывает увеличение эффективности преобразования солнечной ФАР. Расчеты, произведенные с учетом такого расширения спектра поглощения солнечной ФАР СМ соединением «Pоg-С60» при концентрации $7,6 \cdot 10^{-4}$ М/л, показывают, что квантовая эффективность преобразования при этом достигает 60%, а энергетическая 44%.

В триаде СМ соединения «Саg-Pоg-С60», общий спектр поглощения становится еще шире. При концентрации триады в растворе $2,4 \cdot 10^{-5}$ М/л квантовая эффективность преобразования составляет 33%, а энергетическая – 23%, в то время как при высокой концентрации $7,6 \cdot 10^{-4}$ М/л наблюдается увеличение квантовой и энергетической эффективностей вплоть до 80% и 60%, соответственно.

Таким образом, в рассматриваемых СМ соединениях эффективность преобразования энергии солнечной ФАР в энергию разделенных зарядов можно увеличивать путем расширения спектральных ширин поглощения составных материалов за счет расширения общего спектра поглощения, при повышении их концентрации.

В четвертой главе **«Оценка эффективности переноса электронов в супрамолекулярных системах по флуоресцентным и колебательным спектрам»** СМ соединения «Pоg-С60» в растворе и гетерогенные структуры в виде слоя С60 на поверхности пленки ZnO с наноструктурным рельефом поверхности исследованы для выявления возможности оценки электронной связи между различными компонентами, используя флуоресцентные характеристики и спектры КР.

Для изучения сопряжения молекул С60 с поверхностью пленки ZnO под действием концентрированного УФ лазерного излучения и образования электронной связи в интерфейсе С60-ZnO, на поверхность пленки ZnO был нанесен тонкий слой С60 путем расположения на ней капли раствора толуола с последующим испарением его, или же нанесением слоя молекул С60, непосредственно, методом впрыскивания.

В такой гетерогенной структуре С60-ZnO были выявлены характерные изменения фотолюминесценции при длительном облучении высокоинтенсивным лазерным излучением. На рис. 6 показаны спектры фотолюминесценции отдельных составляющих и всей гетерогенной структуры С60-ZnO, измеренные при идентичных условиях возбуждения: а) – необлученной пленки ZnO до нанесения слоя С60, б) – раствора С60 в толуоле, в) и г) – структуры С60-ZnO до и после облучения лазерным излучением ($\lambda=325$ нм, длительность облучения 20 минут) соответственно.

Сравнение этих спектров показывает, что в гетерогенной структуре С60-ZnO, образованной простым нанесением слоя С60 на поверхность пленки ZnO без лазерного облучения, спектр фотолюминесценции, по существу, представляет собой сумму спектров фотолюминесценции раствора С60 и пленки ZnO, измеренных по отдельности.

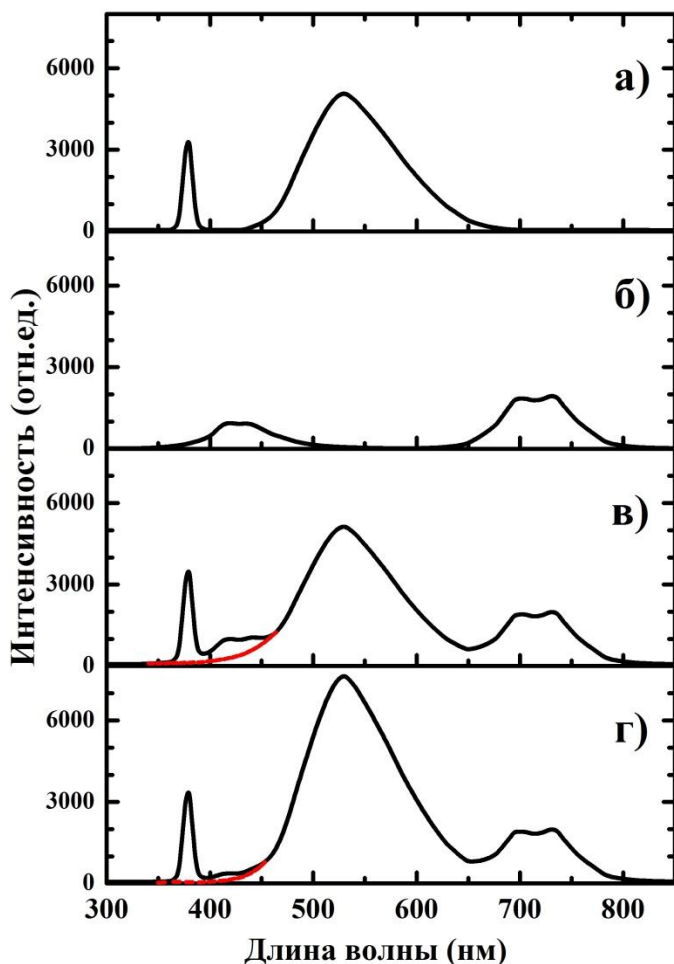


Рис. 6. Спектры фотолюминесценции составляющих и всей гетерогенной структуры С60-ZnO, измеренные в идентичных условиях

Это означает, что за исключением взаимной конкуренции в поглощении лазерного излучения, молекулы С60 и пленка ZnO не взаимодействуют друг с другом. Облучение рассматриваемой гетерогенной структуры С60-ZnO сфокусированным лазерным излучением вызвало почти трехкратный спад (тушение) фиолетовой фотолюминесценции С60 при 420 нм, когда оставались практически неизменными интенсивности красной фотолюминесценции С60 и фотолюминесценции пленки ZnO (спектры б(в) и б(г)). Такие изменения фотолюминесценции С60 логично объяснять возникновением сопряжения молекул С60 с поверхностью пленки ZnO, когда вызванная этим сильная электронная связь С60-ZnO повышает эффективность фотоиндуцированного переноса

электронов из возбужденного состояния S_2 С60 в зону проводимости ZnO. При этом фиолетовая фотолюминесценция С60 тушится, как конкурирующий с таким переносом электронов, процесс. Отметим, что тушение наблюдалось только в фиолетовой полосе С60, тогда как красная полоса, вызванная переходом $S_1 \rightarrow S_0$, не претерпевала никаких изменений.

Физический механизм образования эффективной электронной связи С60-ZnO при лазерном облучении с $\lambda=325$ нм может быть обусловлен фотоокислением С60 и дальнейшим связыванием такого радикала с решеткой ZnO: фотоокисление лазерным излучением даже видимой области спектра, согласно литературным данным, может иметь высокую эффективность на поверхности наночастиц оксидов металлов. Молекулы оксида С60, образованные в этих условиях встраиваются в решетку ZnO и образуют сильную электронную связь, обеспечивающую перенос электронов из

возбужденного состояния С60 в зону проводимости ZnO при поглощении УФ излучения.

Изучение спектров КР молекул С60 на поверхности пленки ZnO с наноразмерным рельефом поверхности показало возможность значительных изменений колебательных спектров: усиление слабой линии при 1080 см^{-1} и подавление сильной линии при 1467 см^{-1} , связанные с качественными измерениями физических свойств таких наночастиц. После длительного отжига УФ лазерным излучением (325 нм) пленки ZnO со слоем С60 на поверхности, в высокочастотной области спектра КР ($1350\text{--}1900\text{ см}^{-1}$) интерфейса С60-ZnO, при измерении с большей чувствительностью (но с ухудшением спектрального разрешения) и высоким пространственным разрешением были выявлены довольно слабые по интенсивности полосы рассеяния, которые претерпевали существенные изменения при облучении.

На рис. 7 показаны спектры КР, измеренные в такой системе, сразу после нанесения слоя раствора С60 на пленку ZnO (а), после испарения толуола (б), а также после длительного (30 мин) облучения УФ лазерным излучением ($\lambda=325\text{ нм}$) мощностью 4 мВт (в). Как видно из рисунка, в спектре рассеяния образца со слоем раствора С60, наряду с интенсивной полосой рассеяния С60 при 1467 см^{-1} имеются две, частично перекрывающиеся друг друга по спектру, полосы с максимумами при $\sim 1575\text{ см}^{-1}$ и $\sim 1600\text{ см}^{-1}$, характерные для толуола. Из этих полос первая частично, а вторая полностью исчезли при испарении толуола, а оставшаяся часть полосы с максимумом при $\sim 1575\text{ см}^{-1}$ следует отнести к линии H_g С60. Вместе с тем, в спектре КР изучаемого образца после испарения толуола (т.е. после адсорбции молекул на поверхность пленки ZnO) появлялась слабая по интенсивности полоса с максимумом при 1750 см^{-1} . Амплитуда этой полосы многократно увеличилась при длительном облучении УФ излучением, причем, интенсивность данной полосы увеличивалась пропорционально интенсивности и длительности облучения. Отметим, что эта полоса не наблюдалась в отсутствие слоя молекул С60 на поверхности пленки

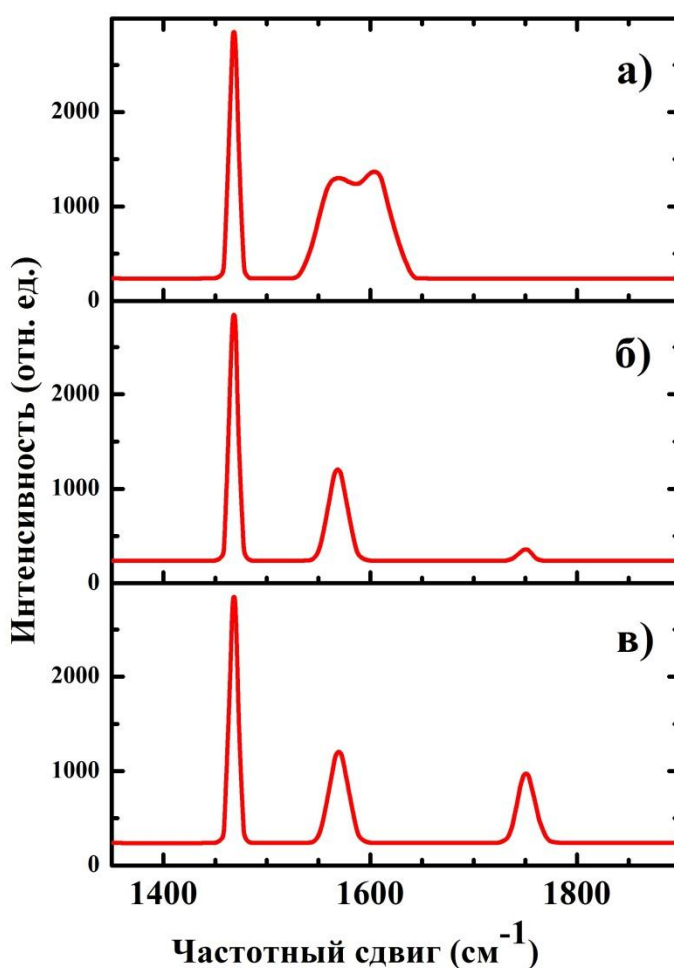


Рис. 7. Спектры КР пленки ZnO со слоем раствора С60 в толуоле

ZnO, даже после облучения высокоинтенсивным УФ излучением. Судя по частотному сдвигу, это полосу можно отнести к колебаниям С-О. Последние, в особенности, когда атом кислорода одновременно связан еще и с атомом металла, характеризуются именно такими частотами. Далее, молекулы оксида (эпоксида) С60, образованные за счет фотоокисления, могут встраиваться в кристаллическую решетку ZnO, образуя сильную электронную связь С60-ZnO, что позволяет эффективно переносить электроны из возбужденного состояния С60 в зону проводимости ZnO при поглощении квантов излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методы флуоресцентной и ФА спектроскопии могут быть информативным инструментом для изучения фотохимического преобразования солнечной энергии в первичных процессах фотосинтеза: как дополнительные пути диссипации поглощенной световой энергии, конкурирующие с фотоиндуцированным разделением зарядов, они позволяют отслеживать изменения скорости и эффективности фотосинтеза по изменениям их амплитуды.

2. В ФА спектрометре на основе трехцветного RGB-светодиода с длинами волн излучения, охватывающих различные участки спектра ФАР, впервые определены профили фотосинтетической активности по поперечному сечению листа растения, а также долевые вклады ФТ и ФБ компонент в общий ФА сигнал.

3. Впервые рассчитаны значения квантовой и энергетической эффективности преобразования солнечной ФАР (350-750 нм) в энергию разделенных зарядов в СМ соединениях «Pog-C60» «Car-Pog-C60» используя спектры их поглощения: высокая эффективность преобразования в таких соединениях, вплоть до 80%, сравнимая с эффективностью природных фотосинтезирующих систем, показывает большие перспективы их применения в качестве активных элементов органических ФВ устройств и систем искусственного фотосинтеза.

4. Показано, что пленка ZnO с развитым наноструктурным рельефом может служить эффективным акцептором электронов от молекул С60, адсорбированных на поверхности такой пленки, а интерфейс С60-ZnO в такой структуре – основой для разработки нового типа органических ФВ устройств и систем искусственного фотосинтеза.

5. При расположении СМ соединений «Pog-C60» или «Car-Pog-C60» на поверхности тонкой пленки ZnO можно значительно повысить стабильность разделенных зарядов за счет переноса электронов от С60 к ZnO.

6. При длительном облучении высокоинтенсивным УФ лазерным излучением гетерогенной структуры С60-ZnO обнаружено тушение флуоресценции С60 в фиолетовой области, при 420 нм, связанное с переходом из второго синглетного состояния; показано, что такое тушение фотолюминесценции связано с активизацией переноса электронов из молекул

C60 в зону проводимости ZnO за счет образования сильной электронной связи C60-ZnO.

7. При резонансном возбуждении лазерным излучением с $\lambda=325$ нм тонкой пленки ZnO с наноразмерным рельефом поверхности изучены многофононные спектры КР, интенсивности и частотные сдвиги полос которых позволили оценить структурные особенности материала пленки.

8. Изучение спектров оптического поглощения, КР и фотолюминесценции гетерогенной структуры C60-ZnO, подверженной длительному облучению концентрированным УФ излучением, показало, что такое воздействие может изменить ее структуру, колебательные свойства, а также образовать сильную электронную связь между молекулами C60 и поверхностью ZnO, что может применяться в органических ФВ элементах и системах искусственного фотосинтеза на основе C60 и наноструктурного ZnO.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 INSTITUTE OF ION-PLASMA
AND LASER TECHNOLOGIES**

INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

KUVONDIKOV VAKHOBJon ORTIQOVICH

**FLUORESCENT MONITORING OF THE CHARGE TRANSFER
PROCESSES IN SUPRAMOLECULAR SYSTEMS OF NATURAL AND
ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS**

01.04.05 – Optics

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

TASHKENT – 2018

The subject of PhD dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of Republic of Uzbekistan under number B2017.2.PhD/FM67.

Dissertation has been prepared at the Institute of Ion-plasma and laser technologies.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been posted on the website of the Scientific Council (www.iplt.uz) and on Information-educational portal «ZiyoNet» (<http://www.ziynet.uz>).

Scientific supervisor: **Nematov Sherzod Qalandarovich**
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Official opponents: **Yusupov Djavdat Bakidjanovich**
Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Trunilina Olga Viktorovna
Candidate of Physical and Mathematical Sciences

Leading organization: **The National University of Uzbekistan**

The defense will take place on «__» _____ 2018 at _____ at the meeting of the Scientific Council number DSc.30.05.2018.FM/T.65.01 at Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 100125, Uzbekistan, Tashkent, 33 Durmon yuli street. Phone/fax: (+99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz).

The PhD dissertation is can be looked through in the Information-Resource Centre of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (is registered № __) (Address: 100125, 33, Durmon yuli str., Tashkent, Uzbekistan. Phone: (+99871) 262-31-69).

The abstract of the dissertation is sent out on «__» _____ 2018.
(Mailing report № _____ on «__» _____ 2018).

Kh.B.Ashurov

Chairman of scientific council on award of scientific degrees, doctor of technical science, senior researcher

D.T.Usmanov

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degrees, candidate physical and mathematical science

B.E.Umirzakov

Chairman of scientific seminar under scientific council on award of scientific degrees doctor of physical and mathematical science, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

Topicality and necessity of the thesis. Photoinduced separation and sequential charge transfer in complex molecular systems is a physical process that serves as the basis for operating of organic photovoltaic (PV) devices, photosynthetic apparatus of plants and other photosynthetic systems, as well as photocatalysts of various chemical reactions. The necessary efficiency of these objects is ensured by the high quantum efficiency of this photo-induced process, when the competing processes - fluorescence and thermal dissipation of the absorbed light energy are not significant. In recent years, the attention of researchers has increasingly attracted to supramolecular (SM) compounds of organic molecules and carbon nanoparticles. For example, C60 fullerene (C60) molecule can accept up to 6 electrons without significant changes in its reorganization energy. The compounds "organic molecule - carbon nanoparticle" having photo-induced charge separation efficiency close to 100% are considered as the most optimal system for such a purpose.

The aim of the research work. The aim of the study is determination of the physically parameters of the processes of photoinduced charge transfer in SM systems of natural and artificial photosynthesis using characteristics of their fluorescence.

The objects of research work. The object of the study were intact plant leaves, various photosynthetic complexes, as well as SM compounds "Por-C60", "Car-Por-C60", thin ZnO films coated with a layer of C60 molecules.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, it has been shown that the use of RGB-LED spectrometer as a light source emitting three independent beams with identical optical paths and wavelengths of 465 nm, 525 nm and 640 nm, allows determining the photosynthetic activity profile along the leaf cross-section;

the portable fluorometer AEF-1 has been developed for determining of the efficiency of in vivo plant photosynthesis operating on the basis of measuring the ratio of fluorescence intensity at wavelengths of 685 nm and 730 nm;

the method for calculation of quantum and energy efficiencies of the Photosynthetic Active Radiation conversion into the energy of separated charges in such SM compounds as "Porphyrin-C60" (Por-C60) and "Carotinoid-Porphrin-C60" (Car-Por-C60) using their absorption spectra is proposed; the calculated values of conversion efficiency in such compounds up to 60-80% are comparable with that of natural photosynthesis in plant leaves;

thin film of ZnO with a nanostructured surface relief is proposed as a secondary acceptor of electrons from C60 molecules: due to further stabilization of separated charges, in such a heterogeneous system the lifetime of separated charges device may be qualitatively increase up to those in natural photosynthesis;

it has shown that long-term irradiation of the heterogeneous system "C60 molecule on the ZnO film surface with nanostructured relief" with concentrated UV radiation (325 nm) may induce significant changes in the structural, vibrational and photoluminescence properties of such a system and stimulate formation of a strong electronic coupling between C60 molecules and ZnO film surface.

Implementation of the research results. Based on the results of study of the fluorescent properties of natural photosynthetic systems and electron transfer processes in SM compounds "Por-C60" and "Car-Por-C60", as key elements of artificial photosynthetic systems:

the AEF-1 fluorometer, analyzing the efficiency of photosynthesis has been developed, which operates by measuring the ratio of two fluorescence bands at 685nm and 730 and was employed for study of the effect of external stresses on agricultural crops (Genomics and Bioinformatics Center of the Academy of Sciences of Uzbekistan), including genetically modified cotton (Reference No. 2 / 1255-1620 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan from June 18, 2018). Application of scientific results of the dissertation allowed to determine the effectiveness of photosynthesis in genetically modified cotton and to assess its resistance to environmental stresses;

the scientific results on study of the effect of external stresses on the lifetime, rate and intensity of charge separation in the case of employing of a thin ZnO film with a nanostructured surface relief receiving electrons from C60 molecules as a secondary acceptor, has been used in executing of the basic project $\Phi 2-\Phi A-\Phi 146$ titled: "The processes of cluster formation, self-assembly and self-organization of fullerenes in solutions" (Reference No. 2 / 1255-1619 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan of June 18, 2018). The use of the scientific results made it possible to determine the important absorption-fluorescence spectral characteristics of fullerene molecules.

Structure and volume of dissertation. The thesis consists of an introduction, four chapters, conclusion and references including 44 figures and 5 tables. The text of the dissertation is set out on 132 pages of text.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, part I)

1. Zakhidov E.A., Nematov Sh.Q, Kuvondikov V.O. Monitoring of the Drought Tolerance of Various Cotton Genotypes Using Chlorophyll Fluorescence. Applied Photosynthesis - New Progress, Dr. Mohammad Najafpour (Ed.) // InTech open publishing House. – UNITED KINGDOM, 2016, pp. 91-110, ISBN: 978-953-51-4642-1.

2. Нематов Ш.К., Захидов Э.А., Кувондиқов В.О. Спектрально-кинетические характеристики флуоресценции хлорофилла в ФС // LAMBERT Academic Publishing. –Germany, 2018, 205 p, ISBN: 978-613-8-38866-1.

3. Zakhidov E.A., Kokhkharov A.M., Nematov Sh.K., Nusretov R.A., Ashurov N.Sh., Kuvondiqov V.O., Saparbaev A.A., Normatov E.P., Normuminov B.A.. Spectral characteristics of a carotenoid–porphyrin–fullerene supramolecule, a promising material for organic photovoltaic devices // Applied Solar Energy. – Russia, 2015. – Vol. 51, No.3, pp. 195-201 (01.00.00, №1).

4. Zakhidov E.A., Kokhkharov A.M., Kuvondikov V.O., Nematov Sh.Q., Nusretov R.A. Absorption spectra and sunlight conversion efficiency in fullerene bonded supramolecules on nanostructured ZnO // Journal of Korean Physics Society. –Korea, 2015. – Vol. 67, No. 7, pp. 1262-1267 (№4, Journal Citation Reports; IF = 0.493).

5. Абдурахманов У., Захидов Э.А., Захидова М.А., Кувондиқов В.О., Нематов Ш.К., Сапарбаев А.А., Ярбеков А.Э. Контроль фототермического и фотобарического процессов в фотосинтетических системах методом фотоакустической спектроскопии // Вестник Национального Университета Узбекистана. –Ташкент, 2015, – №2/1. с.159-163 (01.00.00, №8).

6. Zakhidov E.A., Zakhidova M.A., Kokhkharov A.M., Nematov Sh.K., Nusretov R.A., Kuvondikov V.O., Saparbaev A.A. Raman Spectroscopy of the Interface between a Thin Nanostructured ZnO Film and Fullerene C₆₀ // Optics and Spectroscopy. –Russia, 2017, – Vol. 122, No. 4, pp. 627–634 (№4, Journal Citation Reports; IF = 0.824).

7. Nematov Sh., Casazza A.P., Remelli W., Khuvondikov V., Santabarbara S. Spectral dependence of irreversible light-induced fluorescence quenching: Chlorophyll forms with maximal emission at 700–702 and 705–710 nm as spectroscopic markers of conformational changes in the core complex // BBA-Bioenergetics. –USA, 2017, – Vol.1858, No. 7, pp. 529–543 (№4, Journal Citation Reports; IF = 4.932).

8. Zakhidov E.A., Zakhidova M.A., Kokhkharov A.M., Nematov Sh.K., Nusretov R.A., Kuvondikov V.O. Modification of ZnO film surface by C₆₀ Molecules: Raman and photoluminescence spectroscopy of the interface ZnO-C₆₀ // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2017, – Т. 19, № 4, – с. 95-101. (01.00.00; № 5).

9. Zakhidov E.A., Zakhidova M.A., Kokhkharov A.M., Nematov Sh.K., Nusretov R.A., Kuvondikov V.O. Effect of laser annealing of a C60–ZnO heterogeneous system on its structural and photoluminescent characteristics // Applied Solar Energy. –Russia, 2017, – Vol. 53, No. 4, pp. 291–296 (01.00.00, №1).

10. Zakhidov E.A., Zakhidova M.A., Kokhkharov A.M., Nematov S.Q., Nusretov R.A., Kuvondikov V.O. Control of charge transfer in C60–ZnO composite under the influence of UV laser radiation by the methods of Raman spectroscopy and photoluminescence // Journal of Applied Spectroscopy. – Belarus, 2018, – Vol. 85, No. 1. pp. 73-78. (№4, Journal Citation Reports; IF = 0.611).

II бўлим (II часть, part II)

11. Кувондиков В.О., Сапарбаев А.А., Ярбеков А.Э., Байтураев А.М. Изучение поперечного профиля генерации фотоакустического сигнала в фотосинтезирующих системах / Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых. – 2014. Декабрь. –Ташкент. –С. 39-40.

12. Кувондиков В.О., Сапарбаев А.А., Чориева Г.М. Эффективная утилизация коротковолновой части солнечного излучения в супрамолекуле «каротиноид-порфирин-фуллерен» / Научно-практическая конференция «ИАК-VIII». – 2015. Апрель. – Ташкент. – С. 103 – 104.

13. Zakhidov E.A., Quvondikov V.O., Nematov Sh.Q., Saparbaev A.A. Photoacoustic spectroscopy of the light energy thermal relaxation in photosynthesis // Proceedings of the Tashkent International Innovation Forum TIIF. –Tashkent, 19-21 May 2015, pp. 189 – 193.

14. Кувондиков В.О., Сапарбаев А.А., Чориева Г.М. Спектры поглощения и энергетическая эффективность утилизации энергии в растворах порфирин-фуллерен / Республиканская конференция «Оптические методы в современной физике». –2016. Май. –Ташкент. – С. 62-64.

15. Zakhidov E.A., Kokhkharov A.M., Nematov Sh.Q., Nusretov R.A., Quvondikov V.O., Saparbaev A.A.. Modification of ZnO film surface by C60 molecules: Raman and Photoluminescent spectroscopy of the interface ZnO–C60 / The 18th international symposium on the physics of semiconductors and applications. –2016. July. –Korea. –P. 52.

16. Захидов Э.А., Коххаров А.М., Кувондиков В.О., Нематов Ш.К., Нусретов Р.А. Раман-спектроскопия интерфейса тонкой наноструктурной пленки ZnO и C60 / Международная конференция «Актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». –2016. Сентябрь. – Самарканд. –С 13.

17. Захидов Э.А., Нематов Ш.К., Нусретов Р.А., Кувондиков В.О., Матчанова А.А. Спектральные характеристики комбинационного рассеяния интерфейса тонкой наноструктурной пленки ZnO и фуллерена C60 / Республиканская научная конференция «Неравновесные процессы в полупроводниках и полупроводниковых структурах». – 2017. Февраль. – Ташкент. – С. 71-73.

18. Захидов Э.А., Нематов Ш.К., Кувондигов В.О., Нусретов Р.А., Матчанова А.А. Фотолюминесцентные характеристики гетерогенной системы С60-ZnO / Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы физики». – 2017. Октябрь. –Ташкент. – С. 16-17.

19. Захидов Э.А., Нематов Ш.К., Кувондигов В.О., Матчанова А.А. Преимущества резонатора Гельмгольца для изучения первичных процессов фотосинтеза / Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы физики». – 2017. Октябрь. –Ташкент. – С. 35-36.

20. Захидов Э.А., Нематов Ш.К., Кувондигов В.О., Имомов М.Х., Сапарбаев А.А. Спектральные методы контроля деструкции и изменений физических свойств материалов органических солнечных элементов / Республиканская научно-практическая конференция. – 2018. Апрель. – Андижан. – С. 163-164.

21. Захидов Э.А., Нематов Ш.К., Кувондигов В.О., Матчанова А.А. Спектральные особенности поглощения света интерфейсом ZnO-C60 / Седьмая международная конференция по Физической Электронике IPEC-7. –2018. Май. –Ташкент. – С. 93.

Автореферат «Тил ва адабиёт таълими» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди (12.07.2018 йил).

Босишга рухсат этилди: 30.08.2018 йил.
Бичими 60x84 ¹/₁₆, «Times New Roman»
гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 2,9. Адади: 100. Буюртма: № 278.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68.

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ»
Давлат унитар корхонасида чоп этилди.