



**Dilbar BOZOROVA,**

*PhD student,*

*Ion-plasma and laser technologies Institute, Uzbekistan,*

*e-mail:bozorova191@gmail.com*

**Oksana ISMAILOVA,**

*head of laboratory of Power engineering*

*Uzbek-Japan Innovation Center of Youth, Uzbekistan*

*Turin Polytechnic University in Tashkent, Uzbekistan*

*Reviewer: Abdulaziz Mavlyanov, PhD (Physicist electronics), senior researcher, Uzbek-Japan Innovation Center of Youth*

## STUDY OF RAMAN SPECTRA OF DIMETHYLFORMAMIDE AND ETHANOL SOLUTIONS

### Abstract

Raman spectroscopy provides invaluable information about structures and intermolecular bonding in solutions. To study changes in intermolecular interactions in ethanol and dimethylformamide mixtures due to an increase in dimethylformamide concentration in ethanol, we conducted research on ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) and dimethylformamide ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ ) binary solutions with different mole fractions using a combination of Raman scattering techniques. We investigated Raman spectra from 400-3200  $\text{cm}^{-1}$  excited at 785 nm for solutions with various dimethylformamide concentrations from pure ethanol to pure dimethylformamide at room temperature and atmospheric pressure. The results show that an anomaly is observed at a 0.02 mol fraction of dimethylformamide, which confirms that structural changes have occurred in the mixture.

**Keywords:** Raman spectroscopy, dimethylformamide, ethanol, intermolecular interactions.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КР РАМАНОВСКИХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА И ЭТАНОЛА

### Аннотация

Спектроскопия комбинационного рассеяния дает бесценную информацию о структурах и межмолекулярных связях в растворах. Для изучения изменений межмолекулярных взаимодействий в смесях этанола ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) и диметилформамида ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ ) при увеличении концентрации диметилформамида в этаноле проведены исследования бинарных растворов этанола и диметилформамида различной мольной доли с использованием комбинации методов комбинационного рассеяния. Мы исследовали спектры комбинационного рассеяния в диапазоне 400-3200  $\text{см}^{-1}$  при 785 нм для растворов различных концентраций диметилформамида от чистого этанола до чистого диметилформамида при комнатной температуре и атмосферном давлении. Результаты показывают, что аномалия наблюдается при 0.02 мольной доле диметилформамида, что подтверждает наличие структурных изменений в смеси.

**Ключевые слова:** комбинационного рассеяния, диметилформамид, этанол, межмолекулярные взаимодействия.

## DIMETILFORMAMID VA ETANOL ERITMALARINING RAMAN SPECTRLARINI O'RGANISH

### Annotatsiya

Raman spektroskopiyasi eritmalaridagi tuzilmalar va molekulararo bog'lanish haqida bebaho ma'lumot beradi. Etanoldagi dimetilformamid konsentratsiyasining oshishi natijasida etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) va dimetilformamid ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ ) aralashmalaridagi molekulararo o'zaro ta'sirlarning o'zgarishini o'rganish uchun biz Ramanni tarqatish usullarining kombinatsiyasidan foydalangan holda etanol va dimetilformamidning turli mol ulushlardagi binar aralashmalari bo'yicha tadqiqotlar olib boramiz. Biz xona haroratida va atmosfera bosimida sof etanoldan sof dimetilformamidgacha bo'lgan turli dimetilformamid konsentratsiyalari uchun 785 nm da chiqarilgan 400-3200  $\text{sm}^{-1}$  oraliqdagi Raman spektrlarini o'rgandik. Natijalar shuni ko'rsatadiki, dimetilformamidning 0.02 mol ulushida anomaliya sodir bo'ladi, bu aralashmada strukturaviy o'zgarishlar sodir bo'lganligini tasdiqlaydi.

**Kalit so'zlar:** Raman spektroskopiyasi, dimetilformamid, etanol, molekulararo o'zaro ta'sirlar.

**Introduction.** Dmf (dimethylformamide), as one of the simplest [amides](#), is widely used as a solvent and reaction reagent in chemicals, synthetic pharmaceuticals, and other fields [1-10]. Ethanol is also very important because of its widespread use in almost all fields. One of the unique properties of dmf ( $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ ) is that it is miscible with ethanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) in varying proportions, making it a widely usable solvent. Raman spectroscopy, as a fast, simple, reproducible, and nondestructive experimental method, is usually used to study mixtures, liquids, and chemical compounds in solutions [11]. The Raman characteristic peaks provide intermolecular vibration and rotation information, which helps to study the interactions between molecules in ethanol solution.

In this study, we used Raman spectroscopy, carried out on dmf and ethanol samples, respectively, and Raman spectroscopy of dmf and ethanol solutions, and their characteristics were analyzed.

**Experimental.** The dmf - ethanol (99.9%, Sigma-Aldrich, USA) binary solution was prepared by gravimetric method. Raman spectra of dmf - ethanol binary solutions with varying concentrations (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09 mole fraction of dmf), pure ethanol, and pure dimethylformamide were measured by MacroRAM Raman spectrophotometer, HORIBA Scientific. MacroRAM is a fully automated analytical instrument used to measure and record the Raman spectrum of a sample. DPSS laser is used as an excitation source with an excitation wavelength of 785 nm, a laser power of 450 mW, and acquisition time of 30 s. A 685 lines/mm grating was used, which produced a spectral resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$ .

Results and discussion

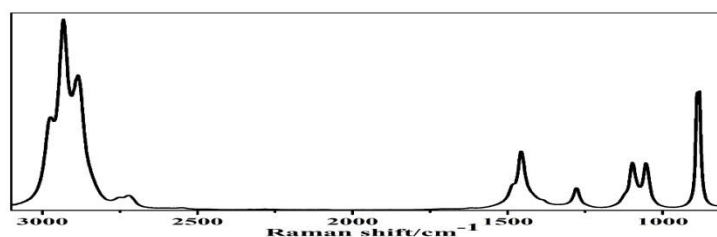


Figure 1. Raman spectra of ethanol  
Ethanol Raman spectroscopy.

The Raman spectrum of ethanol is shown in figure 1, from which it can be seen that the ethanol Raman spectrum has eight typical characteristic peaks. The wave number positions of the eight peaks of ethanol are shown in table 1. The molecular characteristic of ethanol is  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , and the seven characteristic peaks are structural responses of ethanol molecules. Peak 1:  $880.8\text{ cm}^{-1}$  is the CCO skeleton symmetric stretching vibration, which is obviously unique to ethanol; peak 2:  $1054.7\text{ cm}^{-1}$  is CO scaling; peak 3:  $1278.13\text{ cm}^{-1}$  is ethanol molecule  $\text{CH}_2$  deformation; peak 4:  $1457.5\text{ cm}^{-1}$  is  $\text{CH}_3$  antisymmetric deformation; peak 5:  $2885.0\text{ cm}^{-1}$  is superposition of  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  symmetric stretching; peak 6:  $2932.0\text{ cm}^{-1}$  is scaling for asymmetric  $\text{CH}_2$ ; peak 7:  $2973.2\text{ cm}^{-1}$  is scaling for asymmetric  $\text{CH}_3$ . In summary, these characteristic vibration peaks are the response of the alcohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molecular structure characteristics.

Table 1. Ascription of Raman spectroscopy of ethanol.

Number	Raman shift $\text{cm}^{-1}$	Ethanol vibrational modes
1.	880.8	CCO symmetric stretching
2.	1054.7	C-O scaling
3.	1278.13	$\text{CH}_2$ deformation
4.	1457.5	$\text{CH}_3$ anti-symmetric deformation
5.	2885	Superposition of $\text{CH}_3$ and $\text{CH}_2$ symmetric stretching
6.	2932	$\text{CH}_2$ asymmetric stretching
7.	2973.2	$\text{CH}_3$ asymmetric stretching

Dimethylformamide Raman spectroscopy.

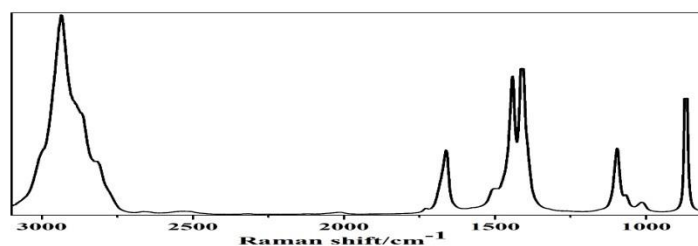


Figure 2. Raman spectra of dimethylformamide  
Table 1. Ascription of Raman spectroscopy of dimethylformamide.

Number	Raman shift $\text{cm}^{-1}$	Dimethylformamide vibrational modes
1.	661.4	O-C-N scissor
2.	865.3	C-N stretching
3.	1096	H-C-H rocking
4.	1441.4	H-C-H bending
5.	1662	C=O stretching
6.	2936.4	C-H stretching

The Raman spectrum of dmf is shown in figure 2 and the wave numbers peaks are presented in table 2. The molecular characteristic of dmf is  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$ , and the six characteristic peaks are structural responses of dmf molecules. Peak 1:  $661.4\text{ cm}^{-1}$  is the O-C-N scissor vibration, which is obviously unique to ethanol; peak 2:  $865.3\text{ cm}^{-1}$  is C-N stretching; peak 3:  $1096\text{ cm}^{-1}$  is H-C-H rocking; peak 4:  $1441.4\text{ cm}^{-1}$  is  $\text{CH}_3$  antisymmetric deformation; peak 5:  $1662\text{ cm}^{-1}$  is C=O stretching; peak 6:  $2936.4\text{ cm}^{-1}$  is C-H stretching. In summary, these characteristic vibration peaks are the respond of the dmf molecular structure characteristics.

Raman spectroscopy analysis of dimethylformamide-ethanol solutions.

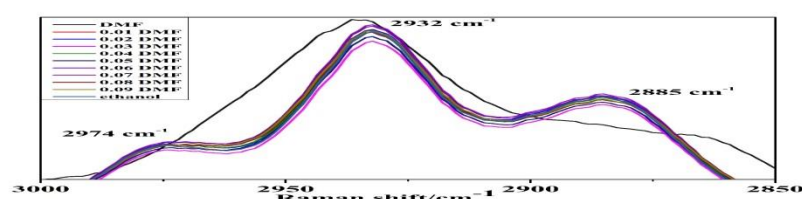


Figure 3. Raman spectra of C-H stretching vibration modes of ethanol and dimethylformamide solutions.

Figure 3 shows the Raman spectra of dmf - ethanol mixtures in the range of 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$ . As a result of analyzing the Raman spectra of the mixtures, it can be seen that an anomaly is observed at 0.02 dmf. It is at this concentration that hydrogen bonds are strong, which we have studied in our previous work [12] and in which the infrared spectra of the mixtures have been studied. Addition of dmf to ethanol in the proportion of 0.02 mole leads to an increase in hydrogen bonds in the mixture, that is, between ethanol molecules.

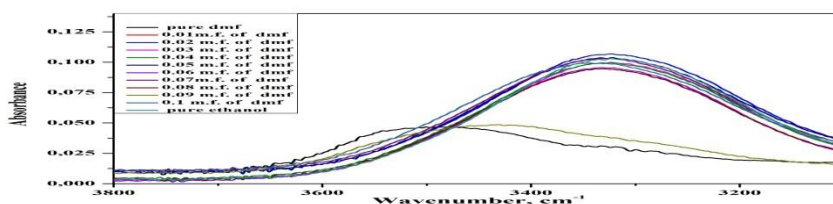


Figure 4. Infrared spectra of dimethylformamide – ethanol solutions [12].

**Conclusion.** Studies have shown that hydrogen bonds between ethanol molecules in a 0.02 mole fraction of dmf are greater than the number of hydrogen bonds in pure ethanol. In the analysis of the received Raman spectra in the range of 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$ , it can be seen that an anomaly was observed in the 0.02 mole fraction of dmf. It can be seen that the C-H bonds between ethanol molecules are strengthened. The determined results are consistent with our results obtained by other methods [12].

#### Acknowledgements

This investigation supported by grant MI-RAI and UZB-IND-83 and by a fundamental research of the Academy of Science of the Republic of Uzbekistan.

#### REFERENCES

1. Heravi M.M., Ghavidel M., Mohammadkhani L. "Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry", RSC advances. 8 (2018) pp. 27832-27862.
2. Kong Z., Li L., Li Y.-Y., "Long-term performance of UASB in treating N, N-dimethylformamide-containing wastewater with a rapid start-up by Inoculating mixed sludge", Science of the total environment. 648 (2019) pp. 1141-1150.
3. Bhowmick M., Nissen E.J., Dlott D.D., "High dynamic range spectroscopic studies of shocked nitromethane", Aps March Meeting. (2017) R2-009.
4. Li M.J., Zeng T., "The deleterious effects of N, N-dimethylformamide on liver: A mini-review", Chemico-Biological Interactions. 298 (2019) pp. 129-136.
5. Fiorito A., Larese F., Molinari S., Zanin T., "Liver function alterations in synthetic leather workers exposed to dimethylformamide", American journal of industrial medicine. 32 (1997) pp. 255-260.
6. Bhowmick M., Nissen E.J., Dlott D.D., "Detonation on a tabletop: Nitromethane with high time and space resolution", Journal of Applied Physics. 124 (2018) 075901.
7. Ding S., Jiao N., "N, N-Dimethylformamide: A Multipurpose Building Block", Angewandte Chemie International Edition. 51 (2012) pp. 9226-9237.
8. Bhowmick M., Basset W.P., Matveev S., Salvati L., Dlott D.D. "Optical windows as materials for high-speed shock wave detectors", AIP Advances. 8 (2018) pp. 125123.
9. Kong Z., Li L., Wu J., Zhang T., Li Y., "Insights into the methanogenic degradation of N, N-dimethylformamide: the functional microorganisms and their ecological relationships", Bioresource technology. 271 (2019) pp.37-47.
10. Bhowmick M., Ullrich B., Androulidaki M., Xi H., "The thermo-electric nature of the Debye temperature", Aip Advances. 8 (2018) pp. 055318.
11. Safonova L.P., Pryakhina A.A., Shmuklera L.E., and Fadeeva Yu.A., "NMR Studies of N, N-Dimethylformamide Mixtures with Acetic Acid and Ethanol", Russian Journal of General Chemistry, Vol. 79 (2009) pp. 246–251.
12. Bozorova D.T., Gofurov Sh.P., Ziyayev M.A., Mirtojyeva D.M., Ismanova O.T., Ismailova O.B. "The role of hydrogen bonds in diluted ethanol solutions of cyclohexane and dimethylformamide", Chemistry and chemical engineering. Vol. 2021(1) (2021) pp. 44-47.



Уйғун ВАЛИЕВ,

Национальный университет Узбекистана Профессор кафедры «Фотоника»

Рамил ВИЛЬДАНОВ,

Национальный университет Узбекистана Доцент кафедры «Фотоника»

Фурқат ТУРОТОВ,

Национальный университет Узбекистана Базовый докторант кафедры «Фотоника»

E-mail: f.turotov@nuu.uz

Тел: 917931333

Доцент НУУз, к.ф.-м.н. По отзыву Г.Рахманова

### ОСОБЕННОСТИ ЗЕЕМАНОВСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ TbF<sub>3</sub>

Аннотация

Исследованы спектр оптического поглощения, спектр возбуждения люминесценции и фотолюминесценция в кристаллах TbF<sub>3</sub> в видимом диапазоне спектра при низкой температуре T = 90 К. Сравнение спектров ФЛ и ОП, относящихся к оптическим переходам между штарковскими подуровнями мультиплетов <sup>5</sup>D<sub>4</sub> и <sup>7</sup>F<sub>6</sub> иона Tb<sup>3+</sup> при T = 90 К, позволяет составить диаграмму оптических переходов между штарковскими подуровнями и определить их энергии и положения при комбинировании с мультиплетами оптических переходов редкоземельного иона.

**Ключевые слова:** люминесценция, фотолюминесценция, спектр поглощения.

### FEATURES OF THE ZEEMAN SPLITTING OF ELECTRONIC STATES OF RARE-EARTH IONS IN TbF<sub>3</sub> CRYSTALS

Abstract

The optical absorption spectrum, luminescence excitation spectrum, and photoluminescence in TbF<sub>3</sub> crystals in the visible range of the spectrum at a low temperature T = 90 K have been studied. Comparison of the PL and OP spectra related to optical transitions between the Stark sublevels of the the <sup>5</sup>D<sub>4</sub> and <sup>7</sup>F<sub>6</sub> multiplets of the Tb<sup>3+</sup> ion at T = 90 K makes it possible to draw up a diagram of optical transitions between the Stark sublevels and determine their energies and positions when combined with the multiplets of optical transitions of the rare earth ion.

**Key words:** luminescence, photoluminescence, absorption spectrum.

### TbF<sub>3</sub> КРИСТАЛЛАРИ ТАРКИБИДАГИ НОДИР ЕР ИОНЛАРИ ЭЛЕКТРОН ҲОЛАТЛАРИНИНГ ЗЕЕМАН БЎЛИНИШИДАГИ ХУСУСИЯТЛАРИ

Аннотация

T=90 К куйи температурада спектрнинг кўзга кўринадиган соҳасида TbF<sub>3</sub> кристалларининг оптик ютилиш, люминесценция ва фотолюминесценция уйғотилиш спектрлари тадқиқ қилинди. T=90 К температурада Tb<sup>3+</sup> ионининг <sup>5</sup>D<sub>4</sub> ва <sup>7</sup>F<sub>6</sub> мультиплетларининг штарк сатҳостилари орасидаги оптик ўтишларига тегишли ФЛ ва ОП спектрларини солиштириш штарк сатҳостилари орасидаги оптик ўтишлар диаграммасини тузиш, нодир ер металлари ионларидаги оптик ўтишлар мультиплетлари билан биргаликда уларнинг энергиялари ва ҳолатларини аниқлаш имконини берар экан.

**Калит сўзлар:** люминесценция, фотолюминесценция, ютилиш спектри

**Введение.** Хорошо известно, что различные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ), в которых кристаллическое окружение РЗ иона имеет низкую симметрию, характеризуются наиболее сильными магнитными [1] и магнитооптическими [2, 3] эффектами. Эти эффекты хорошо проявляются, когда РЗ ион представляет собой трехвалентный ион тербия Tb<sup>3+</sup>. В значительной степени это относится к редкоземельным парамагнитным гранатам (алюминатам и галлатам) и трифторидам редкоземельных металлов. Например, среди редкоземельных гранатов тербиевые парамагнитные гранаты имеют большие константы Верде [4] и самые высокие значения магнитного линейного двулучепреломления, демонстрируя при этом значительную магнитооптическую анизотропию [5,6]. В то же время кристалл трифторида тербия TbF<sub>3</sub> при низкой температуре проявляет широкий спектр магнитных и магнитооптических свойств. Например, в парамагнитном (по существу) кристалле трифторида тербия ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Tb<sup>3+</sup> было неожиданно обнаружено при изучении температурной зависимости магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости в орторомбических кристаллах с T<sub>C</sub> = 3,95 К [8], в отличие от антиферромагнитного упорядочения, которое обычно наблюдается при низкой температуре (T<sub>N</sub> < 3,8 К) в РЗ кристаллах с ромбической симметрией [7].

Чтобы определить зеемановские расщепления основного и возбужденного “квазидуплетов” некрамерсовского иона Tb<sup>3+</sup> в кристалле фторида и симметрию их электронных состояний, мы подробно изучили поглощение линейно поляризованного света запрещенного (в электродипольном приближении) 4f → 4f <sup>7</sup>F<sub>6</sub> → <sup>5</sup>D<sub>4</sub> перехода при температуре T = 90 К в магнитном поле H до 7,5 КЭ.

**Детали эксперимента и подготовка образцов.** Кристаллы TbF<sub>3</sub> были выращены из расплава по методике Бриджмена в камере с графитовым нагревательным устройством. Затравки, ориентированные вдоль оси а орторомбического кристалла, были использованы для выращивания кристаллов. Выращенные кристаллы TbF<sub>3</sub> имели розоватый цвет, диаметр до 40 мм; в кристаллах не наблюдалось рассеивающих включений. Содержание примесей

кислорода в выращенных кристаллах не превышало 200 частей на миллион. Образцы кристаллов были вырезаны и отполированы вдоль основных кристаллографических (100), (010) и (001) плоскостей, т.е. плоскостей -a, -b и -c орторомбического кристалла соответственно. Показатели преломления при длине волны  $\lambda = 530,9$  нм составляют 1,605, 1,590 и 1,572 для осей -a, -b и -c соответственно [8].

Все оптические спектры измерялись с помощью двойного дифракционного монохроматора высокого разрешения МДР-23 (ЛОМО, Россия). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) иона  $Tb^{3+}$  перехода  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ , которые наблюдаются в диапазоне длин волн 483-500 нм, были исследованы со средним оптическим разрешением 3-4 см<sup>-1</sup>. Как возбуждение, так и наблюдение за ФЛ осуществлялись в продольной геометрии. Неполяризованное фотовозбуждение проводили ртутной лампой с ультрафиолетовым (УФ) фильтром. Спектры поглощения  $TbF_3$  при переходе  $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$  в диапазоне длин волн 481-491 нм регистрировали с использованием линейно поляризованного света с помощью однолучевого спектрофотометра на основе монохроматора МДР-23. Спектры поглощения (спектры оптической плотности) регистрировались с оптическим разрешением лучше 2-3 см<sup>-1</sup> с использованием метода стабилизации тока усредненного фотоумножителя во время сканирования линии поглощения [9].

Все оптические и магнитооптические спектры регистрировались в основном при температуре 90 К. Для низкотемпературных измерений образцы устанавливали на холодный держатель оптического криостата, заполненного жидким азотом ( $T = 78$  К).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Спектры поглощения и люминесценции  $TbF_3$  в видимом диапазоне

Все оптические исследования проводились в основном с использованием светового пучка, параллельного кристаллографическим осям -b и -c кристалла  $TbF_3$ .

Известно, что спектры излучения различных соединений RE могут быть детально изучены как с помощью спектров ФЛ, так и с помощью традиционного метода измерения спектров ФЛ [3]. Изучение спектров оптического поглощения РЗ соединений в УФ-диапазоне обычно осложняется необходимостью принятия специальных мер, таких как использование тонких монокристаллов (не более 100-150 мкм) или кристаллов с относительно низкой концентрацией РЗ ионов.

Поэтому изучение СВЛ часто позволяет напрямую определять частоты оптического поглощения иона RE в кристалле (например, частоты переходов  $4f \rightarrow 4f$  и  $4f \rightarrow 5d$ ). Экспериментальные данные для образцов кристалла  $TbF_3$  показаны на рис. 1.

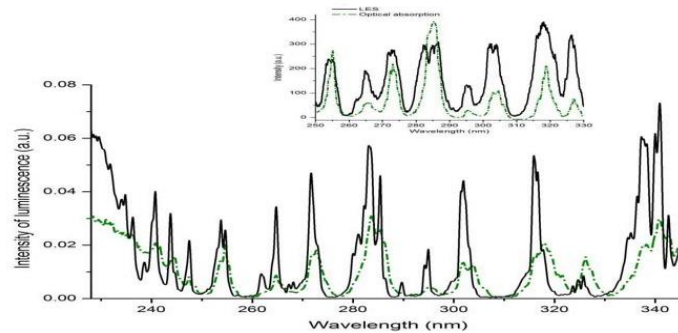


Рис.1

В спектральном диапазоне 240-340 нм в СВЛ наблюдаются резкие линии излучения запрещенных (в электродипольном приближении) переходов  $4f \rightarrow 4f$ . Это подтверждается сравнением СВЛ и спектра поглощения кристалла  $TbF_3$ , зарегистрированного в том же спектральном диапазоне (см. вставку на рис. 1). Поскольку при относительно небольшой интенсивности оптического поглощения спектральные зависимости поглощения и СВЛ должны в какой-то степени повторяться [3], из рисунка хорошо видно, что энергии линий поглощения и СВЛ почти идентичны, хотя их интенсивности сильно различаются. В то же время ниже 230 нм наблюдается интенсивное поглощение УФ-излучения, что приводит к значительному уменьшению и искажению формы СВЛ, вероятно, вызванному повторным поглощением излучения разрешенным (по спину и четности) электродипольным переходом  $4f(8) \rightarrow 4f(7)5d$  в ионе  $Tb^{3+}$ . Интересно отметить, что согласно [10] “эффективная” длина волны переходов  $4f \rightarrow 5d$ , ответственных за фарадеевское вращение в  $TbF_3$ , составляет 212 нм, т.е. в спектральной области ниже 230 нм.

С другой стороны, возбуждение обоих переходов  $4f \rightarrow 4f$  и  $4f \rightarrow 5d$ , энергии которых находятся в УФ-области, приводит к ФЛ, связанной с излучением переходов  $4f \rightarrow 4f$ . Это хорошо видно на рис. 2, где показан спектр “синей” ФЛ монокристалла  $TbF_3$ . ФЛ, зарегистрированная в спектральном диапазоне 483-500 нм, показана совместно со спектром поглощения, зарегистрированного в диапазоне 482-490 нм. Оба спектра были записаны при  $T = 90$  К для а-плоскости.

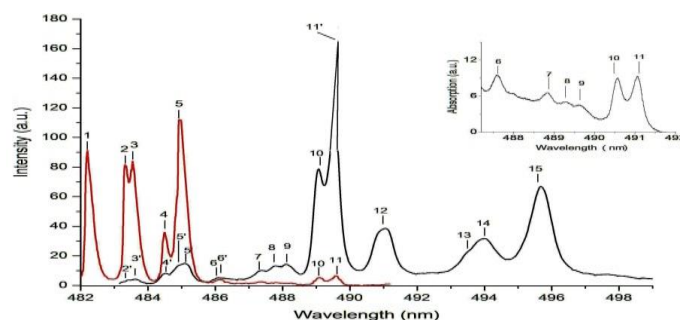


Рис.2.

Данные на рис. 2 ясно демонстрируют, что при низкой температуре все линии поглощения сосредоточены в диапазоне 482-490 нм. Линии оптического поглощения, соответствующие переходам с низких подуровней основного мультиплета  ${}^7F_6$  в расщепленные кристаллическим полем Штарковские подуровни возбужденного мультиплета  ${}^5D_4$  основной конфигурации  $4f(8)$  иона  $Tb^{3+}$  во фторидном кристалле, показаны на фиг. 2 и обозначаются цифрами 1, 2, ..., 5. Другие линии поглощения, обозначенные как 6 и т.д., соответствуют оптическим переходам от высокоэнергетических подуровней мультиплета  ${}^7F_6$  к подуровням возбужденного мультиплета  ${}^5D_4$ , см. вставку на рис. 2.

Из представленных данных оптического поглощения хорошо видно, что наряду с понижением температуры длинноволновые и коротковолновые линии перехода  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$  уменьшаются и увеличиваются по интенсивности соответственно. Более того, коротковолновые линии становятся более узкими. В то же время ФЛ перехода  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$ , наблюдаемая при  $T = 85$  К (см. рис. 2) состоит из довольно узких линий люминесценции с хорошим разрешением, что дает возможность надежной идентификации переходов излучения и определения энергий штарковских подуровней мультиплетов  ${}^5D_4$  и  ${}^7F_6$ , объединяющихся в оптические переходы  $4f \rightarrow 4f$ , с довольно хорошей точностью в несколько см-1.

Сравнение спектров ФЛ и поглощения позволяет составить принципиальную схему оптических переходов, найти энергию подуровней и указать их положения при объединении в мультиплеты оптических переходов. Из результатов видно, что несколько линий излучения являются резонансными, поскольку они одновременно наблюдаются как в спектрах ФЛ, так и в спектрах поглощения при одних и тех же энергиях.

Более того, для большинства найденных штарковских подуровней мультиплетов  ${}^7F_6$  и  ${}^5D_4$  при 90 К наблюдается хорошее количественное соответствие по энергии с данными в [11]. Интересно отметить, что “квази-вырожденный” характер подуровней при 115, 227 см-1 и некоторых других в спектрах ФЛ и поглощения в нашем исследовании практически не наблюдается. Однако детальное сравнение найденных экспериментальных энергий штарковских подуровней исследуемых мультиплетов с энергиями из [11] демонстрирует качественное соответствие энергий других квантовых состояний. По нашему мнению, дополнительным подтверждением правильности найденной идентификации оптических переходов в спектрах поглощения и ФЛ может быть экспериментальное исследование поперечного эффекта Зеемана, измеренного для распространения света вдоль кристаллографических  $c$  - и  $b$  - осей орторомбического кристалла.

**Заключение.** Это исследование оптических спектров иона  $Tb^{3+}$  в кристалле  $TbF_3$  позволяет нам сделать следующие выводы:

- В спектре возбуждения люминесценции  $TbF_3$ , зарегистрированном в  $a$  - плоскости при  $T = 25$  К и 300 К в спектральном диапазоне 240 - 340 нм, наблюдаются узкие линии излучения переходов  $4f \rightarrow 4f$ . Ниже 230 нм имеет место область сильного оптического поглощения УФ-излучения, что приводит к резкому искажению формы кривой. По-видимому, это вызвано повторным поглощением излучения разрешенными (по спине и четности) электродипольными  $4f(8) \rightarrow 4f(7)5d$  переходами в  $Tb^{3+}$

- Показано, что возбуждение переходов  $4f \rightarrow 4f$  и  $4f \rightarrow 5d$  энергией в УФ-области приводит к появлению интенсивных полос ФЛ, связанных с излучением  $4f \rightarrow 4f$  переходов  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  и  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$

- Сравнение спектров ФЛ и поглощения, относящихся к оптическим переходам между штарковскими подуровнями мультиплетов  ${}^5D_4$  и  ${}^7F_6$  при 90 К, позволяет составить диаграмму оптических переходов между штарковскими подуровнями, определить их энергии и их положения при объединении в оптические переходы мультиплетов РЗ иона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zvezdin A.K., Matveev V.M., Mukhin A.A., Popov A.I. Rare-Earth Ions in Magnetically Ordered Crystals, “Mir”, Moscow, 1985 (in Russian).
2. Zvezdin A.K., Kotov A.V.. Modern Magneto-Optics and Magneto-optical Materials, IOP Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997.
3. Valiev U.V., Gruber J.B., Burdick G.W.. Magneto-optical Spectroscopy of the Rare-Earth Compounds: Development and Application, Scientific Research Publishing, 2012, p. 139.
4. Plis V. I. and Popov A. I. Phys. Solid State, V. 46, No. 12, P. 2229 (2004).
5. Tsidaeva N.I., Abaeva V.A., Enaldieva E.V., Khaimanov S.A., Ramonova A.G., Butkhuzi T.G., and Turiev A.M.. IEE TRANS. ON MAGN., V. 50, No. 1, 1001704 (2014).
6. Rakhim Yu. Rakhimov, Uygun V. Valiev, Denis N. Karimov, Ramil R. Vildanov, Dejun Fu. Opt. Mater., V. 88 (2019), Issue 2, P. 103.
7. Holmes L., R. Sherwood and L. G. Van Uitert. Journ. Appl. Phys. (1968), V. 39, P. 1373.
8. Zalkin and D.H. Templeton. J. Amer. Chem. Soc., V.75, P. 2453 (1953).
9. Karajamaki E., Laiho R., and Levola T. Phys. Rev. V. 23 (12), 6307 (1981).
10. Vasiliy O. Pelenovich, Uygun V. Valiev, Lin Zhou, Igor' Ivanov A., Oleg Pelenovich V., Umid R. Rustamov, Dejun Fu. Opt. Mater., (2016), Vol. 55, Issue 5, P. 115–120.
11. Belov K. P., Zvezdin A. K., and Mukhin A. A. Sov. Phys. JETP, V. 49 (3), p. 557, March (1979).
12. Valiev U.V., Dzhurayev D.R., Saidov K.S., Malyshev E.E.. Opt. and Spectros. (1999), V. 86, No 5, P. 703.



УДК: 536.24

**Аъзам ПАЙЗУЛЛАЕВ,**

ЎзРФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти таянч докторанти

G-mail: Rayzullayev214@gmail.com

**Муборак ГАФУРОВА,**

ЎзРФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти кичик илмий ходими

E-mail: tubarakg@mail.ru

**Бахтийор АЛЛАЕВ,**

ЎзРФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти кичик илмий ходими

E-mail: bahtiyor.74.74@mail.ru

**Сухроб ТЕЛЛЯЕВ,**

ЎзРФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти кичик илмий ходими

G-mail: Rayzullayev214@gmail.com

тел: 97 738 77 33,

**Сирожиддин МИРЗАЕВ,**

ЎзРФА Ион-плазма ва лазер технологиялари институти

ЎзРФА вице-президенти, Fizika-matematika fanlari doktori, professor,

E-mail: physics@academy.uz

ЎзРФА Конструкторлик бюроси ва тажрибавий ишлаб чиқариш Илмий-техник маркази, бош илмий ходим, ф.-м.ф.-д.  
проф., академик С.А. Бахрамов тақризи асосида

#### НАНОЭМУЛСИЯ БАРҚАРОРЛИГИНИ УНИНГ РЕОЛОГИК ХОССАСИ ОРҚАЛИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ

Аннотация

Деионизацияланган сувда ўртача диаметри 12 нм ва 40 нм кремний диоксида наноэмульсияларининг концентрацияси 0.5% ва 3% массавий улушидаги намуналар ултратовушли диспергаторда дисперсияланди. Хосил бўлган наносуюкликларнинг ковшоқлиги 304 К температурада экспериментал ўрганилди ва седиментация жараёни наноэмульсиялар чизикли ўлчамга боғлиқ ҳолда тадқиқ қилинди. Натижалар таҳлилига кўра наносуюкликнинг ковшоқлиги наноэмульсиялар чизикли ўлчами камайиши билан ортиб бориши кузатилди.

**Калит сўзлар:** Наносуюклик, наносуюкликларнинг ковшоқлиги, кремний диоксида наноэмульсиялари чизикли ўлчамга боғлиқлиги, седиментация, деионизацияланган сув.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ НАНОЭМУЛЬСИИ ПОСРЕДСТВОМ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Аннотация

В деионизированной воде диспергировали наночастиц диоксида кремния в концентрации с массовой долей 0,5% и 3% и со средним диаметром частиц 12 нм и 40 нм используя ультразвуковой диспергатор. Исследованы реологические свойства полученных наножидкостей при 304 К в зависимости от массовой концентрации и линейного размера наночастиц в жидкости. Анализ результатов показал, что вязкость наножидкости увеличивалась с уменьшением линейного размера наночастиц.

**Ключевые слова:** Наножидкость, вязкость наножидкостей, зависимость линейного размера наночастиц диоксида кремния, седиментация, деионизированная вода.

#### INVESTIGATION OF THE STABILITY OF NANO-EMULSION VIA RHEOLOGICAL PROPERTIES

Annotation

Silica nanoparticles were dispersed in deionized water at a concentration with a mass fraction of 0.5% and 3% and with an average particle diameter of 12 nm and 40 nm using an ultrasonic disperser. The rheological properties of the obtained nanofluids at 304 K were studied depending on the mass concentration and linear size of nanoparticles in the liquid. An analysis of the results showed that the viscosity of the nanofluid increased with a decrease in the linear size of the nanoparticles.

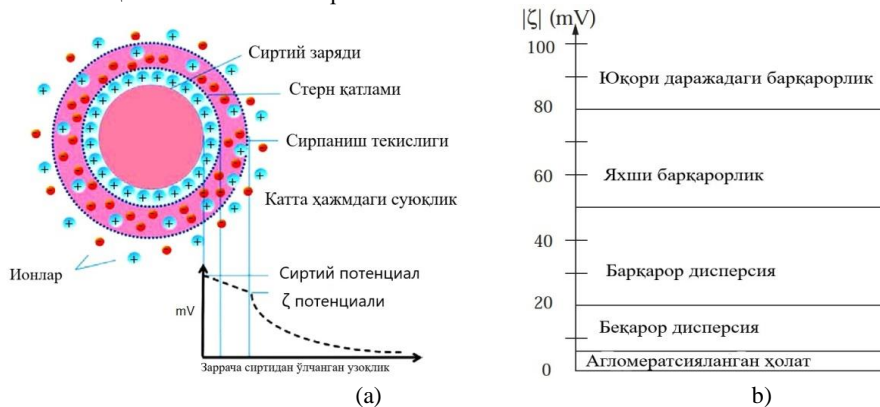
**Keywords:** Nanofluids, viscosity of nano-liquids, dependence of the linear size of silicon dioxide nanoparticles, sedimentation, deionized water.

**Кириш.** Наносуюкликлар ташувчи суюклик ва наноэмульсиялардан ташкил топган икки фазали тизимдир [1,2]. Улар турли хил кимёвий реакторлар ва заводларда, шу жумладан турли қурилмаларни совутиш, иссиқлик ишлаб чиқариш ва ташишнинг янги тизимларини ишлаб чиқишда, биотехнология, нанотехнология ва микроэлектромеханик тизимларда қўлланилмоқда. Юқоридаги мақсадлардан ташқари улар янги дори-дармонлар ва косметика маҳсулотларини лойиҳалашда, дори воситаларини етказиб беришда, турли хил ифлослантирувчи моддаларни аниқлаш, ҳаво ва сувни тозалаш тизимларини ишлаб чиқишда, янги мойлаш материаллари, бўёқлар, лаклар ишлаб чиқаришда қўлланилади [3].

Наносуюкликларнинг қўлланилиш потенциалидан тўғри фойдаланиш наносуюкликларни тайёрлаш усулларига боғлиқ. Наносуюкликларни тайёрлашнинг иккита асосий усули мавжуд бўлиб, бу бир босқичли ва икки босқичли тайёрлаш усуллари. Бир босқичли усулда тўғридан-тўғри асос (ташувчи) суюкликда наноэмульсияларни буглатиш жараёни орқали амалга оширилади. Икки босқичли тайёрлаш жараёни, турли хил механик, физик ва кимёвий йўللار

билан (майдалаш, зол-гел бошқ. усуллар) ёрдамида ҳосил қилинган ва тижоратда мавжуд бўлган нанозаррачаларни, асос сууюқлигида нанозаррачаларни диспергациялашдан иборат бўлиб, бу усул кенг қўлланилади. Одатда, бошқа усулларга қараганда ултратовушли диспергаторлар сууюқликда нанозаррачаларни диспергациялаш уларнинг агломерациясини камайтириш учун ишлатилади. Барқарор дисперсия бу тажриба амалиёти билан боғлиқ бўлган катта муаммодир, чунки нанозаррачалар орасидаги кучли Ван дер Валлс кучи ва бошқа таъсирлар туфайли кукунлар осонгина йиғилади яъни коагуляцияга учрайди. Бундай камчиликларга қарамай, диспергаторлар наносуюқликларни ҳосил қилиш ва ишлаб чиқариш учун энг оптимал усуллардир. Коагуляцияга мойиллиги туфайли наносуюқликлар ўзининг иссиқлик узатиш хосасини йўқотиши мумкин. Шунинг учун узоқроқ муддатли барқарор бўлган наносуюқликларни олиш муҳим. Барқарорлик наносуюқликларнинг физикавий хусусиятларини ўзгартириши мумкин бўлган асосий муаммо ҳисобланади. Бу ишда наносуюқликларнинг барқарорлигини ўрганиш усулларини таҳлил қилиш муҳимдир. Бу усулларга қўйидагилар қиради:  $\zeta$ -потенциал таҳлили усули; спектрал таҳлил усули; электрон микроскопия; ёруғликнинг динамик сочилиш усули; визуал кузатув усули.

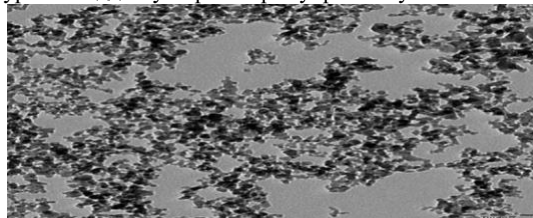
**1.  $\zeta$  - потенциал таҳлили усули.** Наносуюқликларнинг барқарорлигини баҳолашда  $\zeta$  потенциал катта аҳамиятга эга.  $\zeta$  потенциал дисперсия муҳити ва дисперс заррачага бириктирилган сууюқликнинг стационар қатламлари орасидаги потенциаллар фарқидир.  $\zeta$  потенциалнинг схематик кўриниши 1(a)-расмда кўрсатилган. Адабиётлар таҳлиliga кўра  $\zeta$  потенциалнинг юқори абсолют қийматларида наносуюқликлар кўпроқ муддат барқарор ҳолатини сақлайди [4] 1(b)-расм. Бу усулда қовушқоқлиги юқори наносуюқликларнинг  $\zeta$  потенциалини ўлчаш орқали уларнинг барқарорлигини аниқлаш имконияти чегараланган.



1-расм. (а):  $\zeta$ - потенциалнинг схематик тасвири. (б):  $\zeta$ - потенциалнинг турли қийматларида наносуюқликнинг барқарор ҳолатлари.

**2. Спектрал таҳлил усули.** Беер-Ламберт қонунига кўра, эритманинг абсорбцияси эритмада мавжуд бўлган ёруғликни ютувчи наноматериал концентрациясига ва ёруғлик тўлқин узунлигига тўғри пропорционал. Ушбу микдорий усул наносуюқликда мавжуд бўлган нанозаррачаларнинг концентрациясини аниқлаш учун ишлатилган [5]. Бу усулда максимал ёруғлик ютилиш тўлқин узунлиги қайд қилинади, кейинчалик маълум концентрацияли наносуюқликларнинг ёруғлик ютилиш даражасини қайд қилиш учун ишлатилади. Ёруғликнинг ютилиш даражаси ушбу наносуюқликнинг номаълум концентрациясини аниқлашда ёрдам беради. Наносуюқликларнинг барқарорлигини баҳолаш учун спектрал ёруғликни ютилиш усулидан кенг фойдаланиш мумкин [6]. Бу усул билан фақат юқори концентрацияли наносуюқликларнинг барқарорлигини баҳолаш мумкин [6, 7].

**3. Электрон микроскопия усули.** Электрон микроскопия тўғридан-тўғри микрографиялар деб аталадиган тасвирларни яратади, бу эса асос сууюқликдаги нанозаррачаларнинг ўлчамлари бўйича тарқалиши ҳақида аниқ хулоса бериши мумкин. Бунинг учун усулда намунадан ўтадиган электронлар окимидан фойдаланилади. Оптик микроскопдан фарқли ўларок, электрон микроскоплар намуна қалинлиги 0,5 мкм дан кам бўлган материалларни нано ўлчамгача осонгина аниқлаш имкониятига эга. 0,1% ҳажмдаги алюминий оксиди нанозаррачалари сууюқликнинг ТЕМ микрографияси 3-расмда кўрсатилган [8]. Электрон микроскопиянинг энг машҳур усуллари трансмиссион электрон микроскопия (ТЕМ) ва сканерлаш электрон микроскопиясидир (SEM). Бу усулнинг салбий жиҳати шундаки ўрганиш учун тайёрланган намуна криоген температураларгача музлатилиши ва ўрганиш вакуум муҳитида олиб борилиши лозимлигидир. Намуна тайёрлаш жараёнида унинг структураси жиддий ўзгаришларга учраши мумкин.



3-расм. Алюминий оксидли наносуюқликнинг ТЕМ микрография тасвири[8].

#### 4. Ёруғликнинг динамик сочилиш усули

Ёруғликнинг динамик сочилиши (шунингдек, фотон корреляция спектроскопияси ёки ёруғликнинг квази-эластик сочилиши деб ҳам аталади) нанозаррачаларнинг агломерация ҳолатини аниқлаш ва ўлчаш учун муҳим усуллар [9]. Монохроматик ва когерент бўлган лазер нури кичик заррачалар билан ўзаро таъсирлашганда, сочилиш интенсивлигининг вақтга боғлиқ ўзгариши кузатилади. Интенсивлигининг флукуацияси, биринчи навбатда, кичик заррачалар Броун ҳаракатида бўлиши билан боғлиқ, шунинг учун эритмадаги ёруғликни сочувчилар орасидаги масофа вақт ўтиши билан ўзгариб туради. Сочилган ёруғлик атрофдаги зарралар томонидан конструктив ёки бузғунчи интерференция кузатилади ва бу интенсивлик флукуацияларида сочувчи зарралар ҳаракатининг вақт шкаласи ҳақида маълумот мавжуд. Заррачаларнинг динамикаси маълумотлари тажриба давомида қайд этилган интенсивлик қиймати

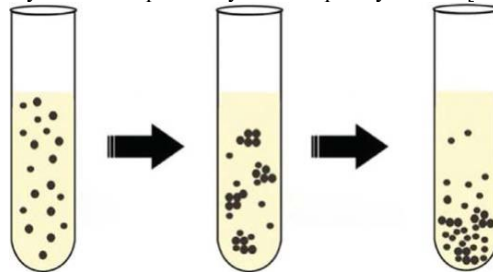
жадвалининг автокорреляциясидан олинади. Натижавий экспоненциал автокорреляция функциясини таҳлил қилиш орқали, Z-ўртача деб аталадиган заррача ўртача гидродинамик ўлчами, Стокс-Эйнштейн тенгламасидан фойдаланган ҳолда интенсивлик асосида ҳисобланади. Ушбу усул ёрдамида полидисперстик индекси, заррачаларнинг ўлчами бўйича тақсимланишини ҳам аниқлаш мумкин. Усул оддий бўлсада, натижанинг ишончилиги намунанинг оптик хусусияти ва қовушқоқлиги каби параметрларга боғлиқ. Баъзида таҳлил қилиш учун намунадаги нанозаррача концентрациясини камайтириш учун уни асос суюқлиги ёрдамида суюлтириш керак бўлади. Шунинг учун барқарорликни таҳлил қилиш, ёки турли заррачалар ўлчами аниқлаш учун ушбу усулдан фойдаланишдан олдин ўрганиш объектини синчковлик билан таҳлил қилиш (мисол учун заррачалар концентрацияси учун юқори чегарани аниқлаш) жуда муҳимдир. Нанозаррачалар концентрацияси юқори бўлганда кўпқарра сочилиш ходисаси натижада катта систематик хатоликлар пайдо бўлади.

**5. Визуал кузатув усули.** Визуал кузатув усули наносуюқликларнинг барқарорлигини баҳолашнинг кенг тарқалган, осон ва энг арзон усулидир. Гарчи бу усул фақат визуал кузатувларга боғлиқ ва маълум вақтни талаб қилсада, улар наносуюқликлар билан ишлайдиган тадқиқотчилар орасида энг кўп ишлатилишига сабаб бўлган усулдир. Сферик зарралар учун Стокс қонуни (1-тенглама) кичик диаметри ( $D_{nz}$ ) зарралар учун чўкиш тезлиги (9) камрок эканлигини тушунтиради.

$$\vartheta = gD_{nz}^2(\rho_{nz} - \rho_s)/18\eta_s \quad (1)$$

Бунда  $g$  – эркин тушиш тезланиши,  $\rho_{nz}$  - нанозаррачалар зичлиги,  $\rho_s$  ва  $\eta_s$  - мос равишда асос суюқлиги зичлиги ва қовушқоқлиги.

Гравитациянинг нано ўлчамдаги заррачаларга таъсири жуда кам бўлса ҳам, уларнинг агломерланиш тенденцияси уларни бундай кучларга сезгир қилади, шунинг учун ҳам пастки қисмида чўкинди ҳосил бўлади (4-расм). Чўкиш жараёнини ўрганиш, пробиркада сақланаётган наносуюқликнинг ташқи таъсирларсиз ўз-ўзидан агломерацияга учрашини қайд этишни ўз ичига олади. Наносуюқликдаги чўкинди заррачаларнинг эгаллаган ҳажмига кўра наносуюқликларнинг барқарорлиги ҳақида хулосага келишимиз мумкин. Наносуюқлик тизимларидаги чўкма турлари флокуляцияланган чўкинди, дисперс чўкинди ва аралаш чўкиндиларга бўлинади [10].



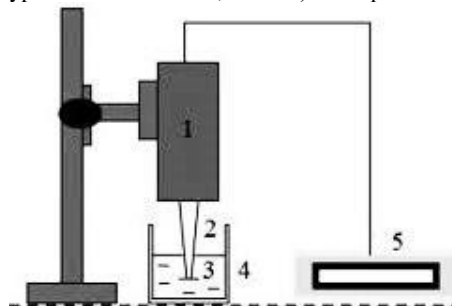
4-расм. Наносуюқликларда заррачаларнинг агломерацияси туфайли чўкиши.

Наносуюқлик барқарорлигини баҳолаш учун чўкма жараёнининг кейинги таснифи чўкинди фотосуратини олиш билан баҳоланади [11, 12, 13]. Камерадан фойдаланиш наносуюқликларнинг барқарорлигини кузатишда седиментация фотосуратларини олиш учун мос қурилма эканлигини исботлади [14, 15]. Наносуюқликларда нанозаррачаларнинг концентрацияси вақт ўтиши билан доимий бўлса, барқарор ҳисобланади. Барқарор наносуюқликларни олиш учун кузатиш вақтида олинган фотосуратлар қўлланилиш усулдан унумли фойдаланиш билан боғлиқ эканлиги ифодаланди.

Юқорида таҳлил қилинган усулларнинг барчасида наносуюқликларни ўрганиш учун турли чегараланишлар (нанозаррача концентрацияси, намунани ўрганиш учун тайёрлашда мураккаб жараёнлар, қовушқоқлик ва оптик шаффоқлик, нисбатан узок вақт талаб қилиниши билан боғлиқ) мавжуд эканлигини кўрдик. Наносуюқликлар барқарор ҳолда бўлиш вақти чегараланганлиги уларнинг диагностикасида юқорида саналган чегараланишлардан холи бўлган тадқиқот усулларини ишлаб чиқишни тақозо этади.

**2. Экспериментал қисм.** Ушбу тадқиқотда аморф ва гидрофил кремний диоксида нанозаррачаларидан фойдаланилган. Нанозаррачалар AEROSIL®Fumed Silica (Германия) компанияси томонидан тақдим этилган оқ рангли кукун бўлиб, ўртача чизиқли ўлчами 12 нм ва 40 нм, тозалик даражаси 98% иборат. Асос суюқлик сифатида деионизацияланган ултра тоза сувдан фойдаланилди.

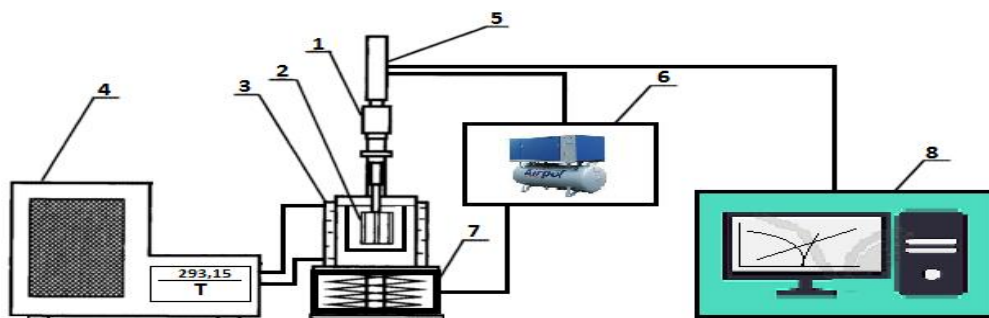
Барқарор дисперсияни олиш учун деионизацияланган сувда нанозаррачаларнинг дастлабки агломерациясини олдини олиш учун суспензиялар 20 минут давомида 100 Вт ва 22 кГц частотада ишлайдиган ултратовушли диспергаторда (ultrasonic disintegrator type UD-11 automatic, Польша) дисперсияланди (5-расм).



5-расм. Ултратовушли диспергатор.

Чизмада: 1-Ултратовуш генератори; 2-пезо элемент тутқичи; 3-пезо элемент; 4-намуна (наносуюқлик) солинадиган идиш; 5-қувват манбаи.

Ўрганилаётган намунанинг реологик хоссалари Хааке (Германия) компаниясининг Реострес 600 қурилмасида ўрганилди. Автоматлаштирилган ўлчаш қурулмасининг блок схемаси 6-расмда кўрсатилган.



6-расм. Автоматлаштирилган ўлчаш қурилмасининг блок-схемаси.

Чизмада: 1-айланма ҳаракатни узатувчи қисм; 2-намуна билан ўзаро таъсир қилувчи цилиндр; 3- термостатик қобик, доимий ҳароратни сақлаш учун сув айланиб юрадиган қисми; 4-рақамли бошқарув тизимига эга термостат; 5- пневматик айланиш тизимига эга реометр блоки; 6-компрессор; 7-юстировка учун вертикал ҳаракатланувчи пневматик механизми стол; 8-ўлчаш жараёнини бошқариш ва маълумотларни қайта ишлаш учун RHEOWIN дастури ўрнатилган компьютер.

Ушбу ускуна ёрдамида наносуюкликларнинг қовушқоқлигининг силжиш тезлигига боғлиқлиги ўрганилди. Ўлчовлар силжиш тезлиги  $900 \text{ s}^{-1}$  дан  $2000 \text{ s}^{-1}$  гача бўлган оралиғида амалга оширилди. Кўрсатилган силжиш тезлиги диапазони ўлчовлари учун ҳар бир қовушқоқлик спектри 600 секунд давомийлигида аниқланган. Қучланиш энг кичик қиймати  $0,00523 \text{ Па}$  дан  $1,536 \text{ Па}$  гача амалга оширилди. Намуна температураси  $31 \pm 0.1^\circ\text{C}$  доимий ҳароратда ташқи термостат ёрдамида сақланди.

Наносуюкликларнинг деярли барча қўлланилиши оқувчанлик билан боғлиқ бўлганлиги сабабли, қовушқоқлик улардан фойдаланишда ҳал қилувчи омил ҳисобланади. Бу омил турли мамлакатлардаги кўплаб тадқиқот гуруҳларини сўнгги йиллар давомида наносуюкликларнинг қовушқоқлигини экспериментал ўрганиш учун тадқиқотлар ўтказишга ундади [16-18]. Наносуюкликларнинг қовушқоқлиги нафақат нанозаррачалар концентрациясига, балки уларнинг чизикли ўлчамига ҳам боғлиқ эканлиги аниқланди.

Наносуюкликларнинг қовушқоқлиги бўйича экспериментал маълумотларни олиш бир неча омиллар билан мураккаблашади: монодисперс суспензиялар ҳосил қилишдаги қийинчиликлар, заррачалар концентрациясини, чизикли ўлчамларни тақсимлашнинг бир хиллигини, агрегацияланган заррачаларнинг шаклланишини аниқ ўлчашнинг турли услубий муаммолари ва бошқалар ушбу адабиётларда таҳлил қилинган [18,19-21].

**3. Натижалар ва муҳокама.** Ушбу тадқиқотда наносуюкликлар тайёрлаш жараёнида намунанинг ҳарорати хона ҳароратида ( $295 \text{ K}$ ) бўлган. Бунда диаметрлари  $12 \text{ нм}$ ,  $40 \text{ нм}$  бўлган аморф ҳолатидаги  $\text{SiO}_2$  нанозаррачалари олиниб, уни деионизацияланган сувга  $0,5\%$  ва  $3\%$  массавий улушларда қўшиб заррачалар сувга тўлиқ чўкиб кетиши учун  $5$  минут кутиб, сўнг ҳосил бўлган аралашмани диспергация қилинди. Наносуюклик тайёрлашдаги биринчи қиладиган вазифамиз ултратовушли диспергаторнинг суспензияга оптимал таъсир вақтини топишдир. Бунда наносуюклик тайёрлашда диспергация таъсир вақтининг ўзгариши билан агрегациялар чизикли ўлчами ҳам ўзгарди натижада бу ўзгариш наносуюклик реологиясига ҳам таъсир қилиши кўрсатилган [22]. Бундан олдинги тадқиқот натижаларимиз ҳулосасига [23] ва фойдаланилган адабиётлар ҳулосасига кўра, диспергатор намунага диспергация қилиш вақти  $20$  минут режимида қабул қилдинди. Ҳосил бўлган наносуюкликларда седиментация жараёни ўрганилиши учун шиша идишларга солиб қўйилди (7-расм). Намуналарда  $35$  кун вақт давомида вужудга келадиган ўзгаришлар қайд этиб борилди. Ушбу визуал кузатиш натижаларига кўра, нанозаррачаларнинг чизикли ўлчами  $40 \text{ нм}$  наносуюкликларда кўпроқ микдорда чўкма ҳосил бўлди. Масалан чизикли ўлчами  $40 \text{ нм}$  бўлган кремний диоксид нанозаррачалардан ташкил топган наносуюклик ( $0,5\%$  массавий улуш) шишанинг  $15 \text{ мл}$  ҳажмини эгалаган эди.  $35$  кун вақт ўтгандан кейин суюкликдаги нанозаррачалар агрегацияси ва гравитация таъсири натижасида  $1 \text{ мл}$  чўкинди ҳосил бўлди. Бу кузатишлар натижасида келган ҳулосамиз қуйидагилар:  $\text{SiO}_2$  нанозаррачаларидан иборат наносуюклик тайёрлаш яъни диспергаторлар билан ишлаш жараёнида намунага диспергация таъсири оптимал вақтини топиш муҳимдир; Наносуюклик тайёрлашда нанозаррачалар чизикли ўлчами қанча кичик бўлса седиментация жараёни шунча секин кечади.

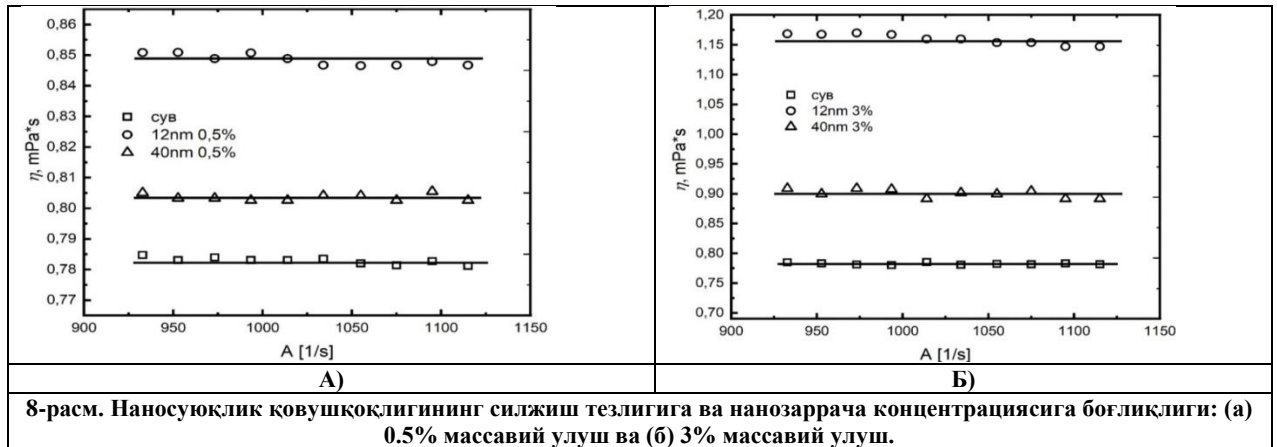


7-расм. (а)-наносуюклик тайёрлангандан кейинги ҳолати ( $40 \text{ нм}$ ,  $0,5\%$  массавий улушда тайёрланган). (б)- наносуюклик тайёрлангандан  $35$  кун ўтгандан кейинги ҳолати.

Ускуна аниқлигини текшириш учун кремний диоксидли наносуюкликни қовушқоқлик коэффициентини ўлчашдан олдин деионизация қилинган сувнинг қовушқоқлиги  $31^\circ\text{C}$  температурада ўлчанди. Олинган қийматлар турли адабиётларда олинган натижалар билан таққосланди [24]. Тоza сувнинг қовушқоқлик учун ўлчанган экспериментал қийматлари адабиётда [24] келтирилган қийматларига яқиндан мос келди. Тадқиқотлар [25] шуни кўрсатдики, нанозаррачаларни қўшиш асос суюкликнинг қовушқоқлигини Нютон ёки Нютон бўлмаган хоссага ўзгартиради. Шунинг учун ўрганишнинг биринчи вазифаси наносуюкликнинг Нютон ёки Нютон бўлмаган хоссасини аниқлаш эди (8-расм). Суюкликнинг Нютон хоссасини ифодалайдиган тенглама қуйидаги кўринишга эга:

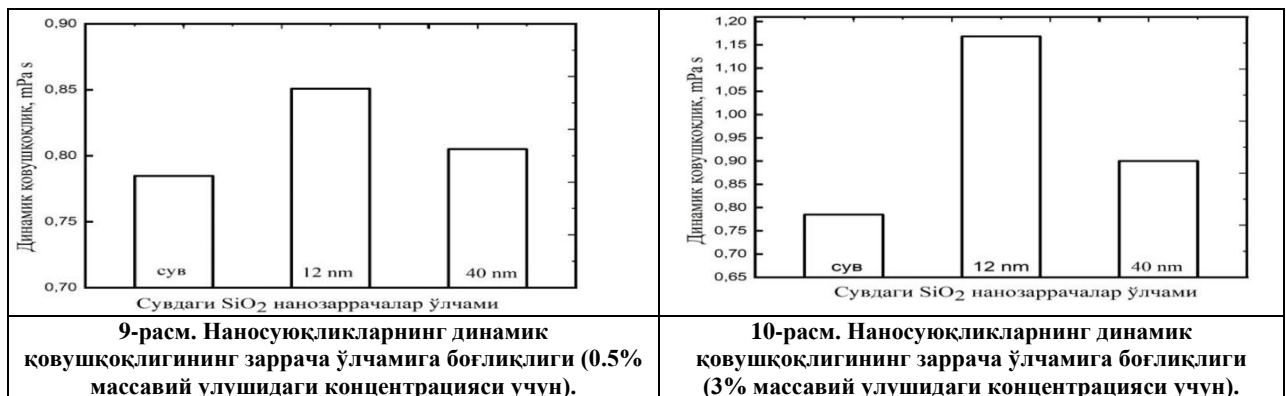
$$\tau = \eta A \quad (2)$$

бу тенгламада  $\tau$ -силжиш кучланиши,  $\eta$ -қовушқоқлик коэффициенти ва  $A$ - силжиш тезлиги. Натижалардан бизга маълум бўлдики (8-расм) силжиш тезлигининг ҳар қандай қийматида наносуюқликнинг динамик қовушқоқлиги ўзгармас қийматга эга. Бундан кўринадики тадқиқотда ўрганилган наносуюқликлар (0.5% ва 3% концентрацияларда ҳам) Нютон қонунларига бўйсунди.



8-расм. Наносуюқлик қовушқоқлигининг силжиш тезлигига ва нанозаррача концентрациясига боғлиқлиги: (а) 0.5% массавий улуш ва (б) 3% массавий улуш.

Хулоса қилиб айтганда, экспериментал натижалар таҳлили шуни кўрсатадики, нанозаррачалар чизикли ўлчами наносуюқликнинг қовушқоқлиги учун муҳим аҳамиятга эга. Заррачалар чизикли ўлчами кичиклашса, қовушқоқлик ортади. Ўрганилаётган суюқликнинг қовушқоқлигига боғлиқ бу натижа суюқликдаги нанозаррача ўлчамини баҳолаш учун ишлатиш имкониятини беради. Бу хулосани тасдиқлаш учун ўрганилаётган ҳар бир намунанинг қовушқоқлиги 5 марта такроран ўлчанди. Уларнинг ўртача қиймати 9 ва 10 расмлардаги гистограммаларда келтирилган. Шу билан бирга наносуюқлик қовушқоқлигининг абсолют қиймати ундаги нанозаррачаларнинг массавий концентрациясига ҳам боғлиқ эканлиги ушбу расмлардан кўриниб турибди. Мисол учун 12 нм ли заррачали намуналарнинг қовушқоқлиги солиштирилганда концентрацияси 3% массавий улушдаги намунанинг қовушқоқлиги, 0,5% массавий улушдаги намунанинг қовушқоқлигига нисбатан 39 % ортганини кўришимиз мумкин.



9-расм. Наносуюқликларнинг динамик қовушқоқлигининг заррача ўлчамига боғлиқлиги (0.5% массавий улушдаги концентрацияси учун).

10-расм. Наносуюқликларнинг динамик қовушқоқлигининг заррача ўлчамига боғлиқлиги (3% массавий улушдаги концентрацияси учун).

**Хулоса.** Олинган тадқиқот натижалари таҳлиладан, нанозарралар ўлчами камайиб бориши билан наносуюқликнинг қовушқоқлик коэффициенти ортиб бориши аниқланди, хусусан, таркибида 12 нм  $\text{SiO}_2$  нанозаррачалари бўлган наносуюқликнинг динамик қовушқоқлик коэффициенти асос суюқлик сифатида олинган сувнинг қовушқоқлик коэффициенти нисбатан 1,1 марта катта эканлиги аниқланди. Ушбу натижа сферик зарралар учун Стокс қонуни (1-тенглама)  $\text{SiO}_2$  нанозаррачалари асосида тайёрланган наносуюқликлар учун ўринли эканлигини исботлади. Заррачаларнинг мавжудлиги қаттиқ зарралар ва суюқлик ўртасидаги ўзаро таъсирнинг сирт майдонини оширади ва бу эса ўз навбатида ўрганилаётган намунадаги қовушқоқликни ортишига олиб келади. Шу билан бирга визуал кузатувдан 40 нм ўлчамли наносуюқликда 35 кундан сўнг чўкма ҳосил бўлиш жараёни кузатилди. Кремний диоксидли наносуюқликнинг қовушқоқлиги ва барқарорлигини бир вақтда ўрганиш нанозаррачалар чизикли ўлчами ва наносуюқликнинг барқарорлиги ҳақида тез ва аниқ хулоса олиш имконияти мавжудлигини кўрсатди. Натижа наносуюқликлар реологик хоссаларини бошқаришда кичик ўлчамдаги нанозарралардан самарали фойдаланиш мумкинлигини кўрсатди. Қовушқоқлик коэффициенти нанозарралар ўлчамига боғлиқ равишда ўзгаришига олиб келувчи физик жараёнларнинг механизмларини тушунтириш мақсадида нанозаррачаларнинг сирт хусусиятларидан келиб чиқиб қўшимча тадқиқотлар олиб бориш талаб этилади.

#### АДАБИЁТЛАР

1. Das S. K, Choi S. U. S, Patel H. E. Heat transfer in nanofluids-a review, Heat transfer engineering, 2006, Vol. 27, №.10, С. 3-19.
2. Koca H. D. et al. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, Vol.82, pp.1664-1674.
3. Eastman J. A, Choi S. U, Li S, Yu W, and Thompson L. J, Anomalous increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. Applied Physics Letters. Vol. 78, 2001, №6, pp.718–720.

4. Vallar S, Houivet D, El Fallah J, Kervadec D, Haussonne J.M. Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1999 №19, pp.1017–1021.
5. Jiang L, Gao L, Sun L. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, №1, pp. 89–94.
6. Ghadimi A, Metselaar I.H. The influence of surfactant and ultrasonic processing on improvement of stability, thermal conductivity and viscosity of titania nanofluid. *Exp. Thermal Fluid Sci.* 2013 Vol. 51, pp. 1–9.
7. Ghadimi A, Saidur R, Metselaar H.S. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2011, Vol. 54, pp. 4051–4068.
8. Khaleduzzaman S.S, Sohel M.R, Saidur R, Selvaraj J. Stability of  $Al_2O_3$ -water nanofluid for electronics cooling system. *Procedia Eng.* 2015, Vol. 105, pp. 4001-4008
9. Colla L, Fedele L, Scattolini M, Bobbo S. Water-based  $Fe_2O_3$  nanofluid characterization: Thermal conductivity and viscosity measurements and correlation. *Adv.Mech.Eng.* 2012, Vol. 67, pp. 74-80.
10. Ilyas S.U, Pendyala R, Marneni N. Settling characteristics of alumina nanoparticles in ethanol-water mixtures. *Appl. Mech. Mater.* 2013, Vol. 372, pp.143–148.
11. Mahbubul I.M. Stability and dispersion characterization of nanofluid. In: *Preparation, Characterization, Properties and Application of Nanofluid*, 2019, pp.47–112.
12. Li D, Kaner R.B. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids. *Chem. Commun.* 2005, pp.3286–3288.
13. Wei X and Wang L, Synthesis and thermal conductivity of microfluidic copper nanofluids, *Particuology.* 2010, vol. 8, №3, pp. 262– 271.
14. Wei X, Zhu H, Kong T, Wang L. Synthesis and thermal conductivity of  $Cu_2O$  nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, Vol.52, №.19, pp. 4371-4374.
15. Zhu H, Zhang C, Tang Y, Wang J, Ren B, and Yin Y, Preparation and thermal conductivity of suspensions of graphite nanoparticles. *Carbon*, 2007, vol. 45, №.1, pp. 226–228.
16. Mahbubul I.M, Saidur R, Amalina M.A. Latest developments on the viscosity of nanofluids. *Int. J. Heat Mass Transf.* 2012, Vol.55, pp. 874–885.
17. Hosseini S.Sh, Shahrjerdi A, Vazifeshenas Y. A review of relations for physical properties of nanofluids, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 2011, Vol. 5, №.10 pp. 417–435.
18. Rudyak V.Ya, Viscosity of nanofluids. Why it is not described by the classical theories, *Adv. Nanopart.* 2013, Vol. 2, pp. 266–279.
19. Rudyak V.Ya, Dimov S.V, Kuznetsov V.V, Bardakhanov S.P. Measurement of the viscosity coefficient of an ethylene glycol-based nanofluid with silicon dioxide particles. *Dokl. Phys.* 2013, Vol. 58, №.5 pp. 173–176.
20. Rudyak V.Ya, Dimov S.V, Kuznetsov V.V. About dependence of the nanofluid viscosity coefficient on the temperature and size of the particles. *Tech. Phys. Lett.* 2013, Vol. 39, №.17, pp. 53–59.
21. Ilyas S.U, Pendyala R, Marneni N. Stability of nanofluids. In: Korada V.S, Hamid N.H.B. (Eds.). *Engineering Applications of Nanotechnology*. Springer, Cham, 2017 pp. 1–31. Copyright 2017, Springer Nature.
22. Yang Y, Grulke E.A, Zhang Z.G, Wu G. Thermal and rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions. *J. Appl. Phys.* 2006, Vol. 99 pp. 114-117.
23. Payzullayev A.N, Gafurova M.V, Allayev B.A, Telyaev S.S, Mirzaev S.Z., Nanosuyuqlik tayyorlashdagi dispergatsiya davomiyligining qovushqoqlikka ta'siri. «Yangi turdagi muqobil energiya manbalaridan foydalanishning innovatsion yechimlar va ulardan foydalanishda energiya tejankor qurilmalarni qo'llash»- konferensiasi tezislari to'plami, 29-30 aprel 2022 yil, 183-186 b.
24. ASHRAE, handbook 1985 fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers Inc. Atlanta, 1985.
25. Mirzaev S.Z, Egamberdiev K.B, Avdievich V.N, Trunilina O.V, Allaev B.A, Payzillayev A.N, Nematov V.F, Turgunboev A.Y. Ultrasonic and rheologic properties of cyclohexanol based nanofluids, Тезисы докладов международной конференции по «Роль одаренной молодежи в развитии физики», 26-27 март 2021 год, ст.172-174.



**Asror RAMAZANOV**,  
O'zMU Fizika fakulteti, Fotonika kafedrası dotsenti  
**Sotimboy POLVONOV**  
O'zMU professori, Yadro fizikasi kafedrası mudiri  
**Эркин БОЗОPOB**,  
ЎзРФА Ядро физикаси институти профессору  
**Anvar NARZULLOYEV**,  
O'zMU Fizika fakulteti, Fotonika kafedrası magistranti  
E-mail: AsrorKh.Ramazanov@gmail.com  
Тел: 998110790

TDU professori, f.m.f.d. U. Sapayev taqrizi asosida

### OLIIY TA'LIM MUASSASALARIDA "YADRO ENERGETIKASI" MAVZUSINI O'QITISHDA INTERFAOL USULLARDAN FOYDALANISH USLUBLARI

Аннотация

Oliy o'quv yurtlarida yadro energetikasi mavzusini o'qitishda ta'lim berishning interfaol usullarini qo'llanilishiga doir masalalar tahlil qilinadi. Ma'ruza, amaliy va seminar mashg'ulotlarida talabalarning interfaol o'quv faoliyati haqida umumiy ma'lumot berilgan. Xususan, talabalarning o'quv faoliyati "talaba – o'qituvchi" ilmiy-tadqiqot munosabati kabi fundamental konseptual yondashish tamoyillariga asoslangan. Oliy ta'limda bo'lajak pedagog kadrlar tayyorlash jarayonini samarali tashkil etishda zamonaviy pedagogik texnologiyalarni ta'limda qo'llash natijasida bu sohada yaxshi mutaxassis va yetuk kadrlar tayyorlashga erishiladi.

**Kalit so'zlar:** yadro energetikasi, davlat ta'lim standarti; kasbiy vakolat; fundamental fanlar metodologiyasi, seminar, amaliy, interfaol.

### МЕТОДЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНТЕРАКТИВНЫХ МЕТОДОВ ПРИ ОБУЧЕНИИ ТЕМА «ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ» УЧРЕЖДЕНИЯ В ВЫСШЕМ ОБРАЗОВАНИИ

Аннотация

Анализируются вопросы, связанные с использованием интерактивных методов обучения при преподавании ядерная энергия в высшей школе. Лекции, практические занятия и семинары предоставляют общую информацию об интерактивной учебной деятельности студентов. В частности, учебная деятельность студентов основана на принципах фундаментального концептуального подхода, такого как исследовательские отношения «ученик-учитель». В результате применения современных педагогических технологий в образовании при эффективной организации процесса подготовки будущих учителей высшей школы достигается подготовка хороших специалистов и зрелых кадров в этой сфере.

**Ключевые слова:** Ядерная энергия, государственный образовательный стандарт; профессиональный авторитет; методология фундаментальной науки, семинарская, прикладная, интерактивная.

### METHODS OF USING INTERACTIVE METHODS IN TEACHING THE SUBJECT "NUCLEAR ENERGY" IN HIGHER EDUCATION

Annotation

Issues related to the use of interactive teaching methods in the teaching of nuclear energy in higher education are analyzed. Lectures, practical and seminar classes provide general information about students' interactive learning activities. In particular, students' learning activities are based on the principles of a fundamental conceptual approach, such as the "student-teacher" research relationship. As a result of the application of modern pedagogical technologies in education in the effective organization of the process of training future teachers in higher education, the training of good specialists and mature personnel in this field is achieved.

**Keywords:** Nuclear energy, state education standard; professional authority; fundamental science methodology, seminar, applied, interactive.

**Kirish.** Hozirgi zamon ta'lim tizimining asosiy tendensiyalaridan biri axborotlashtirilishidir, asosan o'quv – ta'lim jarayonlariga uni tuzish va optimallashtirishga undovchi turlicha axborot vositalari uslublarini joriy etish bilan bog'liq. Oliy ta'limning axborot maydoni umuman muassasalar va texnika universiteti xususan, samaradorlik va sharoitlarni ta'minlash uchun mo'ljallangan uning barcha tuzilmalarining o'zaro ta'sirining va o'quv jarayoni sifatini oshirishdir. Biroq, faqat multimediyaga o'quv vositalarini joriy etish materialni o'zlashtirishni talabalarning motivatsiyasini oshirish bilangina, ularning mustaqilligini faollashtirish mumkin emas, balki bo'lajak mutaxassisning ko'p qirrali vakolatlarini aniq tarzda to'g'ri shakllantirishdan iborat.

Shu munosabat bilan talabalarga xususiy holda (individual) va differensial tarzda yondashish asosida o'qitishning optimal shakllari uslub va amallarning aniqlash zaruriyati yuzaga keladi. Innovatsion o'qitish usullaridan biri bu interfaol ta'limdir.

Shaxsga yo'naltirilgan, rivojlantiruvchi ta'lim paradigmasi, uni tashkil etishning interfaol usullari va shakllarini faol joriy etishga imkon beradi va talabaning samarali fikrlash faoliyati va o'quv bilish qiziqishini shakllantiradi.

Natijalar va ularni muhokama qilish. A.A. Verbitskiyning fikriga ko'ra, talabning faoliyatdagi o'rni va mashg'uloti pozitsiyasi, qanchalik xilma – xil bo'lsa, kelajakdagi mutaxassis ya'ni shaxs rivojlanadi, chuqurroq fikrlashga harakat qiladi. O'quv jarayonida interfaol usullarni o'rganish, avvalambor, yuqori malakali mutaxassislar tayyorlash sifati bilan bog'liq [1].

O'qitishning interfaol usullarini jalb qilish, talabalarning faol o'quv va bilim, ko'nikma va malaka faoliyatini shakllantiradi. G.M. Gazizovanning fikriga ko'ra, ushbu usullardan, xususan tabiiy fanlarini o'qitishda yuqori samaradorlikka ega bu talabalarining faolligini ta'minlaydi (o'quv jarayonida qatnashish faollashidir); tajribaga asoslangan; ehtiyojlar va shaxsiy rag'batlantirishga tayanadi, talabalarga hurmatni namoyish etadi; do'stona munosabatlarni yaratadi [2].

Yadro energetikasi mavzusini o'qitishning eng keng tarqalgan usullari:

1. Muammoli ma'ruza. Boshida o'qituvchi va o'quv materialini taqtim etish jarayonida muammoli vaziyatlarni yuzaga keltiradi va ularni tahlil qilishga talabalarni jalb qiladi. Muammoli vaziyatlarda mavjud bo'lgan qarama – qarshiliklarni yechgan holda, talabalar o'qituvchi yangi vazifalar sifatida ma'lum qilishi kerak bo'lgan xulosalarga mustaqil ravishda kelishlari mumkin. Muammoli ma'ruzalar bo'lajak mutaxassislar tomonidan Yadro energetikasi mavzusining printsiplari va qonunlarini ijodiy o'zlashtirishni ta'minlash; talabalarni o'quv va bilim faoliyatini kuchaytirish, ularning mustaqil auditoriya va auditoriyadan tashqari ishlari bilimlarni o'zlashtirish va ularni qo'llashni mashq qilish.

Yadro energetikasi mavzusida ma'ruza o'qiyotganda talabalarga “Yadro energiyasi”, “Yadro reaktorlari”, “Yadro reaksiyasi” mavzulari bo'yicha muammoli amaliy darslar o'qiladi. 1-rasmda Yadro elektr stansiyalarining umumiy ko'rinishi tasvirlangan.

2. Rejalashtirilgan xatolar bilan ma'ruza (ma'ruza – provokasiya)



1-rasm. Yadro elektr stansiyalari.

Ma'ruza mavzusi e'lon qilingandan so'ng o'qituvchi unda nima qilinishini xabar qiladi, har xil turdagi ma'lum miqdordagi xatolar ya'ni ular informatsion, uslubiy, xulq atvorli va boshqalar. Ma'ruza oxirida talabalar xatolarni nomlashlari kerak. Ushbu ma'ruza tomonidan ishlab chiqilgan talabalarning kasbiy vaziyatlarini tezkor tahlil qilish, so'zlashish ko'nikmalarini rivojlantirish to'g'ri yoki noto'g'ri ma'lumotlarni ajratish uchun mutaxassislarining roli bilan ma'ruzada rejalashtirilgan xatolar nafaqat funksiyani rag'batlantirish, shuningdek boshqarish kerak. Oldindan talabalarining mavzuga tayyorgarlik darajasini baholash mumkin va u o'z navbatida materialda ularning yo'nalish darajasi tekshiriladi. Xatoliklar sistemasi yordamida o'qituvchi kamchiliklar, ularni muhokama qilish paytida ularni tahlil qilgan holda, talabalar bilan o'quv materialining tuzilishi va uni o'zlashtirishning qiyinchiliklari haqida tasavvurga ega bo'ladi.

Misol uchun Yadro energetikasi – energetikaning atom energiyasi (yadro energiyasi) dan elektr va issiqlik energiyasi olish maqsadida foydalanish bo'limi hamda fan va texnikaning yadro energiyasini elektr va issiqlik energiyasiga aylantirish usullari va vositalarini nazariy jihatdan ishlab chiqish hamda ularni amalda tatbiq qilish masalalari bilan shug'ullanuvchi sohasidir. Yadro energetikasining texnik asosini atom elektr stansiyasi (AES) tashkil qiladi. Energiya manbai esa atom reaktori (yadro reaktori) hisoblanadi. Parchalanish yadro reaksiyalarida uran va plutoni yadrolarining bo'linishi natijasida issiqlik energiyasi ajraladi, keyin bu energiya xuddi oddiy issiqlik elektr stansiyalaridagidek elektr energiyasiga aylantiriladi. Organik yoqilg'i (ko'mir, gaz, neft) zahiralari kamayib qolgan taqdirda insoniyatni energiya bilan ta'minlashda yadro yo'qilg'isidan foydalanish hozircha eng ishonchli yo'l hisoblanadi. Shuning uchun ko'pchilik rivojlangan mamlakatlar (AQSH, Buyuk Britaniya, Fransiya, Kanada, Yaponiya, Germaniya, Shvetsiya, Rossiya, Hindiston, Pokiston va boshqalar)da issiqlik va gidroenergetika manbalaridan boshqa energiya manbalaridan, shu jumladan, birinchi navbatda, yadro energiyasidan foydalanishning yuqori samarali usullarini o'zlashtirishga doir ishlar jadal ravishda olib borilmoqda. O'zbekistonda Yadro energetikasiga doir ilmiy tekshirish ishlari O'zbekiston Fanlar akademiyasi Yadro fizikasi instituti ish olib boriladi.

Yadro energetikasiga doir eng tashvishli muammo – bu AES larni ishlatish jarayonida xavfsizlikni ta'minlash hamda ajraladigan suyuq va qattiq radioaktiv chiqindilarni zararlantirish muammosi. AES larda bunday chiqindilardan tashqari radioaktiv izotoplarning uchuvchi birikmalari ajraladi, radioaktiv aerozollar ham hosil bo'lishi mumkin. Radioaktiv gazlar va aerozollarning ma'lum qismi yaxshilab maxsus ishlov berilganidan so'ng atmosferaga chiqarib yuboriladi, suyuq va qattiq radioaktiv chiqindilar esa maxsus omborlar (“qabristonlar”) ga to'planadi. Biroq, Yadro energetikasini taraqqiy ettirishning eng asosiy muammosi ko'p miqdordagi zararli chiqindilarni ko'mib tashlashning tejamliligi va ishonchli usullarini ishlab chiqishdan iborat. Bu borada ko'pchilik rivojlangan mamlakatlarda 20-asrning 70- yillaridan beri ilmiy tekshirish va tajriba sanoat ishlari olib borildi hamda ba'zi usullari ishlab chiqildi va amalda joriy qilindi (chiqindilarni yerga chuqur ko'mib, qalin beton to'siq – sarkofag bilan o'rash, konteynerlarda okean tubiga tashlash va b). Lekin hozirgacha eng ishonchli, xavfsiz va tejamliligi usullari ishlab chiqilganicha yo'q. 2-rasmda Yadro reaktorlari tasvirlangan.



2-rasm. Yadro reaktorlari.

3. Ma'ruza subhat jarayoni, eng keng tarqalgan va nisbatan sodda talabalarni ta'limga faol jalb qilish shaklidir. Ushbu ma'ruzada o'qituvchining tinglovchilar bilan aloqasi to'gridan – to'g'ri qabul qilinadi. Ma'ruza dialogining afzalligi shundan iboratki, talabalar e'tiborini mavzuning eng muhim jihatlari qaratish, mavzuga oid savollar, ba'zi xususiyatlarini hisobga olgan holda o'quv materialining mazmuni va taqdim etish tezligini aniqlash imkonini beradi. Tinglovchilarning ma'ruza – subhatdagi ishtiroki turli xil usullar bilan, savol – javoblar, axborot va muammoli xarakterga ega bo'lishi, talabalarining materialni idrok etishga tayyorlik darajasini bilish orqali taminlanishi mumkin. Masalan, ma'ruza paytida “Yadro energetikasi” mavzusiga o'qituvchi tomonidan talabalarga quyidagi savollar bilan murojaat qilish mumkin:

Yadro reaksiyasi

Yadro reaktorlarini boshqarish

AES larida chiqindilar muammosi

Savollar butun guruh talabalariga beriladi va faol bo'lgan talabalar joylaridan turib javob berishlari mumkin. O'qituvchi talabaning aynan o'ziga yoki bir nechta talabalarga savollar beradi. Vaqtni tejash uchun savollarni iloji boricha shakllantirish tavsiya etiladi va aniq javoblar beriladi.

Davra subhati usulining asosida yadro fizikasi kursida o'rganilgan muammolarni jamoaviy muhokama qilish printsiplari yotadi. Bunday darslarning asosiy maqsadi talabalarga imkoniyat berishdir, kasbiy faoliyat shakllarini rag'batlantiradigan sharoitlarda nazariy bilimlardan amaliy foydalanishdan iborat. Bunday ma'ruza bo'lajak mutaxassisning kasbiy vakolatini shakllantirishga imkon beradi.

Bilimlardan professional foydalanish – bu fan tilini erkin egallashi, ravon tariflar, tushunchalar bilan aniq amallar o'tkazishdan iborat.

Yadro energetikasi mavzusini o'rganishda yuqoridagi usuldan foydalanish Oliy ta'lim muassasalari talabalarining bilim faolligini, ularning o'rganilayotgan fizik hodisani chuqurroq anglash uchun motivatsiyasini yanada oshiradi mavzu bo'yicha qo'shimcha ma'lumotlar olish, o'qishni ijodiy jarayonga aylantirgan holda izlanishlarni rag'batlantiradi [3-6].

Oliy ta'lim talabalarining qobiliyatlarini keyingi kasbiy faoliyati uchun asos sifatida rivojlantiradi. Ta'lim standartga muvofiq ma'ruzani o'zlashtirgan bitiruvchi yoki mutaxassis tegishli vakolatlar, kasbiy mahoratga ega bo'lishi kerak [7].

Talabalarining faol amaliy faoliyati turli fanlarni o'rganish jarayonida talabalar tomonidan ushbu malakalarni shakllantirish samaradorligini belgilaydigan zarur shartlardir.

Talabalarining amaliy faoliyatini aktuallashtirish - ta'lim muassasalari o'quv strukturalari uchun murakkab vazifa hisoblanadi. Buni hal qilish uchun va talabalarining xususiy individual ishlashlari uchun moddiy – texnika baza, yetarli miqdordagi texnik vositalar zarurdir. Bundan tashqari, ta'lim muassasalari o'quv tuzilmalarining auditoriya fondi muassasaga amaliy o'quv faoliyatini tashkil etishlari uchun ruxsat berilishi lozim [8].

Taklif etilgan konsepsiyaning sinovi (aprobatsiyasi) M. Ulug'bek nomidagi O'zMU Fizika fakulteti, Yadro fizikasi kafedrasida amalga oshirildi va ushbu kafedra talabalarini sinovdan o'tmoqdalar. Talabalar uslubiy ko'rsatmalardan va kafedra o'qituvchilari tomonidan tayyorlangan materialdan foydalanadilar[9].

Taqdim etilgan konseptual yondashuvning istiqbolli va potentsiali shunda namoyon bo'ladi, “talaba - o'qituvchi” ilmiy - tadqiqot munosabati talabalarining keyingi ilmiy ishiga muvofiqiyatli bo'lishiga yordam beradi [5].

**Xulosa.** Ko'rib chiqilgan interfaol o'qitish usullari, avvalambor, amaliyotga yo'naltirilgan o'qitish konsepsiyasini amalga oshirishga, mutaxassislarni ta'lim dasturida belgilangan kasblarni shakllantirishga imkon beradi. O'qitishning interfaol shakli va usullarini ta'lim jarayoniga tatbiq etish, o'qitish motivatsiyasi ko'tariladi, shaxsga yo'naltirilgan o'qitish modeli amalga oshiriladi. Interfaol tarzda o'qitish, o'zaro fikr almashinuvi bilan bog'liq bilimni rivojlantiradi, jamoat ishlarini faollashtiradi va bu bo'lajak mutaxassisning kasbga oid qiziqishlarini shakllantirishda zaruriy tashkil etuvchi bo'lib hisoblanadi. Interfaol o'qitish usullarini qo'llanilishi interfaol format talabalarini ko'zda tutilgan fanlar bo'yicha tayyorlash davrida muddati uzaytirilgan bir qator tadqiqot loyihalarida talabalarining uzviy bog'langan va mustaqil o'quv faolligini birlashtirish imkonini beradi.

Ushbu maqola № AM-ПЗ-2019062031 “Yadro energetikasi”, “Yadro tibbiyoti va texnologiyalari”, “Radiatsion tibbiyoti va texnologiyalari” fanlari bo'yicha bakalavr va magistr uchun multimedial darsliklarini yaratish nomli innovatsion loyixa doirasida yozib tayyorlangan materiallarning pedagogik tahlili asosida yozilgan bo'lib, darsliklar mualliflariga minnatdorchilik bildiramiz.

#### ADABIYOTLAR

1. Вербицкий, А.А. Активное обучение в высшей школе: контекстный подход / А.А Вербицкий. – М.: Просвещение, 2001. – 538 с.
2. Газизова, Г.М. Использование методов интерактивного обучения как фактор успешного овладения студентами профессиональными компетенциями / Г.М. Газизова // Труды МЭЛИ. – 2008. – № 7. – С. 8.
3. Иоффе, А.Н. Активная методика – залог успеха / А.Н. Иоффе // Гражданское образование. Материал международного проекта. – СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена, 2000. – 382 с.
4. Асмолов В.Г. и др. Атомная энергетика: Оценка прошлого настоящего и будущего. М.:ИздАт,2004
5. Коровин Ю.А., Мурогов В.М. Современные проблемы ядерной энергетики. Учебное пособие, Обнинск, 2006, 216 стр.
6. Масалков, И.К. Стратегия кейс-стади: методология исследования преподавания: учебник для вузов / И.К. Масалков, М.В. Семина. – М.: Академический проект; Альма Матер, 2011. – 443
7. Румянцев Г.Я., Тошинский Г.И. Физика и динамика ядерных реакторов. Обнинск, ИАТЭ, 2006
8. Шодиев Н.Ш. Янги педагогик технологиялар (маърузаларматни). Самарқанд, 2010.
9. Ўзбекистон Республикаси «Таълим тўғрисида» қонун – Тошкент, 1997.



*Utkirjon HOLIKULOV,*  
PhD student of SamSU  
E-mail: [utkirxolikulov12@gmail.com](mailto:utkirxolikulov12@gmail.com)  
*Abduvakhid JUMABAEV,*  
DSc, professor of SamSU  
E-mail: [jumabaev2@rambler.ru](mailto:jumabaev2@rambler.ru)  
*Shavkat YORMATOV,*  
Researcher of SamSU  
E-mail: [shyormatov94@mail.ru](mailto:shyormatov94@mail.ru)

*O'zMU Fizika fakulteti dekani PhD G'.B. Eshonqulov taqrizi asosida*

### A THEORETICAL STUDY ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF NITROETHANE COMPLEXES

#### Abstract

In this research, the most stable dimer and trimer of nitroethane were determined using the Density Functional Theory (DFT) method. Geometrical parameters and vibrational frequencies corresponding to their optimized molecular structures were analyzed. The calculated and experimentally determined vibration frequencies were compared and found to be in good agreement. The vibrational frequencies were assigned based on the potential energy distribution (PED). Raman spectra of nitroethane complexes (dimer, trimer) were also simulated to evaluate the effect of intermolecular hydrogen bonding on vibrational frequencies.

**Key words:** nitroethane, hydrogen bond, Raman spectra, DFT method.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НИТРОЭТАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

#### Аннотация

В этом исследовании наиболее стабильные димер и тример нитроэтана были определены с использованием метода теории функционала плотности (DFT). Были проанализированы геометрические параметры и частоты колебаний, соответствующие их оптимизированным молекулярным структурам. Расчетные и экспериментально определенные частоты вибрации были сопоставлены и оказались в хорошем согласии. Частоты колебаний были присвоены на основе распределения потенциальной энергии (PED). Спектры комбинационного рассеяния нитроэтановых комплексов (димер, тример) также были смоделированы для оценки влияния межмолекулярных водородных связей на частоты колебаний.

**Ключевые слова:** нитроэтан, водородная связь, спектры КР, метод DFT.

### NITROETAN KOMPLEKSLARINING MOLEKULAR STRUKTURASINI NAZARIY O'RGANISH

#### Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda nitroetanning eng barqaror dimeri va trimeri Density Functional Theory (DFT) usuli yordamida aniqlandi. Ularning optimallashtirilgan molekulyar strukturalariga mos geometrik parametrlari va tebranish chastotalari tahlil qilindi. Hisoblangan va eksperimental aniqlangan tebranish chastotalari o'zaro solishtirildi va yaxshi muvofiqligi aniqlandi. Tebranish chastotalari potensial energiya taqsimoti (PED) asosida tayinlangan. Molekulalararo vodorod bog'lanishning tebranish chastotalariga ta'sirini baholash uchun nitroetan komplekslarining (dimer, trimer) Raman spektrlari ham simulyatsiya qilindi.

**Kalit so'zlar:** nitroetan, vodorod bog'lanish, Raman spektri, DFT usuli.

**Introduction.** Despite the fact that intermolecular forces are weak compared to chemical bonds in molecules, they play a key role in a wide range of important fields of physics, chemistry and biology [1].

Non-empirical methods are widely used in the analysis of noncovalent interactions in biological objects [2-5]. Modern quantum-chemical methods have long been used to interpret the vibrational spectra of nitro-compounds [4,6,7], and individual scaling factors are often used to compare calculated results with experimental results.

The application of the Density Functional Theory (DFT) approach to calculate vibration frequencies produces superior results than ab initio methods, as is known from the literatures [4, 6]. In this research work, the mechanism of the formation of molecular clusters of nitroethane in the gas phase, which belongs to the group of nitro compounds, has been studied. Nitroethane - is an organic liquid with a chemical formula  $C_2H_5NO_2$ , similar to nitromethane in many physical and chemical properties. In order to determine the molecular structure in nitromethane, nitroethane and nitrobenzene liquids, D. Roy and A. Kovalenko [8] used the reference interaction site model (RISM). The formation of various dimers in these liquids by weak hydrogen bonding and Van der Waals interactions was determined by DFT-D3 and RISM calculations. Also, the solubility parameters of these three substances in different substances were calculated and compared with the experimental results.

It has been established that molecular complexes in different concentration solutions of nitroethane in acetone are formed by dipole-dipole and dipole-induction intermolecular effects [9]. For this, the density of the binary mixture and the ultrasonic speed were measured at different temperature ranges.

In Ref. [7] measured the Raman and IR spectra of liquid and solid nitroethane as a function of pressure. Also, using experimental and DFT calculations, it was determined that nitroethane changes from an amorphous state to a crystal in the pressure range of 1.59-1.63 GPa.

Despite the fact that the interactions between nitroethane molecules and the vibration frequencies are estimated by non-empirical and semi-empirical methods [4,8], the mechanism of formation of molecular clusters in the gas and liquid phase of

nitroethane and the problem of determining the vibration frequencies cannot be considered fully resolved. Therefore, this study aims to determine the stabilization of nitroethane complexes by hydrogen bonding and van der Waals effects.

**Computational details.** All calculations were performed in the Gaussian 09 package [10] at the B3LYP/6-311++G (d, p) level in the DFT approximation. GaussView 6 graphical interface was used for visual representation of calculation results [11]. Potential energy distribution (PED) analysis was carried out to more accurately and quantitatively describe the contributions of the group of atoms in the molecule to the normal modes of vibration. PED analysis was performed using VEDA 4.0 software [12].

**Results and discussions.** Optimal geometries of the most stable dimer and trimer of nitroethane calculated at the B3LYP/6-311++G(d,p) level are presented in Fig. 1. Calculations showed that the most stable dimer of nitroethane is formed using two C-H...O weak hydrogen bonds. H-bond lengths are 2.44 Å. The most stable trimer of nitroethane is formed using three C-H...O H-bonds. The bond lengths are 2.33, 2.36 and 2.52 Å, respectively.

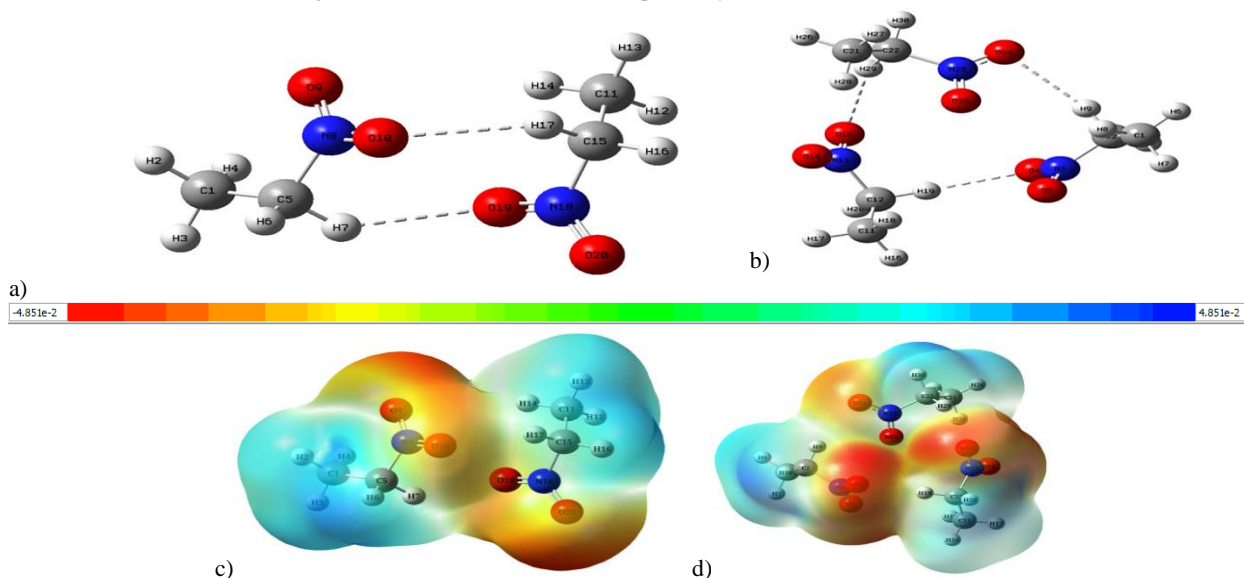


Figure 1. Optimal geometric structures and MEP surfaces of nitroethane complexes: dimer (a,c) and trimer (b,d). The intermolecular interaction energies required for the formation of dimer and trimer complexes are 4.51 and 10 kcal/mol, respectively. The bond lengths of N=O and C-H functional groups participating in hydrogen bonding of nitroethane dimer increase by  $\sim 0.004$  Å compared to the monomer. In nitroethane trimer, this change is equal to  $\sim 0.005$  Å (Table 1).

Table 1  
Geometric parameters of nitroethane monomer, dimer and trimer

Bonds	Bond length, Å	Bonds	Bond length, Å
O(10)-N(8)	1.2211	1.2256	1.2189
		1.2196	1.2268
			1.2228
O(9)-N(8)	1.2215	1.2183	1.2259
		1.2255	1.2192
			1.2247
N(8)-C(5)	1.5195	1.5193	1.5182
		1.5172	1.5185
			1.5153
H(7)-C(5)	1.0876	1.0919	1.0914
		1.0922	1.0912
			1.0877
H(6)-C(5)	1.0922	1.0897	1.0903
		1.0877	1.0917
			1.0925
C(5)-C(1)	1.5191	1.5145	1.5136
		1.5193	1.5135
			1.5195
H(4)-C(1)	1.0925	1.0897	1.0901
		1.0893	1.0898
			1.0890
H(3)-C(1)	1.0896	1.0930	1.0907
		1.0924	1.0909
			1.0924
H(2)-C(1)	1.0920	1.0913	1.0932
		1.0922	1.0929
			1.0925

Its electrostatic potential is characterized by the electron density distribution of the atoms in the molecule. Also, with the help of electrostatic potential surfaces, it is possible to obtain information about the size, shape, charge density and chemical

reactivity characteristics of molecules [13]. Figure 1c,d shows the electrostatic potential surface of nitroethane dimer and trimer. Depending on the level of electrostatic potential, the surfaces are represented in different colors. The electrostatic potential of the molecule is shown in order of increasing in the order of orange<yellow<green<blue. It can be seen from the MEP surface that the distribution of electron densities on the surface around the C=O functional group of the nitroethane molecule is the lowest and orange in color, and has the smallest electrostatic potential. Also, on the surface around the O-H group, the electron density distribution is highest and blue, which indicates that it has the greatest electrostatic potential.

For nitroethane, high-wavenumber region contains symmetric stretching (3046 cm<sup>-1</sup>) and anti-symmetric stretching of CH<sub>3</sub> (3110 and 3130 cm<sup>-1</sup>), symmetric stretching (3074 cm<sup>-1</sup>) and anti-symmetric of CH<sub>2</sub> (3154 cm<sup>-1</sup>) modes. As can be seen from Fig. 2, the symmetrical stretching intensity of the vibration modes CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> is stronger than their antisymmetrics.

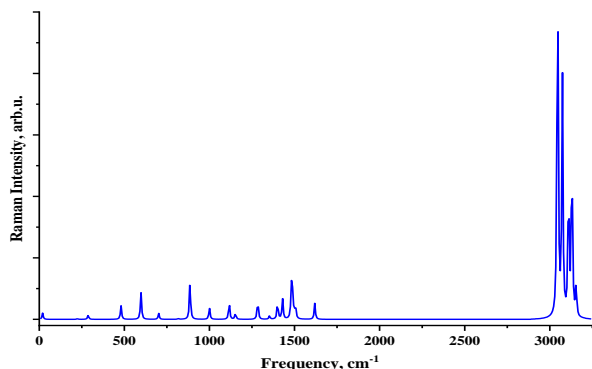


Figure 2. Theoretical Raman spectra of nitroethane

By comparing the calculated and experimentally determined vibration frequencies in the harmonic approximation, it was found that they are in good agreement with each other. The theoretical frequencies are slightly different from each other due to the fact that they are calculated in an isolated medium, without taking into account anharmonic effects, and the experimental frequencies are observed in the liquid phase. Additionally, using the potential energy distribution, the fraction of vibrational modes in the nitroethane molecule was estimated (Table 2). Calculated frequencies are given without any scaling factor.

Table 2

Raman calculated frequencies and assignment of the vibrational modes for nitroethane\*

Mode	Frequency, cm <sup>-1</sup>		Assignment PED (%)
	Calculated	Experimental [14, 15]	
1	19.56	-	$\tau$ H2C1C5N8 (19) + $\tau$ C1C5N8O9 (70)
2	223.91	221	$\tau$ H2C1C5N8 (95)
3	287.63	285	$\delta$ C1C5N8 (71)
4	480.29	497	$\delta$ C5N8O9 (72)
5	597.60	583	$\nu$ N8C5 (44) – $\delta$ ONO (23) – $\gamma$ O10C5O9N8 (20)
6	701.74	616	$\gamma$ O10C5O9N8 (47) – $\delta$ O9N8O10 (11) + $\tau$ C1C5N8O9 (10)
7	816.41	805	$\tau$ H2C1C5N8 (70)
8	885.59	876	$\nu$ O10N8 (14) + $\delta$ O9N8O10 (47) + $\nu$ N8C5 (22)
9	999.83	995	$\nu$ C1C5 (51) – $\nu$ N8C5 (12) – $\tau$ H2C1C5N8 (15)
10	1115.84	1102	$\delta$ H2C1H3 (11) + $\tau$ H2C1C5N8 (37) + $\nu$ C1C5 (28)
11	1152.81	1136	$\delta$ H6C5C1 (13) – $\tau$ H2C5C1N8 (50)
12	1283.84	1264	$\delta$ H6C5C1 (66)
13	1353.07	1328	$\tau$ H6C5N8O9 (70)
14	1400.21	1367	$\delta$ H2C1H4 (13) + $\delta$ H3C1H4 (21) + $\nu$ O10N8 (42)
15	1429.42	1396	$\delta$ H2C1H3 (11) + $\delta$ H2C1H4 (11) + $\delta$ H3C1H4 (20) – $\nu$ O10N8 (37)
16	1481.48	1448	$\delta$ H6C5H7 (80)
17	1489.71	1448	$\delta$ H3C1H4 (28) + $\tau$ H2C1C5N8 (11) + $\tau$ H4C5C1N8 (13) – $\delta$ H2C1H4 (46)
18	1505.33	1471	$\delta$ H2C1H3 (57) – $\delta$ H3C1H4 (10) + $\tau$ H2C1C5N8 (19)
19	1618.97	1576	$\nu$ O9N8 (91)
20	3046.03	2972	$\nu$ C1H3 (17) + $\nu$ C1H2 (83)
21	3073.92	-	$\nu$ C5H7 (13) + $\nu$ C5H6 (82)
22	3110.24	-	$\nu$ C1H2 (95)
23	3130.00	2999	$\nu$ C5H7 (72) + $\nu$ C1H3 (71) – $\nu$ C1H2 (14)
24	3154.48	3024	$\nu$ C5H7 (72) + $\nu$ C1H3 (12) – $\nu$ C5H6 (13)

\* $\tau$  – torsion,  $\nu$  – stretching,  $\delta$  – bending,  $\gamma$  – out-of-plane vibration

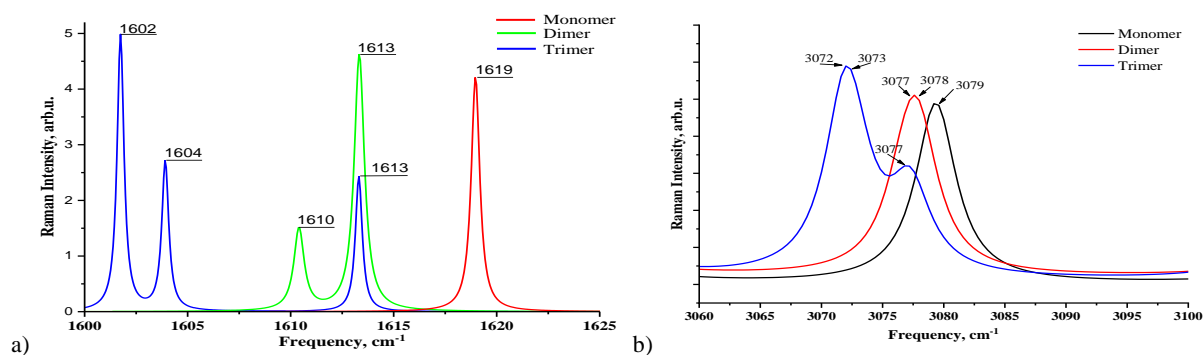


Figure 3. Theoretical Raman spectra of N=O (a) and C-H (b) stretching vibration of nitroethane

Figure 3 shows the characteristic peaks of the Raman spectra calculated for the monomer, dimer and trimer of nitroethane, corresponding to the stretching vibrations of NO and C-H functional groups. It can be seen from the Fig. 3 that due to the intermolecular hydrogen bonding in the formation of the complex, the spectral band corresponding to the N=O stretching vibration in the formation of the dimer shifted to a lower frequency by 6 and 9  $\text{cm}^{-1}$  compared to the monomer. For trimer formation, this shift is equal to 6, 15 and 17  $\text{cm}^{-1}$ . The Raman spectrum of C-H stretching vibrations of the  $\text{CH}_2$  group shifts to a lower frequency by 1-2  $\text{cm}^{-1}$  in dimer formation, and by 2-7  $\text{cm}^{-1}$  in trimer formation.

**Conclusion.** In this study, the optimal geometric parameters and vibrational frequencies of the most stable dimers and trimers of nitroethane were calculated at the B3LYP/6-311++G(d,p) level in the Gaussian 09W package. Nitroethane molecules form dimer and trimer complexes through weak hydrogen bonds. Changes in bond lengths and vibrational frequencies caused by intermolecular forces during the formation of complexes were analyzed.

#### REFERENCES

- Kaplan I.G. *Intermolecular Interactions: Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*, Wiley, Chichester, 2006 <https://doi.org/10.1002/047086334X>
- Hayaki S., Sato H., Sakaki Sh. A theoretical study of the liquid structure of nitromethane with RISM method. *J. Mol. Liq.*, 147, 9-12 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.07.017>
- Li J., Zhao F., Jing F.. An Ab Initio Study of Intermolecular Interactions of Nitromethane Dimer and Nitromethane Trimer. *Comput J. Chem.*, 24, 3, 345-352 (2003) <https://doi.org/10.1002/jcc.10179>
- A. Jumabaev H., Hushvaktov I., Doroshenko A., Absanov, G. Sharifov. Role of intermolecular interactions in formation of molecular clusters in liquid nitromethane and its solutions. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2068479>
- Li W., Spada L., Tasinato N., Rampino S., Evangelisti L.A., Gualandi P., Cozzi G., Melandri S., Barone V., Puzzarini C., Theory Meets Experiment for Noncovalent Complexes: The Puzzling Case of Pnicogen Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 13853–13857 (2018) <https://doi.org/10.1002/anie.201807751>
- Храповский Г.М., Егоров Д.Л., Кирпичников А.П., Чачков Д.В., Шамов А.Г. Молекулярная структура и колебательные спектры нитросоединений. 3. Нитроэтан, Вестник Казанского технологического университета, 23 (2014) <https://cyberleninka.ru/article/n/molekulyarnaya-struktura-i-kolebatelnye-spektry-nitrosoedineniy-3-nitroetan>
- A. Yoshinaka, S. Desgreniers, A. Hu, Nitroethane at high density: an experimental and computational vibrational study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23, 9325-9336 (2021) <https://doi.org/10.1039/D0CP06557A>
- Roy D., Kovalenko A. A 3D-RISM-KH study of liquid nitromethane, nitroethane, and nitrobenzene as solvents. *J. Mol. Liq.*, 332, 115857 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115857>
- Roy R., Mondal S., Ghosh S., et al. Acoustic Data on Molecular Interactions in Mixtures of Nitromethane and Nitroethane in Acetone at 303–318 K. *Russ. J. Phys. Chem.* 92, 2606–2611 (2018) <https://doi.org/10.1134/S0036024418130253>
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., et al., Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Keith T. A., Millam J. M., GaussView, Version 6.1, Roy Dennington, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- Jamroz M.H., *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw, 2004-2010.
- Amalanathan M., Joe I.H., Rastogi V.K., Molecular structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of L-Valine Hydrobromide: DFT study, *J. Mol. Struct.*, 985, 48–56 (2011) <http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.molstruc.2010.10.012>
- Smith D. C., Pan C.-Y., Nielsen J. R., Vibrational Spectra of the Four Lowest Nitroparaffins. *J. Chem. Phys.*, 18, 706-712 (1950) <https://doi.org/10.1063/1.1747732>
- Groner P., Meyer R., Günthard Hs. H., Matrix and gas infrared spectra of nitroethane isotopic species, *Chem. Phys.*, 11, 63-85 (1975) [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(75\)80039-5](https://doi.org/10.1016/0301-0104(75)80039-5)



**Bekzod KHUDAYKULOV**,  
PhD student of SamSU  
E-mail: [bekzodxudaykulov30@gmail.com](mailto:bekzodxudaykulov30@gmail.com)

**Ahmad ABSANOV**,  
PhD, teacher of SamSU,  
E-mail: [ahmad@samdu.uz](mailto:ahmad@samdu.uz)

**Zayniddin MAMATOV**,  
PhD, teacher of SamSU,  
E-mail: [z-mamatov@samdu.uz](mailto:z-mamatov@samdu.uz)

**Abdujalol SHODIYEV**,  
PhD, teacher of SamSU,  
E-mail: [a-shodiyev@samdu.uz](mailto:a-shodiyev@samdu.uz)

**Biloliddin ILTIZAROV**,  
Bachelor student of SamSU  
E-mail: [biloliddiniltizarov@gmail.com](mailto:biloliddiniltizarov@gmail.com)

*O'zMU Fizika fakulteti dekani PhD G'. B. Eshonqulov taqrizi asosida.*

#### VIBRATION FEATURES AND HOMO-LUMO ANALYSIS OF DIMETHYLSULFOXIDE: RAMAN SPECTRA AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Abstract

In this work, the Raman scattering spectra of Dimethylsulfoxide (DMSO), which is a strong solvent, were compared with the results calculated by different methods. The geometric parameters of DMSO monomer, dimer and trimer were studied. PED (potential energy distributions) was analyzed using VEDA 4.0 (vibrational energy distribution analysis). The energies of each electron orbital were studied with the Highest occupied molecular orbital (HOMO) and the Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO).

**Keywords:** DMSO, HOMO-LUMO, solvent, Raman spectroscopy, hydrogen bonding, PED analysis.

#### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И НОМО-LUMO АНАЛИЗ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА: СПЕКТРЫ КР И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Аннотация

В этой работе спектры комбинационного рассеяния диметилсульфоксида (ДМСО), являющегося сильным растворителем, сравнивались с результатами, рассчитанными разными методами. Были изучены геометрические параметры мономера, димера и тримера ДМСО. PED (распределение потенциальной энергии) проанализировано с использованием VEDA 4.0 (анализ распределения колебательной энергии). Энергию каждой электронной орбитали рассматривали с высшей занятой молекулярной орбитой (НОМО) и низшей незанятой молекулярной орбитой (LUMO).

**Ключевые слова:** ДМСО, НОМО-LUMO, растворитель, Рамановская спектроскопия, водородная связь, PED-анализ.

#### DIMITILSULFOKSIDNING TEBRANISH XUSUSIYATLARI VA HOMO-LUMO ANALIZ: RAMAN SPEKTRLARI VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLAR

Аннотация

Bu ishda kuchli erituvchi hisoblangan Dimetilsulfoksid (DMSO) ning Raman sochilish spektrlari turli metodlarda hisoblangan natijalar bilan solishtirilgan. DMSO monomer, dimer va trimerlarining geometrik parametrlari o'rnatilgan va xususiy tebranish chastotalari VEDA 4.0 (vibrational energy distribution analysis, tebranish energiya taqsimoti tahlili) dasturi yordamida PED (potential energy distributions, potensial energiya taqsimoti) analizi qilindi. Yuqori to'ldirilgan molekulyar orbitali "Highest occupied molecular orbital" (HOMO) va pastki to'ldirilmagan molekulyar orbitali "Lowest unoccupied molecular orbital" (LUMO) bilan birga bir necha elektron orbital energiyalari o'rganildi.

**Kalit so'zlar:** DMSO, HOMO-LUMO, erituvchi, Raman spektroskopiyasi, vodorod bog'lanish, PED analiz.

**Introduction.** The study of the interaction of a solvent with a substance by hydrogen bonding using spectroscopic methods has long been known. Molecular spectroscopic measurements are one of the important methods in studying the interaction of a substance with its internal and external environment. These methods are; magnetic resonance, fluorescence, ultraviolet absorption, infrared absorption, and Raman scattering spectroscopy methods. Especially in recent years, the Raman spectroscopy method has been widely used in the study of molecular structure, intermolecular and intermolecular H-bonds [1-10]. Understanding the structure of a liquid and the intermolecular interactions in the liquid phase is important for a detailed study of the microscopic aspects of solution formation processes[11].

DMSO ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO) is a molecule with a plane of symmetry C<sub>s</sub> containing S and O atoms that has been used for many years because it is a good inorganic solvent. The two methyl groups of this molecule have equal potential, and the hydrogen atoms in these groups are arranged differently relative to the oxygen and sulfur atoms. It is a strong associate due to the H-bond formed by the hydrogen atoms in the methyl group. Due to its ability to penetrate quickly through human skin, it is important to study the structure of the DMSO molecule in medicine due to its use as an anti-arthritis and bursitis drug [12]. The DMSO group S=O has two potential centers. Accordingly, the protonodonor property occurs in oxygen or sulfur, which have valence electron

pairs [13]. The spectral range corresponding to the S=O stretching vibration of the DMSO molecule is between  $1000\text{ cm}^{-1}$  and  $1100\text{ cm}^{-1}$ , and this has been widely studied because of the strong change in spectrum during hydrogen bond formation [14]. Because DMSO and water have similar properties, they are almost always used as a solution in experiments and water-related processes [15]. In biology and medicine, DMSO is also widely used due to its high freezing point in aqueous media [16]. Many properties of DMSO change due to the interaction of hydrogen bonds in the solution of DMSO with water. For example, in 1 mole DMSO and 3 mole water system, the freezing point is  $-70^{\circ}\text{C}$  [17]. Many properties of DMSO change due to the interaction of hydrogen bonds in the solution of DMSO with water. For example, in a 1 mole DMSO and 3 mole water system, the freezing point is  $-70^{\circ}\text{C}$  [17]. Using quantum chemical calculations, hydration of the DMSO in an aqueous medium and a shift in the C-H spectral band toward a higher frequency were observed as a result of the elongation of the S=O band [18].

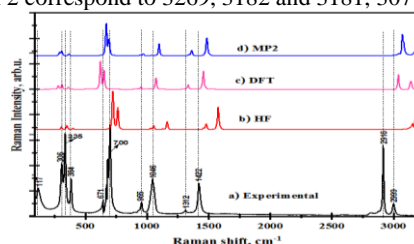
In determining the optical and electrochemical properties of organic compounds, it is important to study the Highest occupied molecular orbital (HOMO) and the Lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) [19]. Since HOMO is the outermost orbital, it acts as an electron donor in it. In contrast, LUMO has the innermost electron acceptor orbit [20].

Based on the above, in this study, the geometric parameters of DMSO monomers, dimers and trimers, specific vibration frequencies were calculated and compared with the experiment, and the energies of HOMO, LUMO electronic orbitals were calculated.

**Experimental and calculation methods.** The experiments were taken on a 1200 line/mm diffraction grating InViaRaman spectrometer, using a Spectrum Stabilized Laser Module with a wavelength of 785 nm and a power of 100 mW as the excitation source. The Renishaw CCD was recorded using a camera detector. The calculations were performed in the Gaussian 09 program, based on the DFT method and a set of BL3YP/6-311+G(2d,p) bases. Since the d orbitals on the sulfur atom are involved in the S=O ( $d \leftarrow p$ ) $_{\pi}$  double bond, it is necessary to select the appropriate set of bases to adequately describe the electronic structure of the molecule in these orbitals. To calculate the structure and vibration frequencies of the DMSO molecule, we used a set of bases 6-311+G(2d,p) (in Gaussian 09, HF, DFT, MP2 methods), argumnted by the functions f on the sulfur atom and the diffuse s and p functions on the sulfur and oxygen atoms [ 21]. PED analysis was performed using VEDA 4.0 software.

## Results and discussion

**a. Vibration frequency analysis.** Figure 1 shows the DMSO's Raman scattering spectra. Since DMSO is a nonlinear molecule, it has 24 fundamental vibration frequencies according to formula  $3 \cdot N - 6$ . Table 1 shows the fundamental specific vibration frequencies (in fractions) taken experimentally and calculated in three methods (HF, DFT and MP2). Figure 1a shows the Raman scattering spectra of the liquid DMSO obtained experimentally, these spectral bands are complex and have multiple vibration maxima. In the experiment, the C-H symmetric stretching vibrations correspond to the bands  $2999\text{ cm}^{-1}$  and  $2916\text{ cm}^{-1}$ . In the theoretically calculated results, the bands  $3130$  and  $3038\text{ cm}^{-1}$  in the DFT method correspond to these bands with an error of 4%. The results calculated in HF and MP2 correspond to  $3269, 3182$  and  $3181, 3071\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 1.** The Raman scattering spectra of DMSO are: a) experimental b) HF, c) DFT and d) MP2.

In the experiment, bands  $1422\text{ cm}^{-1}$  and  $1312\text{ cm}^{-1}$  correspond to the C-H symmetric bending vibration. In theoretical calculations, the results obtained by the HF and MP2 methods ( $1480$  and  $1362\text{ cm}^{-1}$ ) showed that the bands coincided with an error of 4%. The value obtained by the DFT method is  $1333\text{ cm}^{-1}$  and differs by 7%. These bands obtained in HF and MP2 correspond to  $3269, 3182,$  and  $3181, 3071\text{ cm}^{-1}$ , respectively. For  $1312\text{ cm}^{-1}$  symmetrical bending vibrations, the DFT and MP2 calculation results are experimentally consistent with  $1312$  and  $1340\text{ cm}^{-1}$ . In HF, this band is  $1458\text{ cm}^{-1}$  and the difference is 10%. The  $1046\text{ cm}^{-1}$  band consists of a combination of S=O stretching, CH symmetric bending and CSC torsion vibrations. The value of this band calculated by the HF method corresponds exactly to the  $1054\text{ cm}^{-1}$  experiment with a 1% difference. In the DFT and MP2 methods, however, this band is 10 and 8% different from the experimental value, corresponding to  $951$  and  $970\text{ cm}^{-1}$ , respectively. The combination of CH asymmetric bending and CSC torsional vibrations correspond to a  $955\text{ cm}^{-1}$  band.

**Table 1.** Raman Vibrational Frequencies and Assignments of Normal Modes of DMSO

Modes	Observed Frequency/ $\text{cm}^{-1}$	Calculated Frequency/ $\text{cm}^{-1}$						Assignment (PED)
		HF	Exp/ Calc.	DFT	Exp/ Calc.	MP2	Exp/ Calc.	
1		3281		3143		3192		CH <sub>3</sub> asym str (98)
2		3279		3142		3191		CH <sub>3</sub> sym str (22), CH <sub>3</sub> asym str (75)
3		3275		3135		3185		CH <sub>3</sub> asym str (98)
4	2999	3269	0.92	3130	0.96	3181	0.94	CH <sub>3</sub> sym str (98)
5	2916	3182	0.92	3038	0.96	3071	0.95	CH <sub>3</sub> sym str (99)
6		3178		3035		3070		CH <sub>3</sub> sym str (99)
7		1596		1476		1506		CH <sub>3</sub> asym bend (72), CSC asym tor (23)
8		1578		1457		1487		CH <sub>3</sub> asym bend (71), CSC asym tor (20)
9		1576		1455		1484		CH <sub>3</sub> sym bend (71), CSC tor (20)
10		1563		1441		1469		CH <sub>3</sub> asym bend (77), CSC asym tor (20)
11	1422	1480	0.96	1333	1.07	1362	1.04	CH <sub>3</sub> sym bend (94)
12	1312	1458	0.90	1312	1.00	1340	0.98	CH <sub>3</sub> sym bend (98)
13		1163		1072		1097		S=O str (83), CSC asym tor (10)
14		1127		1022		1041		CH <sub>3</sub> asym bend (22), CSC asym tor (60)
15	1046	1054	0.99	951	1.10	970	1.08	S=O str (14), CH <sub>3</sub> sym bend (19), CSC tor (55)

16		1029		925		942		CH <sub>2</sub> sym bend (18), CSC tor (56)
17	955	979	0.98	891	1.07	907	1.05	CH <sub>2</sub> asym bend (22), CSC tor (68)
18	700	762	0.92	652	1.07	692	1.01	S-C str (90)
19	671	723	0.93	623	1.08	669	1.00	S-C str (95)
20	384	400	0.96	363	1.06	368	1.04	CSC asym bend (11), CCS out bend (75)
21	335	350	0.96	310	1.08	308	1.09	OSC bend (89)
22	306	306	1.00	280	1.09	290	1.06	CSC bend (80), CCS out bend (11)
23		254		223		247		CSC asym tor (98)
24	117	210	0.56	180	0.65	196	0.60	CSC tor (94)

Abbreviations: str, stretching; bend, bending; tor, torsion; sym, symmetric; asym, asymmetric; out, out of plane

For the theoretically calculated values (HF, DFT, and MP2), 979, 891, and 907  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, were consistent with the experimental result (difference of 2, 7, and 5%). The remaining 6 frequencies correspond to vibrations involving sulfur, carbon, and oxygen atoms, with a difference of  $\pm 10$  according to the experimental results. However, the CSC obtained in the experiment was quite different from the calculated frequencies of the 117  $\text{cm}^{-1}$  band corresponding to the torsional vibration. Hence, when comparing the frequencies of the Raman scattering spectra obtained experimentally for DMSO, the capabilities of the HF, DFT, and MP2 computational methods were the same, corresponding to a difference of  $\pm 10$ .

**b. Optimization geometry and parameters of DMSO.** Figure 4.2 shows the optimal geometry of the DMSO for the monomer, dimer, and trimer states calculated in the DFT. Figure 2 a) shows a monomer of DMSO with a dipole moment of 4.15 D and C<sub>s</sub> symmetry. Figure 2b shows the dimer of the DMSO, and during the formation of the dimer, four hydrogen bonds are bonded and a closed structure is formed. Two of these bonds are formed by the O16 and N13 and N19 atoms of the DMSO. The next two H-bonds are formed by the O6 and N3 and N9 atoms of the DMSO. All the bond lengths are the same 2.4 Å and the complex formation energy is 5.98 kcal/mol. The dipole moment of the dimer decreases sharply relative to the monomer and is equal to 0.0008 D. This is due to the orientation of the molecule, i.e. the dimer molecule is located almost symmetrically and has S<sub>2h</sub> symmetry. The trimer, on the other hand, has C<sub>s</sub> symmetry and the trimer formation energy is 8.91 kcal/mol (Figure 2c). The trimer has six H-bonds.

Table 2. Geometrical parameters of DMSO

Atoms	Methods			Atoms	Methods		
	HF	DFT	MP2		HF	DFT	MP2
Bond length (Å)				Valence angle			
C1-H2	1.083	1.091	1.091	H2-C1-H3	111.3	111.5	111.5
C1-H3	1.082	1.090	1.091	H3-C1-H4	109.8	110.2	110.0
C1-H4	1.081	1.089	1.089	H2-C1-H4	109.8	110.1	110.1
C1-S5	1.800	1.831	1.812	H2-C1-S5	109.7	109.5	109.8
S5=O6	1.471	1.501	1.503	H3-C1-S5	109.3	109.0	108.4
S5-C7	1.796	1.831	1.812	H4-C1-S5	106.8	106.5	106.9
C7-H8	1.082	1.090	1.091	C1-S5-O6	106.4	106.7	106.4
C7-H9	1.083	1.091	1.091	C1-S5-C7	98.2	96.5	95.7
C7-H10	1.081	1.089	1.089	O6-S5-C7	106.4	106.7	40.8
Dihedral angles				S5-C7-H8	109.3	109.0	108.4
H4-C1-S5-O6	67.3	67.6	68.3	S5-C7-H9	109.7	109.5	109.7
H2-C1-S5-O6	-173.6	-173.4	-172.4	S5-C7-H10	106.9	106.5	107.0
H3-C1-S5-O6	-51.4	-51.2	-50.4	H8-C7-H9	111.3	111.4	111.5
C1-S5-O6-C7	104.0	102.4	101.3	H9-C7-H10	109.8	110.1	110.1
O6-S5-C7-H8	51.4	51.2	50.4	H8-C7-H10	109.8	110.2	35.0
O6-S5-C7-H9	173.6	173.5	172.4				
O6-S5-C7-H10	-67.4	-67.6	-68.3				

In this case, another DMSO molecule is attached to the closed chain by two H-bonds. The H23 and H29 atoms and the O16 atom are H-bonded and the bond length is 2.37 Å. The length of the H-bond increased with the bonding point of the third molecule ( $\text{O26}\cdots\text{H13}=2.58\text{Å}$   $\text{O26}\cdots\text{H19}=2.58\text{Å}$ ).

The O26 atom forms two more H-bonds with the H2 and H8 atoms, the bond length being 2.50 Å. This means that DMSO molecules form weak non-classical hydrogen bonds in the form of C-H $\cdots$ O, mainly through oxygen atoms, in the formation of aggregates. The dimer aggregates of DMSO are in a closed form, and in the trimer one oxygen atom forms up to 5 bonds (one chemical and four hydrogen).

Figure 3 shows the Mulliken charge distribution calculated for the DMSO monomer in three different HF, DFT, and MP2 methods. The C1, O6, and C7 atoms of the molecule are negatively charged, with values averaging -0.50, -0.60, and -0.50, respectively, and the remaining atoms are positively charged. The largest charge is sulfur at S5 and its value is 0.808 for the HF method. This value is 0.596 and 0.683, respectively, for the DFT and MP2 methods.

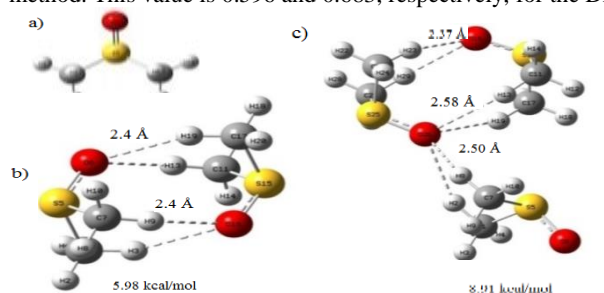


Figure 2. Optimization geometry of DMSO. a) monomer, b) dimer and c) trimer

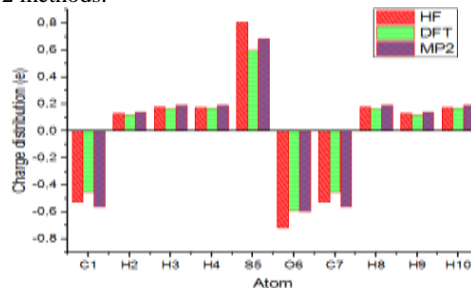


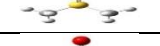

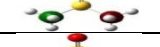





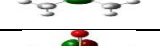












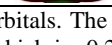


Figure 3. Mulliken Charge distribution chart of DMSO

The charges of the H2 and H9 atoms are the same and average 0.129, while the charges of the remaining hydrogen atoms (H3, H4 and H8) are also the same average 0.170. It can also be seen from Figure 3 that the charge values calculated by the MP2 method are large for all atoms. In the second place, the amount of charge obtained by the HF method is large, and the smallest value is for the DFT method.

**c. HOMO and LUMO analysis.** Using theoretical calculations, it is also possible to obtain information about the orbitals of the molecule and the transitions between them. The highest occupied molecular orbital HOMO and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) also called frontier molecular orbitals (FMO). FMO plays an important role in optical, electrical and quantum chemistry[22]. HOMO also characterizes this electron transfer and LUMO electron receiving ability as well as charge transfer [23-24].

**Table 3.** HOMO, LUMO and other orbital energies as well as orbital forms of DMSO.

State	Name of orbital	Energy (ev)	Shape of orbital	State	Name of orbital	Energy (ev)	Shape of orbital
1	HOMO-20	-88.952		13	HOMO-8	-0.476	
2	HOMO-19	-19.086		14	HOMO-7	-0.466	
3	HOMO-18	-10.204		15	HOMO-6	-0.464	
4	HOMO-17	-10.203		16	HOMO-5	-0.434	
5	HOMO-16	-8.026		17	HOMO-4	-0.411	
6	HOMO-15	-5.989		18	HOMO-3	-0.400	
7	HOMO-14	-5.989		19	HOMO-2	-0.364	
8	HOMO-13	-5.982		20	HOMO-1	-0.279	
9	HOMO-12	-1.016		21	HOMO	-0.240	
10	HOMO-11	-0.797		22	LUMO	-0.003	
11	HOMO-10	-0.729		23	LUMO+1	0.014	
12	HOMO-9	-0.611		24	LUMO+2	0.020	

The total number of electrons in the DMSO is 42, with electrons with opposite spins placed in 21 orbitals. The last 21 orbital is HOMO with an energy of -0.240 eV, and the difference between the LUMO energy is -0.003 eV, which is -0.237 eV, which is the energy required for the electron to transit from the high-occupied orbital to the next unoccupied orbital. As can be seen from the table, the lowest orbital of the DMSO corresponds to HOMO-20, the corresponding energy is -88,952 eV and differs from the HOMO energy by 88,712 eV.

**Conclusion.** When comparing the frequencies of the Raman scattering spectra obtained experimentally for DMSO, the capabilities of the HF, DFT, and MP2 calculation methods were the same, corresponding to a difference of  $\pm 10$ .

- DMSO dimer molecules form closed structural dimers. Dimer formation occurs mainly through weak non-classical hydrogen bonds in the form of  $\text{CH}\cdots\text{O}$ . The energy of dimer formation is 5.98 kcal/mol, the dipole moment decreases sharply relative to the monomer, and one oxygen atom in the trimer forms up to 5 bonds (1 chemical and 4 hydrogen).

- When calculating charges, the charge values calculated by the MP2 method are large for all atoms.

- The total number of electrons in the DMSO is 42, which means that electrons with opposite spins are placed in 21 orbitals. The difference between HOMO energy is -0.240 eV and LUMO energy is -0.003 eV and is -0.237 eV.

#### REFERERNCCE

1. Ma L, Li H., C.Wang, Y.Xu, Sh.Han, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, No. 17, 2005, <https://doi.org/10.1021/ie050078u>
2. Hushvaktov H., A.Jumabaev, I.Doroshenko, A.Absanov, **Vibrational Spectroscopy Volume 117**, November 2021, 103315, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2021.103315>
3. Hushvaktov H., Jumabaev A., Murodov G., Absanov A., Sharifov G.. Ukr. J. Phys. 2020. Vol. 65, No. 4. <https://doi.org/10.15407/ujpe65.4.298>
4. Pogorelov V., Bulavin L., I.Doroshenko, O.Fesjun, O.Veretennikov., J.Mol.Struct. 708, 61 2004, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.03.003>
5. Tukhvatullin F.H., U.N. Tashkenbaev, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, B. Hudoyberdiev. Ukr. J. Phys. 59, 219, 2014, <https://doi.org/10.15407/ujpe65.4.298>
6. Tukhvatullin F.H., Ye.Pogorelov V., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A., Usarov A.. Mol J. Liq. 160, 88, 2011, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2011.02.015>
7. Khudaykulov B., A.Absanov, U.Holikulov, B.Iltazarov, Scientific journal SamsU, physics, 2021, 5, 185-191.
8. Khudaykulov B., H.Hushvaktov, A.Jumabaev, A.Absanov, M.Kurdashov, ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal, Vol. 11, Issue 12, December, <https://doi.org/10.5958/2249-7137.2021.02604.5>
9. Khudaykulov B., U.Holikulov, J.Sulaymonov, R.Sayfinov, B.Iltazarov, International Journal of Progressive Sciences and Technologies (IJPSAT), Vol. 31 No. 1 February 2022, pp. 197-201.
10. Fawcett W.R., Kloss A.A., J. Phys. Chem. 1996, 100, 2019-2024, <http://dx.doi.org/10.1021/jp951752w>



УДК:535.92

**Latofat SHUHRATOVA,**

*O'zRFA A.U.Arifov nomidagi Ion-Plazma va Lazer Texnologiyalari instituti kondensirlangan muhitlar optikasi laboratoriyasi  
stajyor tadqiqotchisi*

*E-mail: shuhratovalatofat2@gmail.com*

*Toshkent davlat texnika universiteti dotsenti, f.m.f.n O'X. Qurbonova taqrizi asosida*

### SPECTRAL FILTRATION OF A LIGHT CONTINUUM IN A TWIN-CORE FIBER

Abstract

This article proposes and experimentally implements a fiber coupler based on twin-core fiber formed by the convergence of two light guiding cores by fusion and splicing of a small (several cm) region of the fiber. The possibility of spectral filtering of the light continuum in a such fiber coupler with the generation of narrow bands of radiation or the formation of spectrum-modulated radiation with a width of up to 1 nm is shown.

**Key words:** Broadband Light, Directional Coupler, Fiber Tapering, Twin-Core Fiber, Ultrashort Pulses.

### СПЕКТРАЛЬНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ СВЕТОВОГО КОНТИНУУМА В ДВУХЖИЛЬНОМ ВОЛОКНЕ

Аннотация

В данной статье предложен и экспериментально реализован волоконный ответвитель из двухжильного волокна, формируемый путем сближения двух световедущих жил при сплавлении и растяжке небольшого (несколько см) участка такого волокна. Показана возможность спектральной фильтрации светового континуума в таком волоконном ответвителе с образованием узких полос излучения или формированием модулированного по спектру излучения шириной вплоть до 1 нм.

**Ключевые слова:** Широкополосный свет, направленный ответвитель, сужение волокна, двухжильное волокно, ультракороткие импульсы.

### IKKI O'ZAKLI NURTOLADAGI YORUG'LIK KONTINUUMINI SPEKTRAL FILTRLASH

Аннотация

Ushbu maqolada, ikki o'zakli nurtolalarning kichik (bir necha sm) qismini eritish va ularni bir-biriga yaqinlashtirish yo'li bilan hosil qilingan tarmoqlagich taklif etiladi va eksperimental tarzda amalga oshiriladi. Nurlanishning tor chiziqlarini hosil qilish yoki 1 nm gacha bo'lgan kenglikda modulyatsiyalangan yorug'lik spektrini shakllantirish uchun bunday nurtolali tarmoqlagichda yorug'lik kontinumini spektral filtratsiyasi imkoniyati ko'rsatiladi.

**Kalit so'zlar:** Keng polosali yorug'lik, yo'nalishli tarmoqlagich, ikki o'zakli nurtolalar, ultra qisqa impulslar.

**Kirish.** Optik toladagi to'liq nurlarini samarali spektral filtrlash, almashtirish va multiplekslash imkoniyatlari uning tarmoqlagichini to'liq xususiyatlarini nazorat qilish darajasiga bog'liq. Keng qo'llaniladigan qobiqni polirovka qilish usuli bilan qurilmani ishlab chiqarish jarayonida ikkita parallel nurtolalarni o'zaklarini yaqinlashtirganda yoki birlashtirishda muammolar paydo bo'ladi. Ushbu qurilmaning parametrlarini onlayn nazorat qilishning iloji yo'qligi sababli belgilangan qiymatlarga erishish uchun tegishli tuzatishlar kiritiladi. [1]. Bu tuzatish, birinchi navbatda, o'zaklar orasidagi masofani birlashtiruvchi to'liq aloqa parametrlariga bog'liq. Ushbu parametrlar polirovka joylashuviga va olinadigan qobiq qatlaminin qalinligi bilan qat'iy belgilanadi [2].

Eritish usuli bilan ishlab chiqarilgan nurtolali interferometrlar bunday kamchiliklardan holi bo'lib, ularning to'liq aloqa xususiyatlarini to'g'ridan-to'g'ri tarmoqlagichni ishlab chiqarish (tarmoqlash) jarayonida o'lchamlarini yoki geometriyasini biroz o'zgartirish orqali tuzatish mumkin. Masalan, nurtolalarning birlashtirilgan qismini ozgina bo'yلامasiga cho'zish.

Nurtolali interferometrni yasashda ko'p tarmoqli nurtolalardan foydalanganda interferometr yelkalarini bir xil nurtolaning turli xil yorug'lik yo'naltiruvchi o'zaklaridan iborat bo'lsa, bu yuqori barqarorlik va sozlash aniqligiga erishish uchun katta imkoniyatdir, chunki bunday tuzilishdagi interferometr yelkalarining uzunligi avtomatik ravishda bir xil bo'ladi. Nurtolani ishlab chiqarish jarayonida yorug'lik yo'naltiruvchi o'zaklar orasidagi masofa tanlanadi. Bizning tadqiqotlarimiz shuni ko'rsatdiki, ikki o'zakli nurtolada uning kichik qismini eritish va cho'zish usuli yordamida yo'nalishli tarmoqlagich hosil qilish mumkin, bunda uning har bir yorug'lik yo'naltiruvchi o'zagida yorug'lik intensivligini samarali boshqarish mumkin. Bunday nurtolalarning boshqa qismlarida, agar o'zaklar orasidagi masofa yetarlicha katta bo'lsa, yorug'lik ularda ikkita mustaqil to'liq sifatida, shu jumladan nohiziqli modada tarqaladi. Yana bir ahamiyatli jihati shundaki, xususiy kiruvchi lazer nurlanishini ma'lum spektral va kinetik xususiyatlarga ega yorug'lik kontinumiga aylantirish imkoni mavjud. Keling, ixtiyoriy ikki o'zakli nurtoladagi yorug'lik to'liqlarini orasidagi aloqa xususiyatlarini ko'rib chiqaylik.

#### Ikki o'zakli nurtoladagi yorug'lik to'liqlarini orasidagi tunnel to'liq aloqasi

Ikki o'zakli nurtola bo'ylab tarqalayotgan yorug'likni yo'naltiruvchi o'zaklar orasidagi to'liq aloqa ular orasidagi yorug'lik energiyasining o'zaro almashinuviga olib keladi. Ikki o'zakli nurtolalarda bunday o'zaro ta'sirni umumiy strukturaning nosimmetrik va assimetrik supermodlari orasidagi "bieni" deb hisoblash mumkin, [1]. Ushbu qurilmada to'liq aloqaning ulanishini bog'langan modalar nazariyasi yordamida tushuntirish mumkin. Bu nazariyada nurtolaning ikkita o'zagi turli xil tarqalish konstantalari bilan simmetrik (juft) va antisimmetrik (toq) supermodlarni qo'llab-quvvatlaydigan ikkita bir modali to'liq tuzilishi sifatida qaraladi [2].

To'lqin aloqa koeffitsienti ifodasi  $k_c$ , ikki o'zakning o'zaro ta'sir kuchini miqdoriy jihatdan tavsiflaydi va ma'lum bir uzunlikdan o'tganda nurlolaning o'zaklaridan biriga kiritilgan yorug'lik ikkinchisiga qanday ulanishini ko'rsatadi.  $k_c$  nurlolaning tuzilishiga, yorug'lik o'tkazuvchi o'zaklarga, qobiqning nur sindirish ko'rsatkichlari farqiga va juft va toq supermodlarning tarqalish konstantalari farqiga proporsionaldir.

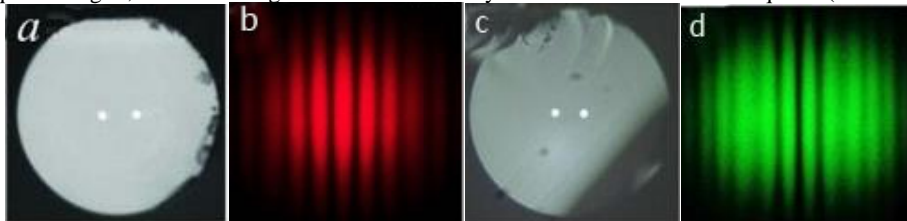
Tadqiqot uchun, ikki o'zakli nurlolada yorug'likning tarqalishini ikkita yorug'lik yo'naltiruvchi o'zaklari orasidagi davriy o'tkazilishining fizik xususiyatlarini o'rganish uchun yorug'lik to'lqinlarining ikkita namunasi tanlab olindi, ularning parametrlari 1-jadvalda keltirilgan.

**Jadval 1. Ikki o'zakli nurlolalarning to'lqin aloqa parametrlari**

Parameter nomi	Nurtola №1	Nurtola №2
Uzunlik, m	100	100
Qobiq diametri, mkm	125	125
O'zak diametri, mkm	6	8
O'zaklar orasidagi masofa, mkm	24	32
Shartli ajratilgan to'lqin uzunligi, nm	600	1200
Shartli ajratilgan to'lqin uzunligidagi o'zakning nur sindirish ko'rsatkichi	1,458	1,454
O'zak va qobiqning nur sindirish ko'rsatkichlari o'rtasidagi farq	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Yorug'likni yo'naltiruvchi o'zaklarda $\text{GeO}_2$ kontsentratsiyasi	2,3 %	3,1 %

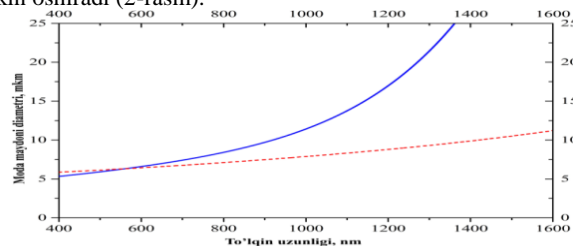
Nurlolalar "trubka ichidagi sterjen" usulida ishlab chiqarilgan [3,4] (eritilgan kremniy ( $\text{SiO}_2$ ) dan tayyorlangan shisha sterjenga simmetrik tarzda joylashtirilgan ikkita teshik burg'ulash va ularga  $\text{GeO}_2$  bilan qo'shilgan eritilgan kvarts sterjenlarini kiritish, keyin esa bunday kompozitsiyada kerakli diametrgacha nurlolani cho'zish.

1-rasmda mikroskop ostida oq yorug'lik bilan olingan №1 nurlolaning ko'ndalang kesimi tasvirining fotosurati (a), va nurlolaning qisqa 15 sm segmentidan o'tgandagi geliy-neon lazer nuridan foydalanilgandagi interferension manzarasi (b). Nurlolaning ko'ndalang kesimi tasviri uning geometrik parametrlarini juda aniq ko'rsatadi, №1 nurlolada bir modali, 0,63 nm to'lqin uzunligidagi kogerent yorug'likning tarqalishini interferension manzara sxemasi ko'rsatadi. Shunga o'xshash xususiyatlar to'lqin uzunligi 1,064 mkm bo'lgan neodim lazer nuri yordamida №2 nurlolada aniqlandi (1-rasm c, d).



**1-rasm. №1 (a, b) va №2 (c, d) nurlolasining chiqish qismidagi ko'ndalang kesimi geliy-neon/neodim lazer nuridan foydalanilgandagi interferension manzara fotosuratlari.**

Asosiy ( $\text{LP}_{01}$ ) modali samarali maydon diametri va yorug'lik o'tkazuvchi o'zak diametrlarining shartli ajratilgan to'lqin uzunligi 10% ga oshishi natijasida, №1 nurlolada yorug'lik nuqtasining diametri 6,6 mkmni №2 da esa - 8,8 mkm tashkil etdi. Xuddi shu modada yorug'likni qobiqda tarqalgandagi to'lqin uzunliklari №1 nurlolada 1000 nm va №2 da esa 1600 nm ya'ni ikki martaga ko'p. Qobiqda yorug'likning bunday tarqalishi va o'zak sohasiga yaqinlashishi tabiiy ravishda o'zaklar orasidagi nurlolali aloqa koeffitsiyentini keskin oshiradi (2-rasm).



**2-rasm. №1 (ko'k chiziq) va №2 (chiziqli qizil chiziq) nurlolaridagi moda maydonlari diametrlarining nurlanish to'lqin uzunligiga bog'liqligi.**

Aloqa koeffitsienti  $k_c$  to'liq aloqa parametrlariga va qo'shimcha ravishda yorug'lik to'liq uzunligi  $\lambda$  ga ham bog'liq bo'lganligi sababli, yorug'lik ikki o'zakli nurtoladan o'tganda va uning har bir o'zagidan chiqishida, nurtolaning to'liq aloqa xususiyatlariga qarab, belgilangan spektral xususiyatlarga ega yorug'likni olish mumkin. Bizning tajribalarimizda, nurtolaning kichik,  $\sim 1$  sm kesimida aloqa koeffitsiyenti  $k_c$  kuchli, effektivligi sezilarli darajada oshirilgan tarmoqlagich yasaldi.

Bunda, to'liq nurtolali strukturani amalga oshirish uchun tarmoqlovchi bir necha metr uzunlikdagi ikki o'zakli nurtolaning oxirida joylashtirildi. Nurtolaning boshlang'ich qismidagi lazer qo'yilganda u generator vazifasini bajaradi. Neodim lazeri ikkinchi garmonikasi  $\lambda_n = 0,532$  mkm (nurtola №1) yoki birinchi garmonikasi  $\lambda_n = 1,064$  mkm (nurtola №2) nurtolalardan o'tganda uning oxiridagi yasalgan yo'nalishli tarmoqlagichda oldindan berilgan ma'lum to'liq tanlaydigan spektral filtr vazifasini bajaradi [5,8,9]. To'liq nurtolali qurilmaning hosil qilgan yorug'lik kontinuumi strukturasi 3-rasmda ko'rsatilgan.

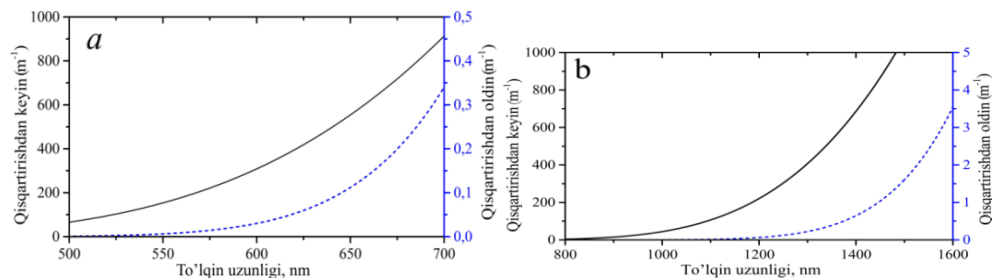


**3-rasm. Ikki o'zakli nurtola generator-konvertorining sxemasi. Bir necha metr uzunlikdagi ikki o'zakli nurtolaning oxirida yo'nalishli tarmoqlagich hosil bo'ladi.**

#### Ikki o'zakli nurtolada yorug'lik kontinuumini spektral filtrlash

Eritish va bo'ylama cho'zish natijasida nurtola diametrining sirt taranglik kuchlari ta'sirida torayishi yorug'lik o'tkazuvchi o'zaklar diametrining kamayishiga, ulardagi yorug'lik dastasi diametrining mos ravishda oshishiga va o'zaklarni o'zaro yaqinlashishiga olib keladi. Ushbu usul yordamida ko'rinadigan sohada yorug'lik kontinuumini spektral filtrlash natijasida №1 nurtolada yo'nalishli tarmoqlagich hosil bo'ldi. 4a-rasmda nurtolali aloqa koeffitsienti  $k_c$  ning spektral bog'liqliklari ko'rsatilgan, №1 ikki o'zakli nurtolaning diametrini yarmiga qisqartirishdan oldin (chiziq chiziq) va keyin (chiziq). Rasmdan ko'rinib turibdiki, №1 nurtolada to'liq aloqaning ulanishi juda zaif (kontinuumning butun spektridagi maksimal qiymat  $0,3$  m<sup>-1</sup> dan oshmaydi) va faqat  $\lambda > 550$  nm to'liq uzunligida sezilarli bo'ladi.

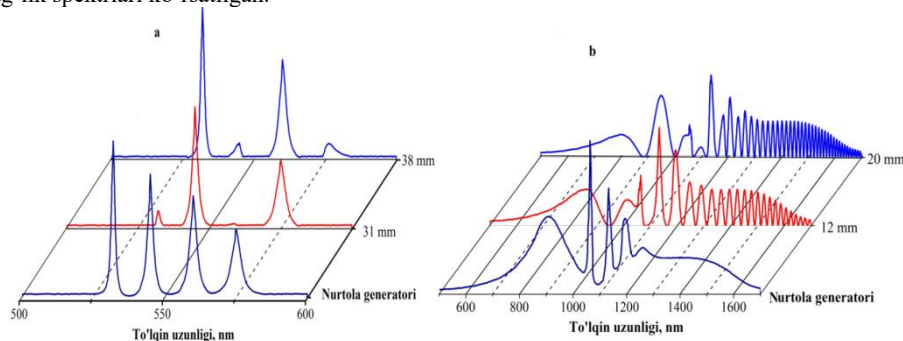
Ammo nurtolaning diametri ikki martaga kamayishi (qobiq ham, o'zaklar ham) va o'zaklar orasidagi masofaning  $\lambda$  ga eksponensial bog'liqligini ko'rsatadi. Ko'rinadigan spektr sohasidagi bir necha  $sm^{-1}$  dan oshgan qiymatlar o'zaklar orasida yorug'likning samarali o'zaro o'tkazilishi uchun  $\leq 1$  sm uzunlikdagi tarmoqlagich yetarli ekanligini ko'rsatadi.



**4-rasm. To'liq aloqa koeffitsienti  $k_c$  ning spektral bog'liqliklari, ikki o'zakli nurtola №1 (a) va №2 (b) diametrini yarmiga qisqartirishdan oldin (chiziq chiziq) va keyin (chiziq).**

Spektrning infraqizil sohasida ishlash uchun mo'ljallangan №2 nurtola to'liq uzunligi ikki marta katta bo'lgan №1 ga nisbatan o'zaklar orasidagi masofa 33% kattaroq. Bu holat №2 nurtoladagi o'zaklar orasida biroz kuchliroq to'liq aloqasiga olib keladi. 4b-rasmda  $k_c$  aloqa koeffitsientining spektral bog'liqliklari ko'rsatilgan, №2 nurtolada oldin (chiziq chiziq) va keyin (chiziq) diametri ikki martaga kamayadi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, bu nurtolaning toraymagan qismi, to'liq uzunligi 1,1 mkm dan kam bo'lsa,  $k_c$  amalda 0 ga teng. Ammo, uzunroq to'liq uzunliklarida masalan, 1,6 mikronda u keskin o'sib,  $\sim 3,5m^{-1}$  ga yetadi. Biroq, nurtola diametrining ikki martaga torayishi bilan  $k_c$  ortadi va spektral mintaqada  $1 > 1,1nm$   $100m^{-1}$  dan oshadi. Bunday tarmoqlagich to'liq uzunligi 1,1 mkm dan ortiq bo'lganda, yorug'lik 1 sm dan kamroq masofada bir o'zakdan ikkinchisiga to'liq tarmoqlanishini anglatadi [6,9].

Tajribalarda spektrning ko'rinadigan sohasida yorug'lik kontinuumini hosil qilish va uni ikki o'zakli nurtolada spektral filtrlash quyidagicha amalga oshirildi.  $\lambda_n = 0,532$  mkm va  $P_i = 38$  kWt bo'lgan lazer nuri 3m uzunlikdagi №1 nurtolaning o'zaklaridan biriga kiritilgan bo'lib, unda yorug'lik kontinuumi hosil bo'lishi 5a-rasmda ko'rsatilgan. Nurtola-generatorning diametrini yarmiga qisqartirish natijasida uning oxirida hosil bo'lgan tarmoqlagich orqali o'tayotgan yorug'likning ma'lum bir qismi boshqa o'zakga o'tadi (spektral filtrlash). 5a-rasmda ikki holatda, uzunligi  $L_c$ , 31 va 38 mm tarmoqlagich orqali uzatiladigan yorug'lik spektrlari ko'rsatilgan.



**5-rasm. Ikki o'zakli nurtoladan o'tayotgan keng polosali yorug'lik spektrlari.**

(a-nurtola №1 tarmoqlanganda  $\lambda_n = 0,532$  mkm, uzunligi 31 va 38 mm bo'lgan tarmoqlagichdan o'tishdan oldin va keyin, b-nurtola №2 tarmoqlanganda  $\lambda_n = 1,064$  mkm uzunligi 12 va 2 mm bo'lgan tarmoqlagichdan oldingi va keyin).

5b-rasmda 5 m uzunlikdagi nurtola №2  $\lambda_n = 1,064 \text{ mkm}$  va  $P_i = 30 \text{ kw}$  bo'lgan lazer nurlanishi natijasida olingan yorug'lik kontinuumining spektri ko'rsatilgan. Bunday kontinuumning spektri to'liq uzunligi 700 dan 1700 nm gacha bo'lgan infraqizil sohasining juda keng qismini qamrab oladi, shu jumladan optik yo'qotish (1,55 mkm) va dispersiyaning (1,3 mkm) minimal qiymatlarida bo'lgan eritilgan kvartslar nurtolarida kuzatiladi. Shunday qilib, bunday qurilma yordamida olingan yorug'lik kontinuumi optik aloqa va axborot uzatish tizimlarini sinovdan o'tkazishda foydalanish uchun katta istiqbolga ega bo'lishi mumkin. №1 nurtoladagidek tarmoqlagichning kichik uzunligida ham, yorug'lik kontinuumining kuchli spektral filtrlashiga erishish va yorug'likning berilgan qismini tanlash mumkin. [7,10].

5-rasmdan ko'rinib turibdiki, infraqizilga yaqin sohada dispersiya intervali 1,2-1,6 mkmda minimal yo'qotishlar bilan yorug'lik kontinuumini generatsiyalash va spektral filtrlash mumkin. Intensivlik va yorug'lik diapazonlari kengliklari nurtolaning o'zaklari orasidagi to'liqlik aloqaning kuchi bilan belgilanadi. Optik aloqa uchun amaliy ahamiyatga ega bo'lgan tor yorug'lik diapazonlarining bunday tartiblangan ketma-ketligi mavjudligi yuqori samarali, shu bilan birga, oddiy ko'p kanalli optik yorug'lik manbalarini, chastotali bo'linish multipleksatsiyasi bilan aloqa tizimlarini yaratish mumkinligini ko'rsatadi. Ma'lumki, optik aloqa tizimlarining o'ta yuqori tezligini taminlash uchun chastotali multiplekslash tufayli, bu kanalidagi yorug'lik manbasining spektral kengligi 10 nm dan kam bo'lishi kerak. Keling, spektrning ko'rinadigan va infraqizilga yaqin sohalari uchun mos ravishda №1 va №2 nurtolardagi tor yorug'lik diapazonlarini spektral filtrlash imkoniyatlarini ko'rib chiqaylik.

**Jadval 2. Ikki o'zakli nurtolada yorug'likni spektral filtrlash uchun diapazonlar orasidagi masofaning hisoblangan qiymatlari**

Nurtola	$L_c$	Yorug'lik chiziqlari orasidagi masofa						
		$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_2$	$\Delta\lambda_3$	$\Delta\lambda_4$	$\Delta\lambda_5$	$\Delta\lambda_6$	$\lambda_n$
№1	31 nm	22,7 nm	17,8 nm	14,9 nm	12,7 nm	11,3 nm	10 nm	–
№1	38 nm	24,4 nm	19,4 nm	15,5 nm	13,4 nm	12,1 nm	10 nm	–
№2	12 nm	75,6 nm	52,3 nm	40,8 nm	34,7 nm	27,2 nm	25 nm	0,8 nm
№2	20 nm	67,5 nm	44,9 nm	35,3 nm	28,6 nm	25,4 nm	21 nm	0,8 nm

**Xulosa.** Ushbu ishda biz bir modali ikki o'zakli nurtolaning oxirgi qismini eritish va cho'zish usullari bilan hosil qilingan yo'nalishli tarmoqlagichdan iborat nurtolali qurilmada spektrning ko'rinadigan infraqizil sohasida yorug'lik kontinuumining shakllanishini o'rgandik. To'liq konstruksiyasi "nurtola-generator" + "nurtolali tarmoqlagich" ko'rinadigan infraqizil sohalari 500-600/700-1700 nm ga mo'ljallangan nurtola uchun aloqa koeffitsiyenti va tarmoqlovchi uzunlik tanlashda to'liq uzunligi  $\lambda = 0,532/1,064 \text{ mkm}$  bo'lgan lazer nurlanishi ta'sirida amalga oshiriladi. Bu manbadan, pikosekundli va femtosekundli yorug'lik impulslarini hosil qilish imkoniyatini hisobga olgan holda, ultratezkor lazer spektroskopiyasining turli muammolarini hal qilishda foydalanish mumkin. Bunday qurilma yordamida olingan boshqariladigan spektrga ega bo'lgan keng polosali nurlanish optik aloqa va axborot uzatish tizimlarini sinovdan o'tkazishda qo'llash katta istiqbolga ega bo'lishi mumkin.

#### ADABIYOTLAR

1. Agrawal G. Applications of nonlinear fiber optics./USA: Academic press, 2010. – 528 p.
2. Neumann E. G. Single-mode fibers: fundamentals./Amsterdam: Springer, 2013. – 533 p.
3. Digonnet M. J. F., Shaw H. J. Analysis of a tunable single mode optical fiber coupler /IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1982.-№4. – p. 592-600
4. Pal B. Fabrication and modeling of fused biconical tapered fiber couplers/Fiber and integrated optics. – 2003.- №2. – p. 97-117.
5. Snyder A. W., Love J. Optical waveguide theory./Berlin: Springer, 2012.- 738 p.
6. Schuster K. et al. Material and technology trends in fiber optics/Advanced Optical Technologies. – 2014. - №. 4. – p. 447-468.
7. Zakhidov E.A. et. al. Transmission of a broadband light through a fiber optic loop: effect of nonlinear refractive index /Tur. J. of Physics. 2014. - №1,- p. 64-72.
8. Zakhidov E.A. et. al. Transmission of a broadband light through a fiber optic loop: effect of nonlinear refractive index /Tur. J. of Physics. 2014. - №1, – p.64-72.
9. Zakhidov E.A., Nematov Sh.K., Tajibaev I.I. All-fiber source of broadband light with modulated spectrum based on twin-core fiber /Journal of Lightwave Technology. 2016.- №13,- p.3126-3130
10. Chubert C. et al. Comparison of interferometric all-optical switches for demultiplexing applications in high-speed OTDM systems/Journal of Lightwave Technology. – 2002.- №4. – p. 618-624.



**Мохинур ЭЛБОЕВА,**

Базовый докторант Институт ионно-плазменных и лазерных технологий

E-mail: [elboevatoxinur1990@gmail.com](mailto:elboevatoxinur1990@gmail.com),

**Фарход АХМЕДЖАНОВ,**

Доцент институт ионно-плазменных и лазерных технологий, заведующий лабораторией – д.ф.-м.н.

Рецензент: проф. университет Инха в Ташкенте ф.-м.н.(PhD).Ф.Атамуратов

## ANISOTROPY OF ACOUSTIC AND ACOUSTOOPTICAL PROPERTIES OF LEAD MOLIBDATE CRYSTALS

Abstract

The anisotropy of the acoustic and acousto-optic properties of lead molybdate crystals has been studied by the Bragg light diffraction method with a change in the direction of the wave vector of acoustic waves. The geometries of light diffraction with the maximum value of the acousto-optic quality factor are determined. It is shown the possibility of control the efficiency of Bragg light diffraction by changing the direction of the wave vector of an acoustic wave.

**Key words:** Acoustic wave, polarization, acousto-optic quality factor, Bragg light diffraction, lead molybdate crystals, acoustic wave velocity.

## АНИЗОТРОПИЯ АКУСТИЧЕСКИХ И АКУСТООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА СВИНЦА

Аннотация

Исследована анизотропия акустических и акустооптических свойств кристаллов молибдата свинца методом Брэгговской дифракции света при изменении направления волнового вектора акустических волн. Определены геометрии дифракции света с максимальным значением коэффициента акустооптического качества. Показана возможность управления эффективностью Брэгговской дифракции света путем изменения направления волнового вектора акустической волны.

**Ключевые слова:** Акустическая волна, поляризация, коэффициент акустооптического качества, Брэгговская дифракция света, кристаллы молибдата свинца, скорость акустических волн.

## ҚЎРҒОШИН МОЛИБДАТ КРИСТАЛЛАРИДА АКУСТИК ВА АКУСТООПТИК ХОССАЛАРИНИНГ АНИЗОТРОПИЯСИ

Аннотация

Қўрғошин молибдат кристалларида акустик ва акустооптик хоссаларининг анизотропияси акустик тўлқинларнинг тўлқин вектори йўналишини ўзгартириш билан Брэгг ёруғлик дифракцияси усулида ўрганилган. Акустооптик сифат кўрсаткичининг максимал қиймати билан ёруғлик дифракциясининг геометриялари аниқланган. Акустик тўлқиннинг тўлқин векторининг йўналишини ўзгартириш орқали Брэгг ёруғлик дифракциясининг самарадорлигини назорат қилиш имконияти кўрсатилган.

**Калит сўзлар:** Акустик тўлқин, кутбланиш, акустооптик сифат кўрсаткичи, Брэгг дифракцияси, қўрғошин молибдат, акустик тўлқин тезлиги.

**Введение.** В данной работе изучены акустические и акустооптические свойства кристаллов  $PbMoO_4$ , которые широко используются в качестве рабочей среды в акустооптических приборах [1-4]. Нами была изучена зависимость акустооптической добротности  $M_2$  от направления распространения акустических волн в кристаллографической плоскости (001). Как известно, этот коэффициент был введен Диксоном в качестве характеристики, которая определяет интенсивность дифрагированного света в материале независимо от размеров пьезопреобразователя и мощности акустической волны [5]:

$$M_2 = \frac{n_1^3 n_2^3 p_{эфф}^2}{\rho V^3}, \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  - коэффициенты преломления падающего и дифрагированного света, соответственно,  $\rho$  - плотность кристалла,  $V$  - скорость акустической волны. Эффективная фотоупругая постоянная,  $p_{эфф}$  в выражении (1) является сверткой значений компонент тензора фотоупругости  $p_{ijkl}$ :

$$p_{эфф} = p_{ijkl} \alpha_i \beta_j \gamma_k \kappa_l, \quad (2)$$

где  $\alpha_i$ ,  $\beta_j$ ,  $\gamma_k$  и  $\kappa_l$  - направляющие косинусы, соответственно, поляризации дифрагированного и падающего света, поляризации и волнового вектора акустической волны.

Таким образом, коэффициент  $M_2$  зависит от геометрии дифракции света на звуке, в частности, от направления распространения акустической волны [6,7]. Используя зависимость коэффициента акустооптического качества кристалла от направления волнового вектора звука в кристалле можно получить возможность управления эффективностью Брэгговской дифракции света и выявить наиболее оптимальные геометрии дифракции для получения наибольшей интенсивности дифрагированного света [6,7]

**II. Образцы и методы исследования.** Образцы  $PbMoO_4$  были ориентированы вдоль кристаллографических осей [100] и [001]. Измерения проводились при комнатной температуре методом Брэгговской дифракции света на

акустических волнах с частотами 400–1200 МГц, которые возбуждались кварцевыми пьезопреобразователями X–среза [8]. Источником света служил гелий-неоновый лазер ( $\lambda_0=632.8$  нм). Направление поляризации падающего на образец света, относительно поляризации акустической волны определялось с помощью поляризационного анализатора.

Эффективные фотоупругие константы и компоненты тензора фотоупругости, определялись модифицированным методом Диксона-Коэна, когда пьезодатчики приклеиваются как на эталон, так и на исследуемый образец [8]. При возбуждении акустических волн со стороны эталона измерялись значения интенсивности света, дифрагированного в эталонном  $I_{13}$  и исследуемом образце  $I_{10}$ . Затем акустические волны возбуждались со стороны образца и измерялись интенсивности света в образце  $I_{20}$  и эталоне  $I_{23}$ .

Схема метода при возбуждении акустических волн со стороны эталонного образца приведена на рис. 1. На схеме применены следующие обозначения: 1–эталонный образец, 2 –исследуемый образец, 3–пьезодатчик,  $q$  – волновой вектор акустической волны,  $k_1$  и  $k_2$  – волновые вектора падающего и дифрагированного света, соответственно,  $I_0$ –интенсивность падающего света,  $\theta_B$  – внешний угол Брэгговской дифракции.

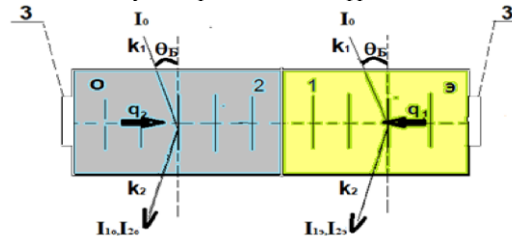


Рисунок 1. Схема определения фотоупругих констант методом Диксона.

Значение эффективной фотоупругой константы для каждой исследованной геометрии Брэгговской дифракции света определялось из соотношения [9]:

$$\left[ \frac{p_{эфф}^2 n^6}{\rho V^3} \frac{n^2}{(n+1)^4} \right]_n = \left[ \frac{p_{эфф}^2 n^6}{\rho V^3} \frac{n^2}{(n+1)^4} \right]_1 \left( \frac{I_{10} I_{23}}{I_{13} I_{20}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

Необходимые для расчета значения скорости акустических волн вдоль осей [100] и [001] определялись по углу Брэгговской дифракции света на этих волнах с точностью примерно 0.2% [9].

**Результаты и обсуждение.** На основе измеренных значений интенсивностей дифрагированного света для различных направлений поляризации света и акустической волны и соотношения (3) были определены значения эффективных фотоупругих констант  $p_{эфф}$  в кристаллах молибдата свинца. Затем с помощью соотношения (1) и экспериментальных значений скорости акустических волн и данных по плотности и показателям преломления из [10] были рассчитаны коэффициенты акустооптического качества  $M_2$ .

Полученные результаты для основных кристаллографических направлений в кристаллах молибдата свинца представлены в таблице 1. Векторы  $q$  и  $\gamma$  в таблице указывают, соответственно, направление распространения и поляризации акустических волн.

Таблица 1. Скорость акустических волн, эффективные фотоупругие константы и акустооптическая добротность в кристаллах  $PbMoO_4$ .

$q$	$\gamma$	$V, 10^3$ м/с	$p_{эфф}$	$M_2, 10^{-15} c^3/кг$
[100]	[100]	3.78	$p_{11}=0.240$	24.1
	[001]	2.46	$p_{44}=0.067$	6.82
[001]	[001]	4.01	$p_{33}=0.296$	30.7
	[100]	2.12	$p_{44}=0.067$	10.6
[010]	[010]	3.78	$p_{11}=0.240$	28.3
	[001]	2.46	$p_{44}=0.067$	6.82
[110]	[110]	4.23	$p_{11}+p_{66}=0.3$	25.1
	[001]	1.64	$p_{61}=0.013$	7.29

Для определения анизотропии коэффициента акустооптического качества в кристаллах, согласно формулам (1) и (2) необходимо в первую очередь найти компоненты вектора поляризации акустических волн, который в общем случае отклоняется от вектора волновой нормали. Для решения такой задачи можно использовать систему алгебраических уравнений Грина–Кристоффеля [5–7]:

$$[\Gamma_{ik} - \delta_{ik} \rho V^2] \gamma_k = 0, \tag{4}$$

где  $\Gamma_{ik}$  и  $\delta_{ik}$  – соответственно, компоненты тензора Грина–Кристоффеля и тензора Кронекера,  $V$  – скорость акустической волны,  $\gamma_k$  – компоненты вектора поляризации.

Компоненты тензора Грина–Кристоффеля, представляют собой свертку тензора упругих констант, по направляющим косинусам волновой нормали  $\kappa$ :

$$\Gamma_{ik} = c_{ijkl} \kappa_j \kappa_l, \tag{5}$$

В плоскости (001), ортогональной оси симметрии четвертого порядка, при угле между направлением распространения акустической волны и осью [100], равным  $\varphi$ , направляющие косинусы равны  $\kappa_1=\cos\varphi$ ,  $\kappa_2=\sin\varphi$ ,  $\kappa_3=0$ , и компоненты тензора Грина-Кристоффеля записываются в виде:

$$\begin{aligned} \Gamma_{11} &= c_{11}(\cos\varphi)^2 + c_{66}(\sin\varphi)^2 + 2c_{16}\cos\varphi\sin\varphi \\ \Gamma_{22} &= c_{66}(\cos\varphi)^2 + c_{11}(\sin\varphi)^2 - 2c_{16}\cos\varphi\sin\varphi \end{aligned}$$

$$\Gamma_{33}=c_{44}$$

(6)

$$\Gamma_{12}=\Gamma_{21}=c_{16}(\cos 2\varphi-\sin 2\varphi)+(c_{12}+c_{66})\cos \varphi \sin \varphi$$

$$\Gamma_{13}=\Gamma_{31}=\Gamma_{23}=\Gamma_{32}=0$$

Подстановкой в уравнения (5) значений компонент тензора Грина-Кристоффеля  $\Gamma_{ik}$  из соотношений (6) была определена зависимость фазовой скорости продольных акустических волн от направления волнового вектора в плоскости (001) кристалла,  $\text{PbMoO}_4$ . При расчете использовались следующие значения плотности, упругой и фотоупругой констант:  $\rho = 6.95 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ,  $c_{11} = 10.92 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $c_{12} = 6.83 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $c_{13} = 5.28 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $c_{16} = 1.36 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $c_{33} = 9.17 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $c_{44} = 2.67 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $c_{66} = 3.37 \cdot 10^{10} \text{ Н/м}^2$ ,  $p_{11} = 0.24$ ,  $p_{16} = 0.017$ ,  $p_{61} = 0.013$ ,  $p_{66} = 0.05$ . Дополнительные величины, необходимые для расчета, брались из [10].

На основе значений скорости продольных и поперечных волн и уравнений (6) и (8) были определены компоненты вектора поляризации и угол ориентации этого вектора относительно оси [100] в плоскости (001) из соотношения:

$$\psi = \arctg \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \arctg \left( \frac{\rho V^2 - \Gamma_{11}}{\Gamma_{12}} \right) \quad (7)$$

Эти результаты в виде отклонения вектора поляризации от волнового вектора приведены на рисунке 2. Максимальное отклонение вектора поляризации от волнового вектора звука оказывается равным 9.91 градуса. В то же время, для четырех направлений, при  $\varphi = 29^\circ, 74^\circ, 119^\circ$  и  $164^\circ$  направления этих векторов совпадают и вдоль них распространяется чистая волна.

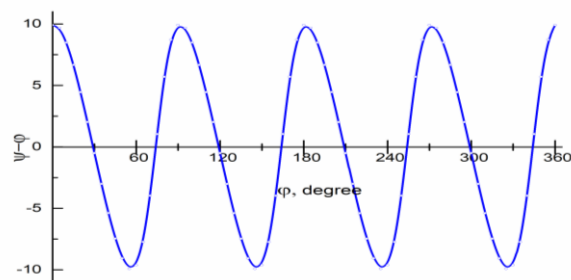


Рисунок 2. Отклонение направления поляризации продольных акустических волн от направления волнового вектора в плоскости (001) в  $\text{PbMoO}_4$ .

Результаты расчета  $p_{\text{эфф}}^2$  для дифракции света на продольных и поперечных акустических волнах показали, что максимальное значение  $p_{\text{эфф}}^2$  составило  $8,6 \cdot 10^{-2}$  при  $\varphi = 35$  градусов для продольных волн и  $0,37 \cdot 10^{-2}$  при  $\varphi = 82$  градуса для поперечных волн. Полученные значения эффективных фотоупругих констант использовались для расчета из выражения (1) зависимости коэффициента акустооптического качества от направления волнового вектора акустических волн в плоскости (001). Результаты расчета приведены на рисунках 3 и 4.

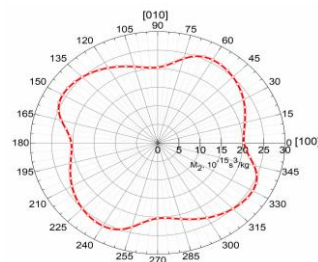


Рисунок.3 Зависимость коэффициента  $M_2$  в кристаллах  $\text{PbMoO}_4$  от направления волнового вектора квазипродольных акустических волн в плоскости (001)

Видно, что в плоскости (001) максимальное значение акустооптической добротности  $M_2 = 25,9 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$ , для продольных волн, распространяющихся под углом 60 или 150 градусов к оси [100]. В то же время максимальное значение акустооптической добротности для поперечных волн составляет  $6,72 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$  при их распространении под углом 85 или 175 градусов к оси [100].

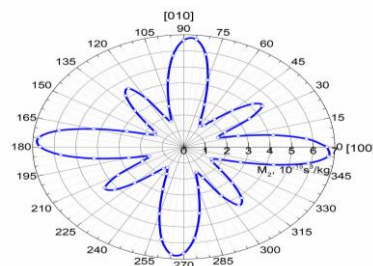


Рисунок.4 Зависимость коэффициента  $M_2$  в кристаллах  $\text{PbMoO}_4$  от направления волнового вектора квазипоперечных акустических волн в плоскости (001)

**Заклучение.** Впервые исследована анизотропия акустооптического взаимодействия в кристаллах  $\text{PbMoO}_4$  при изменении направления распространения акустических волн в плоскости (001). Показано, что для этих волн в плоскости (001) имеются 4 направления, являющиеся продольными нормальными, вдоль которых распространяются чистые продольные волны. Коэффициент акустооптического качества при дифракции света на этих чистых волнах равен  $25.1 \cdot 10^{-15} \text{ с}^3/\text{кг}$  и близок к максимальному значению коэффициента  $M_2$  для рассмотренных геометрий Брэгговской дифракции.

Следует отметить достаточно хорошее совпадение расчетных значений коэффициента акустооптического качества  $M_2$  с его экспериментальными значениями, имеющимися в литературе [11-13] для направлений [100] и [001]. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых приборов акустооптики и акустоэлектроники на кристаллах молибдата свинца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coquin G.A., Pinnow D.A., Warner A.W. "Physical properties of lead molybdate relevant to acoustooptic device applications" Appl. Phys. Vol. 42 (1971) pp.2162-2168
2. Дьелесан Э.Д., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. М.: Наука, 1982, с. 342.
3. Gabrielyan V.T., Kludzin V.V., Kulakov S.V., Razzhivin B.P. "Elastic and photoelastic properties of lead molybdate monocrystals", Solid State Phys. Vol.17 (1975) pp. 603-605.
4. Mytsyk B., Demyanyshyn N., Andrushchak A., Buryy O. "Photoelastic Properties of Trigonal Crystals". Crystals, 11, 1095, 2021.
5. Dixon R.W., Cohen M.G. A New Technique for Measuring Magnitudes of Photoelastic Tensors and its Application to Lithium Niobate. Appl. Phys. Letter, Vol. 8, 1966, pp. 205-207.
6. Erba, R. Dovesi. "Photoelasticity of crystals from theoretical simulations". Phys. Rev, Vol. B88, 2013, pp. 045121.
7. Нарасимхамурти С.Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. М.: Мир, 1984, с. 620.
8. Akhmedzhanov F.R., Kurbanov J.O., Boltabaev A.F. "Attenuation of Acoustic Waves in Single-domain and Polydomain  $\text{LiTaO}_3$  Crystals". Sensors & Transducers. Vol. 246, Issue 7, 2020, P. 43-47
9. Akhmedzhanov F.R. "Application of acoustical activity for measurement of acoustic wave frequency". Proceedings of Frequency Control Symposium, joint with the 22nd European Frequency & Time Forum. Besancon, France, pp. 613-615 2009.
10. Акустические кристаллы. Справочник, под ред. М.П. Шаскольской – М.: Наука, 1982, с. 632.
11. Антонов С.Н., Вайнер А.В., Проклов В.В., Резвов Ю.Г. "Брэгговская акустооптическая дифракция без перемодуляции при фазированном преобразователе" Журнал технической физики. Т. 80. Вып. 9. 2010, С. 104-109,
12. Антонов С.Н. "Акустооптический дефлектор — новый метод повышения эффективности и широкополосности". Журнал технической физики, Т. 86, Вып. 10, 2016, С. 155-158.
13. Petrov V.M., Shamray A.V. Microwave integrated optical modulators. Theory and practice". St. Petersburg: ITMO University, 2021.